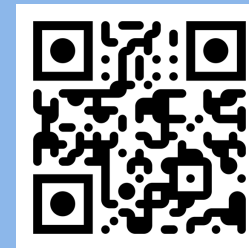
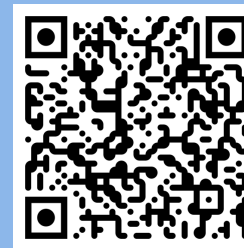


Skoltech

Energy

Center for
Energy Science
and Technology

к.х.н., н.с., Дихтяр Юрий
y.dikhtyar@skoltech.ru



Синтез электродных материалов
IX международная школа-конференция
молодых ученых 2024

Высокотемпературное литирование слоистых гидроксидов переходных металлов

План

1 Введение

2 Выбор между поли- и монокристаллическим материалом

3 Смешение прекурсора и источника лития, температурный режим

4 Механизм литирования NiO, выбор атмосферы

5 Кристаллохимические особенности, химия дефектов

6 Влияние добавок во время литирования

7 Постобработка

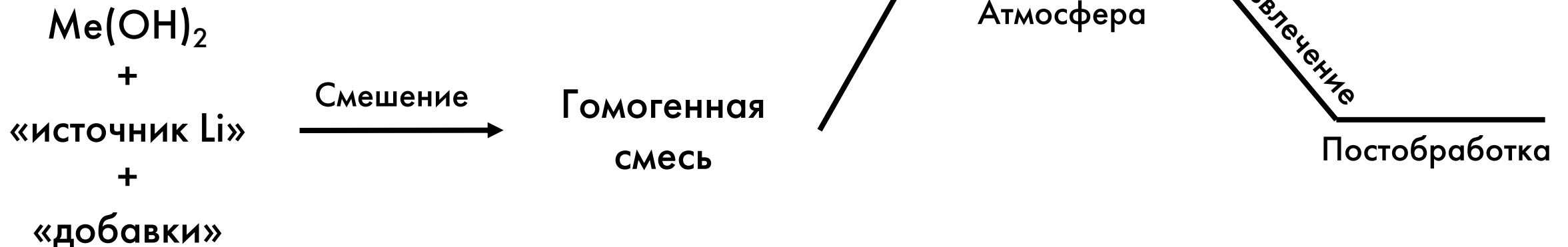
8 Заключение

1 Введение: общие схемы

Общая схема реакции



Общая схема процесса

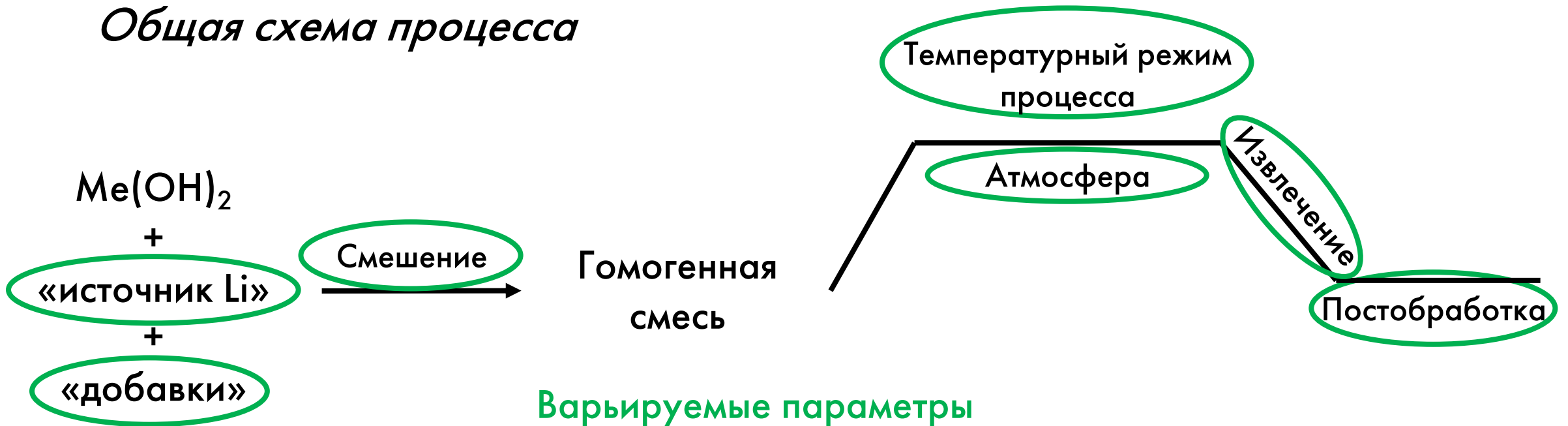


1 Введение: общие схемы

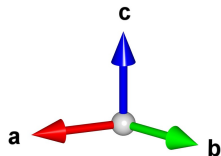
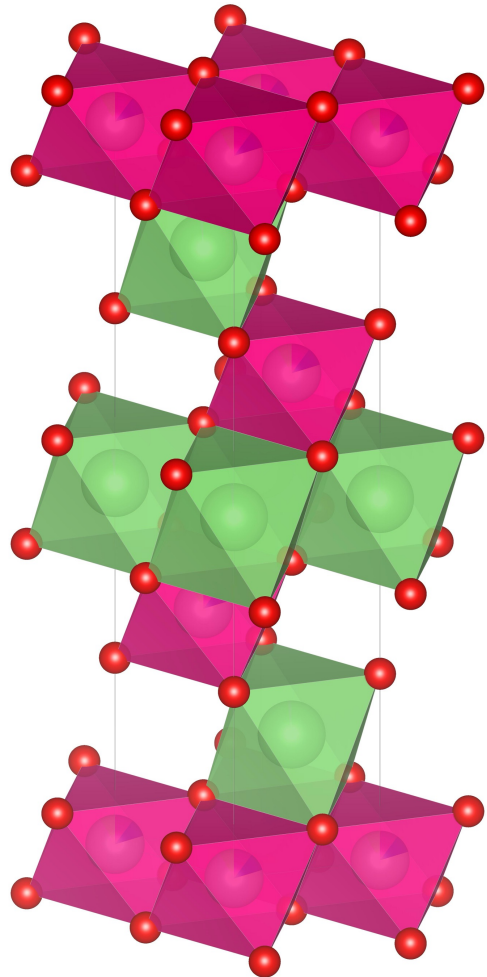
Общая схема реакции



Общая схема процесса



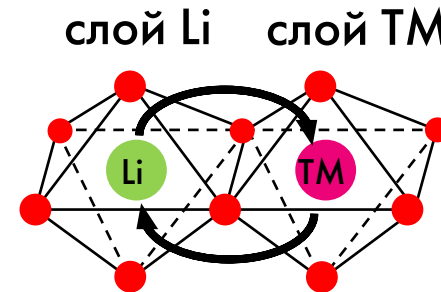
1 Введение: дефекты кристаллической структуры



ПГ $R\bar{3}m$ ($a = b = \sim 2.89\text{\AA}$ $c = \sim 14.20\text{\AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$, $Z = 3$)

