

УДК 661.834 + 661.873 + 541.18.053

Синтез LiCoO_2 – катодного материала для литий-ионных аккумуляторов – с использованием механической активации

Н. В. КОСОВА¹, В. Ф. АНУФРИЕНКО², Т. В. ЛАРИНА³, Е. Т. ДЕВЯТКИНА¹¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: kosova@solid.nsk.su

²Институт катализа имени Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)³Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

(Поступила 23.01.2001; после доработки 14.03.2001)

Аннотация

Методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и электронной спектроскопии диффузного отражения исследованы фазовый состав и электронное состояние ионов кобальта в промежуточных и конечных продуктах, образующихся в ходе механической обработки смесей LiOH с $\text{Co}(\text{OH})_2$ и CoOON и последующего нагревания при 400–800 °С. Установлено наличие процессов восстановления в активированной смеси LiOH с CoOON и окисления – в смеси LiOH с $\text{Co}(\text{OH})_2$. Показано, что после нагревания активированных смесей при 400, 600 и 800 °С в течение 4 ч образуется высокотемпературная модификация LiCoO_2 с менее идеальными октаэдрами Co^{3+}O_6 , чем в случае LiCoO_2 , приготовленного керамическим путем. В низкотемпературных образцах отмечено присутствие небольших количеств ионов $[\text{Co}^{2+}]_{\text{ок}}$, а в высокотемпературных – $[\text{Co}^{2+}]_{\text{та}}$.

ВВЕДЕНИЕ

LiCoO_2 широко исследуется в качестве одного из перспективных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов [1]. Электрохимические свойства LiCoO_2 (удельные разрядные характеристики и эффективность циклирования) существенно зависят от способа приготовления и исходных реагентов.

В зависимости от условий синтеза получают одну из двух модификаций LiCoO_2 , отличающихся кристаллической структурой и удельной поверхностью: высокотемпературную (НТ) или низкотемпературную (ЛТ). НТ- LiCoO_2 обладает идеальной слоистой структурой $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (пространственная группа $R\bar{3}m$) с кислородной упаковкой АВСАВС [2]. Ионы кобальта и лития упорядочены в октаэдри-

ческих позициях разных (111) плоскостей. Удельная поверхность $S_{\text{уд}} \approx 1 \text{ м}^2/\text{г}$. ЛТ- LiCoO_2 имеет шпинелеподобную структуру (пространственная группа $Fd\bar{3}m$), в которой ~ 6 % ионов кобальта находятся в позициях лития [3]. $S_{\text{уд}}$ составляет 10–20 $\text{м}^2/\text{г}$. НТ- LiCoO_2 циклирует при 4 В, а ЛТ- LiCoO_2 – при 3.4 В. Считается, что НТ- LiCoO_2 имеет большую емкость по сравнению с ЛТ- LiCoO_2 и меньшее падение емкости в ходе циклирования [4].

Наблюдаемое падение емкости при циклировании НТ- LiCoO_2 связывают с фазовым изменением при деинтеркаляции, появлением двухфазных доменов и моноклинным искажением, происходящим при $x(\text{Li}) = 0.5$ и характеризующимся межслоевым упорядочением вакансий лития [5]. Это указывает на

то, что процессы интеркаляции/деинтеркаляции зависят от кристаллической и электронной структуры катодного материала, т.е. мобильность ионов лития определяется геометрией путей диффузии, а максимальное количество интеркалируемого лития является функцией числа ионных узлов, в которые он может быть внедрен, и электронных мест, способных принять соответствующие электроны. Таким образом, необходимо синтезировать LiCoO_2 с такой кристаллической и электронной структурой, которая могла бы обеспечить проведение процессов интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития без резкого нарушения структуры и дестабилизации зон проводимости, т.е. с более лабильной структурой. Это и привело исследователей к поиску методов создания структур с необычным упорядочением и валентным состоянием ионов кобальта, которые не могут быть получены традиционным керамическим методом. Большое значение для улучшения электрохимических характеристик катодного материала имеют также высокая дисперсность, которая способствует проведению процесса интеркаляции/деинтеркаляции в кинетическом режиме, и повышенная электропроводность (наличие делокализованных электронов), что исключает использование дополнительных электропроводящих добавок (углерода) в катодный материал.

Одним из методов, обладающих возможностью создания разупорядоченных структур в высокодисперсном состоянии, является механическая активация (МА). В [6] было показано, что LiCoO_2 образуется в результате 10-часового измельчения смеси Li_2O_2 с CoO в мельнице типа Spex. Отмечены загрязнение LiCoO_2 материалом мелющих тел в силу твердости используемых соединений и влияние газовой атмосферы на структуру продукта. В [7] установлено образование LiCoO_2 после продолжительного (40 ч) измельчения смеси $\text{LiOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$ в агатовой мельнице на воздухе. Процесс механохимического синтеза был осложнен частичным разложением LiCoO_2 с образованием Co_3O_4 . В [8] была сделана попытка получить разупорядоченный LiCoO_2 путем его механической обработки. Авторы также столкнулись с высокой неустойчивостью LiCoO_2 , что в результате привело к по-

лучению разупорядоченного, но неоднородного по фазовому составу LiCoO_2 . По мнению авторов [7, 8], именно фазовая неоднородность послужила причиной ухудшения электрохимических характеристик LiCoO_2 . При этом не было проанализировано изменение электронной структуры LiCoO_2 , в частности электронного состояния ионов кобальта.

В данной работе проведено исследование электронного состояния ионов кобальта в LiCoO_2 и промежуточных продуктах его механохимического синтеза с помощью метода электронной спектроскопии диффузного отражения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными реагентами для синтеза LiCoO_2 были выбраны LiOH , $\text{Co}(\text{OH})_2$ и CoOOH . Выбор исходных реагентов производился с учетом их кристаллической структуры и механических характеристик. Все используемые гидроксиды обладают слоистой структурой и невысокой твердостью, что должно обеспечить эффективность их послойного смешения в результате совместной МА и существенно снизить загрязнение материалами мелющих тел. Механохимическое взаимодействие между гидроксидами лития и кобальта является одним из примеров реакций мягкого механохимического синтеза [9].

LiOH получали из $\text{LiOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (квалификации х.ч.) путем нагревания при 350°C в течение 4 ч в муфельной печи. CoOOH был приготовлен окислением $\text{Co}(\text{OH})_2$ (UM, Бельгия) при 105°C в течение 45 ч в сушильном шкафу по методике, описанной в [10]. В работе использовали LiCoO_2 фирмы "Мерк".

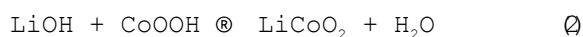
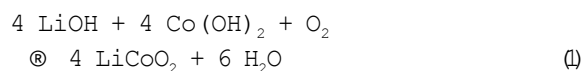
Механическую активацию проводили в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 с барабанами и шарами из стали (диаметр 8 мм, 660 об/мин). Мольное отношение Li/Co в исходных смесях соответствовало стехиометрии LiCoO_2 . Отношение массы материала к массе шаров составляло 1/40. Время МА варьировалось от 1 до 10 мин. Активированные порошкообразные образцы нагревали при 400 , 600 и 800°C в течение 4 ч на воздухе.

За структурными изменениями наблюдали с помощью рентгеновской дифракции и инфракрасной спектроскопии. Диффрактограммы

были получены на дифрактометре ДРОН-3.0 (CuK_α-излучение), ИК-спектры – на FTIR-спектрометре фирмы Bruker в диапазоне 200–4000 см⁻¹. Электронное состояние ионов кобальта изучали с помощью электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО). Спектры ЭСДО снимали на спектрофотометре фирмы Shimadzu в диапазоне 11 000–50 000 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие компонентов в исходных смесях должно осуществляться по уравнениям



согласно которым вторым продуктом реакции является вода. Основное различие между этими реакциями состоит в наличии или отсутствии окисления-восстановления. Так, при использовании Co(OH)₂ (степень окисления ионов кобальта равна 2) реакция является окислительно-восстановительной и может протекать только при участии свободного кислорода. Поскольку степень окисления ионов кобальта в CoOOH и в LiCoO₂ совпадает и равна 3, стадия окисления-восстановления в этом взаимодействии должна отсутствовать.

Структурные изменения в активированных смесях

На рис. 1 представлены дифрактограммы смесей LiOH+Co(OH)₂ и LiOH+CoOOH, активированных в течение 1 и 10 мин, в сравнении с исходными Co(OH)₂ и CoOOH. Наблюдаются рефлексы только соединений кобальта, причем интенсивность их уменьшается, а ширина увеличивается. (Отметим, что оба гидроксида кобальта имеют структуру, подобную структуре LiCoO₂ (пространственная группа R3[#]m для CoOOH [11] и R3[#]m1 для Co(OH)₂ [12]), что существенно затрудняет интерпретацию дифрактограмм.) В обеих смесях рефлексы исходного LiOH отсутствуют вследствие его аморфизации [13] и слабой отражающей способности атомов лития. На дифрак-

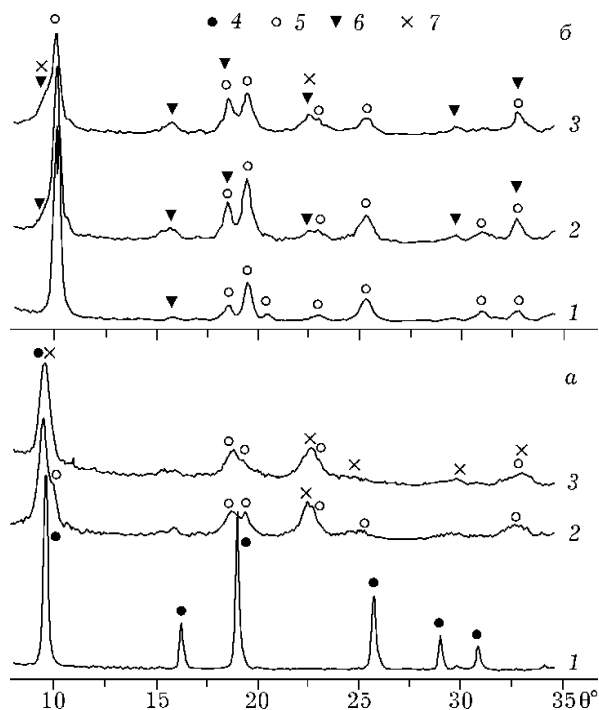


Рис. 1. Дифрактограммы смесей LiOH+Co(OH)₂ (а) и LiOH+CoOOH (б), активированных в течение 1 (2) и 10 мин (3), в сравнении с исходными Co(OH)₂ и CoOOH (1). Обозначения: 4 – Co(OH)₂, 5 – CoOOH, 6 – Co₃O₄, 7 – LiCoO₂.

тограммах активированных смесей с Co(OH)₂ появляются рефлексы CoOOH, свидетельствующие о частичном окислении Co(OH)₂ в процессе МА. Наличие Co₃O₄ однозначно установить не удалось. Интенсивный рефлекс с $q = 22.6^\circ$ может быть отнесен как к Co₃O₄, так и к LiCoO₂, однако в случае Co₃O₄ он должен быть мало интенсивным. На дифрактограммах смесей с CoOOH остаются интенсивные рефлексы CoOOH; в отличие от предыдущей смеси можно однозначно говорить о присутствии Co₃O₄. Рефлекс с $q = 22.6^\circ$, предположительно отнесенный к LiCoO₂, в данном случае является менее интенсивным.

На рис. 2 приведены ИК-спектры активированных смесей в сравнении с исходными Co(OH)₂ и CoOOH. В спектре смеси LiOH+Co(OH)₂ наблюдается резкое понижение интенсивности полос при 307 и 490 см⁻¹, соответствующих валентным колебаниям Co²⁺O₆, а также изолированных гидроксидных групп при 3630 и 3680 см⁻¹, присутствующих в исходных Co(OH)₂ и LiOH соответственно. Отмечено появление новых полос в области 500–700 см⁻¹, соответствующих валентным коле-

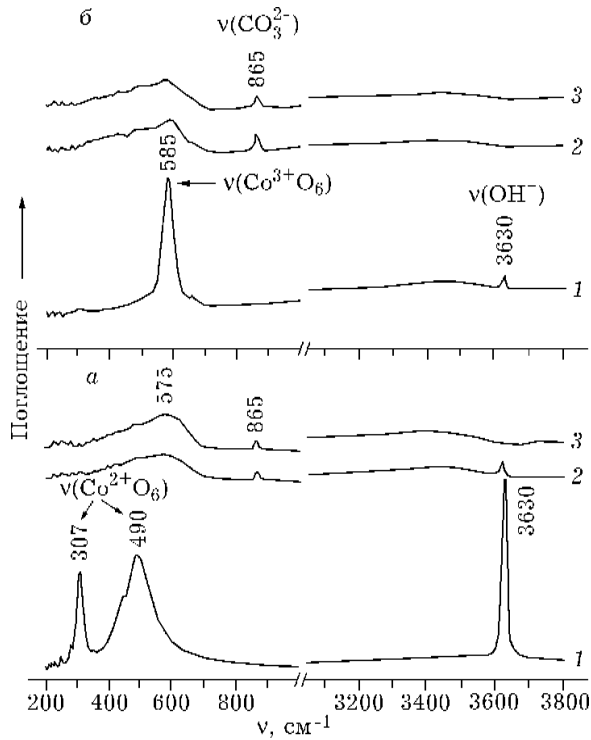


Рис. 2. ИК-спектры смесей $\text{LiOH}+\text{Co}(\text{OH})_2$ (а) и $\text{LiOH}+\text{CoOOH}$ (б), активированных в течение 1 (2) и 10 мин (3), в сравнении с исходными $\text{Co}(\text{OH})_2$ и CoOOH (1).

баниям связей Co^{3+}O_6 и, вероятно, указывающих на появление зародышей новой фазы – LiCoO_2 . Аналогичные полосы, взамен одиночной полосы при 585 см^{-1} в исходном CoOOH , появляются и в активированных смесях LiOH с CoOOH . Следует отметить полное исчезновение в данных образцах полос колебаний изолированных OH -групп исходных соединений. На всех спектрах наблюдается присутствие слабых полос, отвечающих колебаниям протонсодержащих группировок с сильными водородными связями ($3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$) и групп CO_3^{2-} (865 см^{-1}).

Нагревание активированных смесей при 400 , 600 и $800 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит, по данным РФА, к завершению химического взаимодействия и образованию продукта – LiCoO_2 (рис. 3, кривые 1–3). С повышением температуры ширина рефлексов уменьшается, а интенсивность увеличивается, что свидетельствует о протекании процесса кристаллизации и роста частиц продукта. Наличие расщепления рефлексов 006 и 012, 018 и 110, а также соотношение параметров решетки $c/a = 4.99$, указывают на образование НТ-модификации

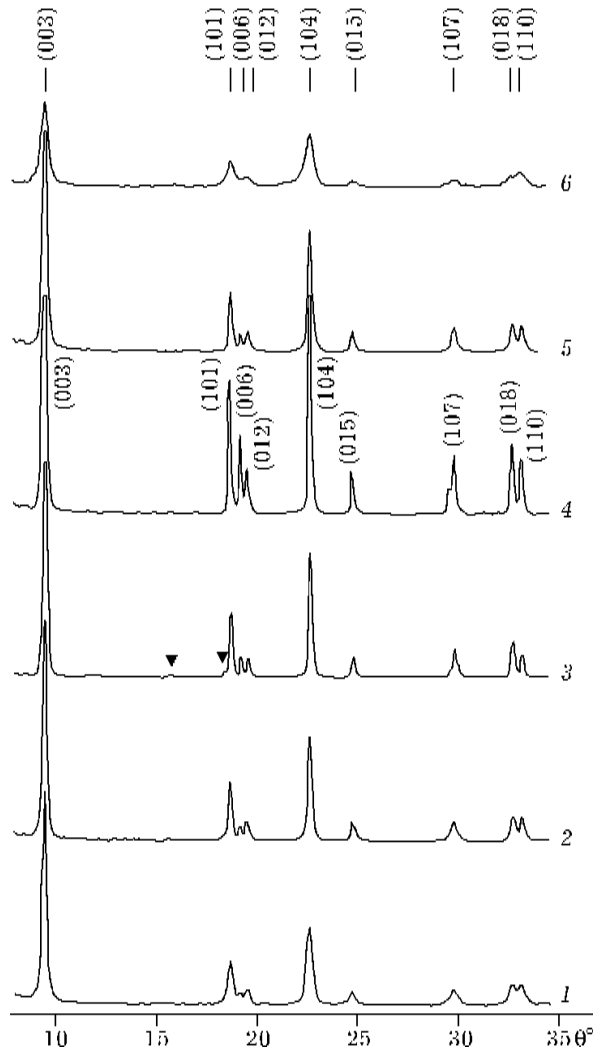


Рис. 3. Дифрактограммы образцов LiCoO_2 , полученных путем отжига активированной в течение 10 мин смеси $\text{LiOH}+\text{CoOOH}$ при 400 (1), 600 (2) и $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (3), и коммерческого LiCoO_2 до (4) и после активации в течение 1 (5) и 10 мин (6); # – Co_3O_4 .

LiCoO_2 (для ЛТ- LiCoO_2 расщепление данных рефлексов отсутствует в результате снятия гексагонального искажения, а $c/a = 4.90$ [3]). На дифрактограммах образцов, отожженных при $800 \text{ }^\circ\text{C}$, присутствуют едва заметные рефлексы Co_3O_4 .

ИК-спектры отожженных образцов в сравнении с коммерческим LiCoO_2 приведены на рис. 4. В соответствии с теоретико-групповым анализом, число активных колебаний в ИК-спектре LiMeO_2 (Me – переходный металл I ряда) равно 4 [14]. В спектре LiCoO_2 полосы колебаний LiO_6 и CoO_6 в соответствующих слоях проявляются раздельно: полосы колебаний CoO_6 лежат в области $400\text{--}700 \text{ см}^{-1}$, а

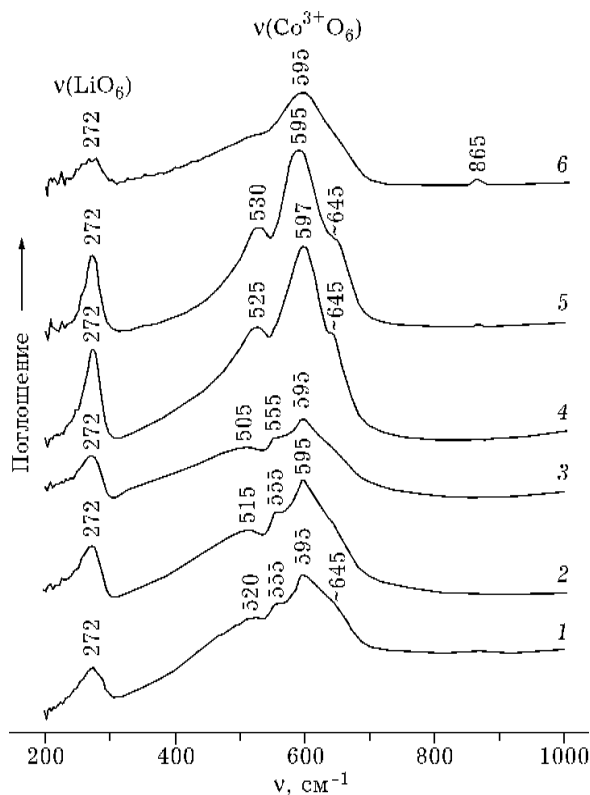


Рис. 4. ИК-спектры образцов LiCoO_2 , полученных путем отжига активированной в течение 10 мин смеси $\text{LiOH} + \text{CoOH}$ при 400 (1), 600 (2) и 800 °С (3), и коммерческого LiCoO_2 до (4) и после активации в течение 1 (5) и 10 мин (6).

LiO_6 – в области 200–400 cm^{-1} [15]. В спектре коммерческого LiCoO_2 наблюдаются три интенсивные полосы при 645, 597 и 525 cm^{-1} (CoO_6) и полоса при 272 cm^{-1} (LiO_6). В спектрах синтезированных образцов присутствуют все те же полосы, что и в коммерческом LiCoO_2 , однако интенсивность их существенно ниже. Появляется дополнительная полоса при 555 cm^{-1} , которую трудно выделить в спектре исходного LiCoO_2 .

Аналогично результатам [7, 8], МА коммерческого LiCoO_2 привела к существенным нарушениям его структуры. Рефлексы на дифрактограммах LiCoO_2 , подвергнутого МА, уширяются и становятся менее интенсивными (см. рис. 3, кривые 5, 6). Расщепление рефлексов 006 и 012, 018 и 110 менее заметно, что, возможно, связано с частичным превращением НТ- в ЛТ- LiCoO_2 [3].

На ИК-спектрах активированного LiCoO_2 наблюдаются ослабление интенсивности поглощения и уширение полос, соответствующих колебаниям CoO_6 и LiO_6 (см. рис. 4, кри-

вые 5, 6). Уширение полос можно интерпретировать как усиление искажения октаэдров [15]. Следует также отметить появление слабых полос колебаний групп CO_3^{2-} (865 cm^{-1}), практически отсутствующих как в коммерческом LiCoO_2 , так и в активированных смесях после их нагрева, что вызвано, вероятно, поглощением CO_2 из воздуха свежей поверхностью LiCoO_2 , появившейся в результате его диспергирования, с образованием карбоната.

Электронное состояние ионов кобальта в исходных, промежуточных и конечных соединениях

Интерпретация ЭСДО исследуемых соединений была проведена на основе анализа особенностей полос поглощения ионов Co^{2+} и Co^{3+} в различных кислородных кристаллических полях [16].

Ионы Co^{2+} в октаэдрическом кристаллическом поле $[\text{Co}^{2+}]_{\text{ок}}$. Основным термом свободного иона Co^{2+} (электронная конфигурация d^7) является 4F , а 4P – первый возбужденный терм. Согласно диаграммам Танабе-Сугано [16], для кислородных октаэдрических комплексов ионов Co^{2+} в высокоспиновом состоянии возможны три перехода с основного уровня ${}^4T_{1g}$: ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}(n_1)$, ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}(n_2)$, ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)(n_3)$. Энергия перехода n_1 , как правило, мала (менее 10 000 cm^{-1}). Переход n_2 является формально двухэлектронным и имеет малую вероятность, а следовательно, и малую экстинкцию (интенсивность). Таким образом, для данного случая наиболее вероятен переход n_3 , для которого могут проявляться мультиплетная структура или уширение спектра за счет примешивания возбужденных состояний. Анализ литературных данных показал, что для ионов Co^{2+} , стабилизированных в идеальной кислородной октаэдрической координации, например в твердофазном $\text{Co}_3\text{Si}_4(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [17], наблюдаемый переход n_3 лежит в области 19 000–20 000 cm^{-1} и является хорошим индикатором для этих ионов. Известно, что интенсивность перехода мала для идеальных структур, однако искажение структуры (присутствие структурных дефектов) и магнитное обменное взаимодействие между катионами приводят к увеличению его интенсивности [16].

Ионы Co^{2+} в тетраэдрическом кристаллическом поле $[\text{Co}^{2+}]_{\text{тд}}$. Для высокоспиновых ионов Co^{2+} в тетраэдрической координации возможны также три перехода с основного уровня ${}^4A_{2g}$: ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (n_1), ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ (n_2), ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ (n_3). При этом для кислородных лигандов переходы n_1 и n_2 лежат в низкочастотной области (ниже $10\,000\text{ см}^{-1}$). Хорошим примером ионов Co^{2+} в тетраэдрическом кислородном окружении является CoCr_2O_4 . Для твердофазного CoCr_2O_4 наблюдается переход n_3 в области $15\,000\text{--}17\,000\text{ см}^{-1}$ [17]. Известно [16], что для ионов Co^{2+} в тетраэдрической координации экстинкция всех переходов существенно выше, чем для ионов Co^{2+} в октаэдрической координации. Это позволяет легко обнаружить данное состояние ионов кобальта на фоне ионов $[\text{Co}^{2+}]_{\text{он}}$ даже в небольшом количестве.

Ионы Co^{3+} в октаэдрическом кристаллическом поле $[\text{Co}^{3+}]_{\text{он}}$. Для свободного иона Co^{3+} (электронная конфигурация d^6) основным термом является 5D . Хорошо известно [18], что для кислородных лигандов, как правило, реализуется низкоспиновое состояние Co^{3+} с низшим ${}^1A_{1g}$ состоянием. В этом случае для кислородных лигандов наблюдаются переходы ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (n_1), ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ (n_2), ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ (n_3) и ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ (n_4). Для низкоспиновых ионов Co^{3+} в октаэдрической координации характерны два перехода с энергиями $16\,000\text{--}17\,000\text{ см}^{-1}$ (n_3) и $22\,000\text{--}24\,000\text{ см}^{-1}$ (n_4). Для данных ионов возможны также переходы с основного состояния на возбужденные в ультрафиолетовой области ($25\,000\text{--}35\,000\text{ см}^{-1}$).

Экспериментальные спектры исходных CoOON , $\text{Co}(\text{OH})_2$ и LiCoO_2 . В спектре $\text{Co}(\text{OH})_2$ (пространственная группа $R\bar{3}m$, высокоспиновые ионы Co^{2+} в Oh-позициях [12]) при $19\,000\text{--}20\,000\text{ см}^{-1}$ наблюдается переход n_3 (${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$) (рис. 5, а, кривая 1). Кроме того, в ультрафиолетовой области (выше $32\,000\text{ см}^{-1}$) наблюдается сильная полоса, связанная, по нашему мнению, с переносом заряда лиганд-металл. Вид наблюдаемого спектра указывает на высокую степень однородности октаэдрического окружения ионов $[\text{Co}^{2+}]_{\text{он}}$ в образце, что приводит к низкой интенсивности спектра.

Большинство ионов кобальта в CoOON (пространственная группа $R\bar{3}m$, ионы Co^{3+} в

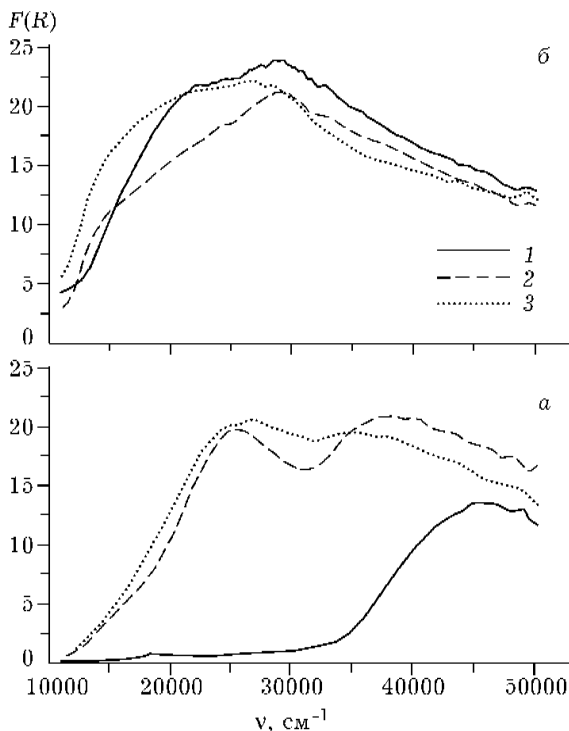


Рис. 5. ЭСДО смесей $\text{LiOH}+\text{CoOON}$ (а) и $\text{LiOH}+\text{Co}(\text{OH})_2$ (б), активированных в течение 1 (2) и 10 мин (3), в сравнении с исходными $\text{Co}(\text{OH})_2$ и CoOON (1).

Oh-позициях [11]) находится в низкоспиновом Co^{3+} состоянии с кислородными октаэдрами двух типов, характеризуемых частотами $27\,000$ и $22\,000\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 5, б, кривая 1). Первая, более высокая частота соответствует более идеальному октаэдру, вторая – менее идеальному, в состав которого, скорее всего, входят OH-группы. Маловероятно, что полоса при $22\,000\text{ см}^{-1}$ соответствует ионам $[\text{Co}^{2+}]_{\text{он}}$. Можно предположить наличие следов ионов $[\text{Co}^{2+}]_{\text{тд}}$ ($15\,000\text{ см}^{-1}$), связанных, вероятно, с небольшой примесью Co_3O_4 .

Спектр коммерческого LiCoO_2 (пространственная группа $R\bar{3}m$, ионы Co^{3+} в Oh-позициях [2]) имеет относительно низкую интенсивность, как и в случае $\text{Co}(\text{OH})_2$ (рис. 6, кривая 1). Поглощение наблюдается как в низкочастотной ($18\,000\text{--}19\,000$ и $15\,000\text{ см}^{-1}$), так и в ультрафиолетовой ($30\,000\text{--}35\,000\text{ см}^{-1}$) областях. Первая полоса при $18\,000\text{--}19\,000\text{ см}^{-1}$ обусловлена переходом n_3 (${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$) ионов $[\text{Co}^{2+}]_{\text{он}}$. Полоса поглощения при $15\,000\text{ см}^{-1}$ относится к переходу n_3 (${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$) ионов $[\text{Co}^{2+}]_{\text{тд}}$, которые присутствуют в образце в виде примесей. Последняя полоса относится к ионам $[\text{Co}^{3+}]_{\text{он}}$ в практически идеальном октаэдре.

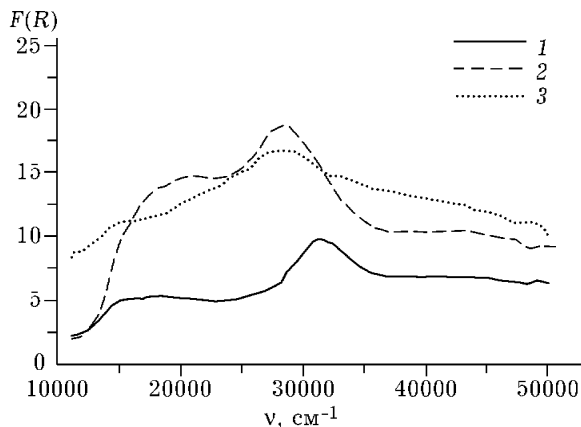


Рис. 6. ЭСДО коммерческого LiCoO_2 до (1) и после активации в течение 1 (2) и 10 мин (3).

Ионы кобальта в активированных образцах. На спектрах ЭСДО активированных смесей $\text{LiOH}+\text{Co}(\text{OH})_2$ наблюдается повышение общего фона поглощения в области выше $15\,000\text{ см}^{-1}$ по сравнению с исходным $\text{Co}(\text{OH})_2$ за счет процессов частичного окисления ионов Co^{2+} до Co^{3+} с образованием систем $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Co}^{3+}$ с подвижными (делокализованными) электронами (см. рис. 5, а, кривые 2, 3). Новая полоса при $25\,000\text{ см}^{-1}$ соответствует ионам $[\text{Co}^{3+}]_{\text{oh}}$. Отметим практически полное отсутствие поглощения в области $15\,000\text{ см}^{-1}$, указывающее на отсутствие в данных смесях ионов $[\text{Co}^{2+}]_{\text{td}}$, т.е. отсутствие Co_3O_4 (Co_3O_4 имеет структуру шпинели).

В спектрах активированных смесей $\text{LiOH}+\text{CoOOH}$ наиболее интенсивной является полоса при $27\,000-28\,000\text{ см}^{-1}$, относящаяся к низкоспиновым ионам $[\text{Co}^{3+}]_{\text{oh}}$ (см. рис. 5, б, кривые 2, 3). Следует отметить ослабление другой полосы при $22\,000\text{ см}^{-1}$, присутствующей в спектре исходного CoOOH и характерной для ионов Co^{3+} , находящихся в более искаженных октаэдрах (в состав которых входят OH -группы). Это указывает на превращение OH -групп в оксидные группы в результате процессов дегидратации или дегидроксилирования при МА и согласуется с данными ИК-спектров (см. рис. 2). Интенсивность полосы, соответствующей высокоспиновым ионам $[\text{Co}^{2+}]_{\text{td}}$ ($15\,000\text{ см}^{-1}$), увеличивается, что вызвано увеличением количества Co_3O_4 в образцах (см. данные РФА на рис. 1).

Таким образом, данные ЭСДО позволили получить информацию об изменении электронного состояния ионов кобальта при меха-

нохимическом синтезе LiCoO_2 и на основании этого сделать однозначный вывод о фазовом составе промежуточных продуктов. В частности, становится очевидным, что в активированных смесях с CoOOH происходит частичное восстановление ионов Co^{3+} с образованием Co_3O_4 , в то время как в смесях с $\text{Co}(\text{OH})_2$, напротив, идет процесс окисления Co^{2+} до Co^{3+} , при этом Co_3O_4 в составе промежуточных продуктов отсутствует.

После нагревания активированных смесей при различных температурах спектры заметно меняются: появляются более четкие полосы поглощения ионов кобальта с локализованными электронами в отличие от систем $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Co}^{3+}$, в которых возможна делокализация электронов. В спектрах образцов, полученных нагреванием активированной 10 мин смеси $\text{LiOH}+\text{CoOOH}$ при 400 и $600\text{ }^\circ\text{C}$, присутствуют полосы поглощения при $28\,000$, $18\,000-22\,000$ и $15\,000-17\,000\text{ см}^{-1}$ (рис. 7), свидетельствующие о наличии ионов $[\text{Co}^{3+}]_{\text{oh}}$, $[\text{Co}^{2+}]_{\text{oh}}$ и $[\text{Co}^{2+}]_{\text{td}}$ соответственно. После нагревания при $800\text{ }^\circ\text{C}$ полоса поглощения при $18\,000-22\,000\text{ см}^{-1}$, соответствующая ионам $[\text{Co}^{2+}]_{\text{oh}}$, практически исчезает, однако полоса при $15\,000-17\,000\text{ см}^{-1}$, относящаяся к ионам $[\text{Co}^{2+}]_{\text{td}}$ и указывающая на примесь Co_3O_4 , становится более интенсивной. Следует отметить, что даже после нагревания активированных смесей полоса поглощения, соответствующая ионам $[\text{Co}^{3+}]_{\text{oh}}$, находится в более низкочастотной области по сравнению с коммерческим LiCoO_2 (см. рис. 6, кривая 1) и указывает на образование менее идеальных октаэдров

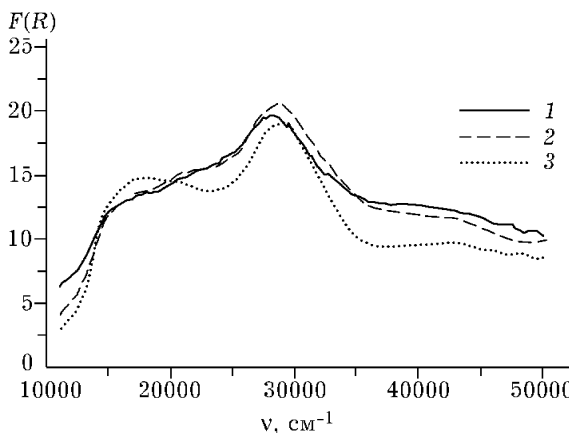


Рис. 7. ЭСДО образцов LiCoO_2 , полученных путем отжига активированной в течение 10 мин смеси $\text{LiOH}+\text{CoOOH}$ при 400 (1), 600 (2) и $800\text{ }^\circ\text{C}$ (3).

Co^{3+}O_6 . Образцы, приготовленные с предварительной МА, отличаются также более высоким фоном поглощения, что связано с появлением либо полосы межвалентных переносов $\text{Co}^{2+}-\text{O}-\text{Co}^{3+}$, либо электронного газа за счет делокализованных электронов. Природа фона поглощения до конца не ясна. Интересно, что, по данным РФА, образцы не имеют столь существенных различий.

МА коммерческого LiCoO_2 приводит к смещению полосы поглощения от 32 000 до 28 000 cm^{-1} и появлению новых полос при 18 000–22 000 (1 мин МА) и 15 000 cm^{-1} (10 мин МА), что вызвано восстановлением существенной части ионов Co^{3+} до Co^{2+} (см. рис. 6, кривые 2, 3). При этом после 1 мин МА ионы Co^{2+} занимают октаэдрические позиции, а после 10 мин – тетраэдрические, т.е. входят в состав Co_3O_4 , что указывает на процесс распада LiCoO_2 .

Следует обратить особое внимание на изменение интенсивности поглощения образцов LiCoO_2 с увеличением времени МА по сравнению с исходным LiCoO_2 . Так, в спектре образца, активированного 1 мин, возрастает интенсивность полос поглощения ионов кобальта с локализованными электронами, что является следствием усиления процесса локализации электронов в системе. После 10 мин МА наблюдается возрастание общего фона поглощения в области 10 000–50 000 cm^{-1} с одновременным сглаживанием отдельных полос поглощения ионов, что, вероятно, вызвано обратным процессом, т.е. образованием делокализованных электронов, результатом чего должно явиться повышение проводимости системы.

Таким образом, в результате неустойчивости LiCoO_2 к механохимической обработке процесс его механохимического синтеза в указанных смесях сопровождается распадом с одновременным восстановлением части ионов кобальта. Процесс распада, по-видимому, усиливается в присутствии воды, выделяющейся в результате взаимодействия гидроксидов по реакциям (1) и (2) или их дегидратации/дегидроксилирования. Аналогичное явление одновременного протекания прямой и обратной реакции наблюдалось нами при исследовании механохимического синтеза $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ [19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе показано, что в результате кратковременной механической активации стехиометрической смеси гидроксида лития с гидроксидом или оксигидроксидом кобальта в энергонапряженных механических активаторах с последующим непродолжительным нагревом образуется однородный LiCoO_2 с параметрами кристаллической решетки, характерными для НТ- LiCoO_2 . Однако, по данным ЭСДО, он отличается иным электронным состоянием ионов кобальта. Сделан вывод о том, что электронная спектроскопия диффузного отражения является высокочувствительным методом исследования электронной структуры этого соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman and J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, 15 (1980) 783.
- 2 H.J. Orman and P.J. Wiseman, *Acta Crystallogr.*, C 40 (1984) 12.
- 3 R.J. Gummow, D.C. Liles, M.M. Thackeray and W.I.F. David, *Mater. Res. Bull.*, 28 (1993) 1177.
- 4 B. Garcia, J. Farcy, J.P. Pereira-Ramos and N. Baffier, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 1179.
- 5 J.N. Reimers and J.R. Dahn, *Ibid.*, 139 (1992) 2091.
- 6 Y.-W. You, H.-Y. Lee, S.-W. Jang et al., *J. Mat. Sci. Lett.*, 17 (1998) 931.
- 7 J.M. Fernandez-Rodriguez, J. Morales and J.L. Tirado, *Reactivity of Solids*, 4 (1987) 163.
- 8 M.N. Obrovac, O. Mao and J.R. Dahn, *Solid State Ionics*, 112 (1998) 9.
- 9 E.G. Avvakumov and N.V. Kosova, *Chem. Rev.*, Harwood Acad. Publ., Netherlands, 1998, Vol. 23, Pt. 2, p. 285.
- 10 И.В. Пятницкий, Аналитическая химия кобальта, Наука, Москва, 1965.
- 11 W. Feitknecht, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5 (1949) 31.
- 12 Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr., 1978, Vol. 25, p. 1529.
- 13 N.V. Kosova, I.P. Asanov, E.T. Devyatkina and E.G. Avvakumov, *J. Solid State Chem.*, 146 (1999) 184.
- 14 R.K. Moore and W.B. White, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 53 (1970) 679.
- 15 C. Julien, in *Materials for Lithium-Ion Batteries*, NATO Sci. Ser. 3. High Technologies, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht etc., 2000, Vol. 85, p. 309.
- 16 Э. Ливер, Электронная спектроскопия неорганических соединений, Мир, Москва, 1987.
- 17 A.A. Khassin, T.M. Yurieva, G.N. Kustova et al., *Mat. Res. Innovation*, 4 (2001) 251.
- 18 J.S. Griffith, *The Theory of Transition-Metal Ions*, Cambridge University Press, Cambridge, 1961.
- 19 Н.В. Косова, Е.Т. Девяткина, Е.Г. Аввакумов и др., *Неорган. материалы*, 34 (1998) 478.