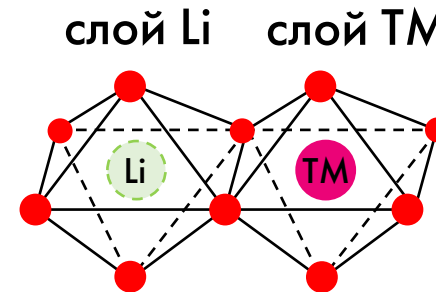
O^{2-} организованы в КПУ

Li^+ и TM^{3+} занимают октаэдрические позиции

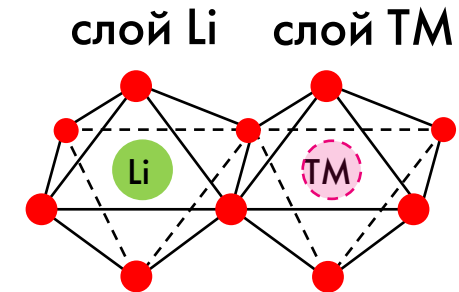


Антиструктурные
дефекты

2-3% – полезно

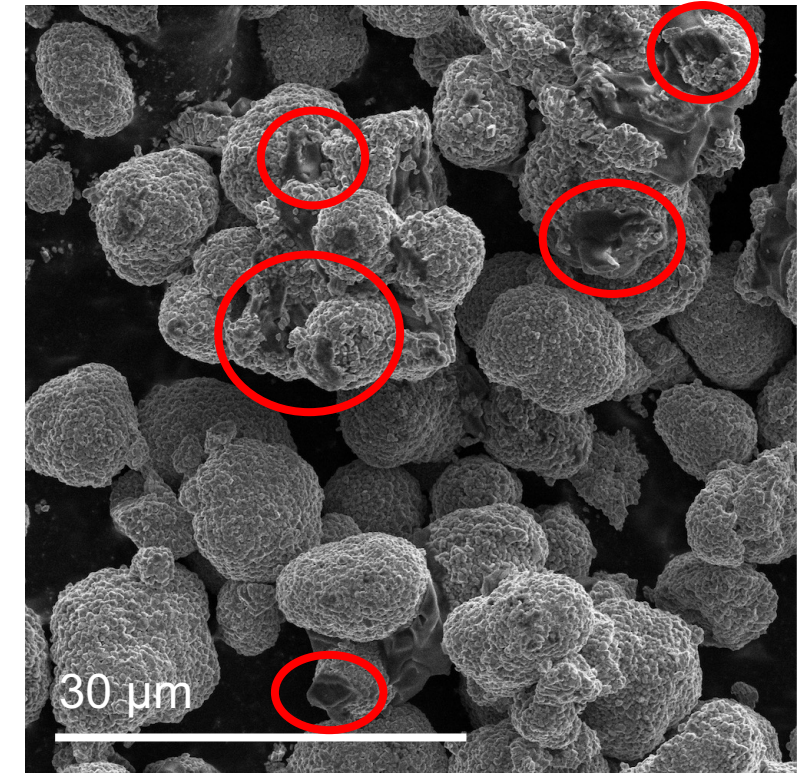
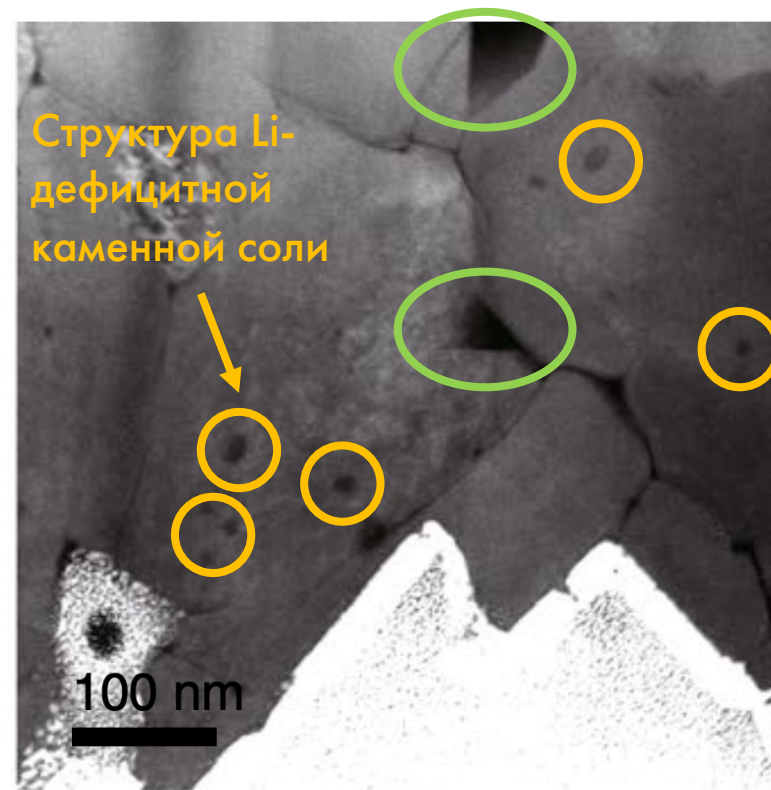
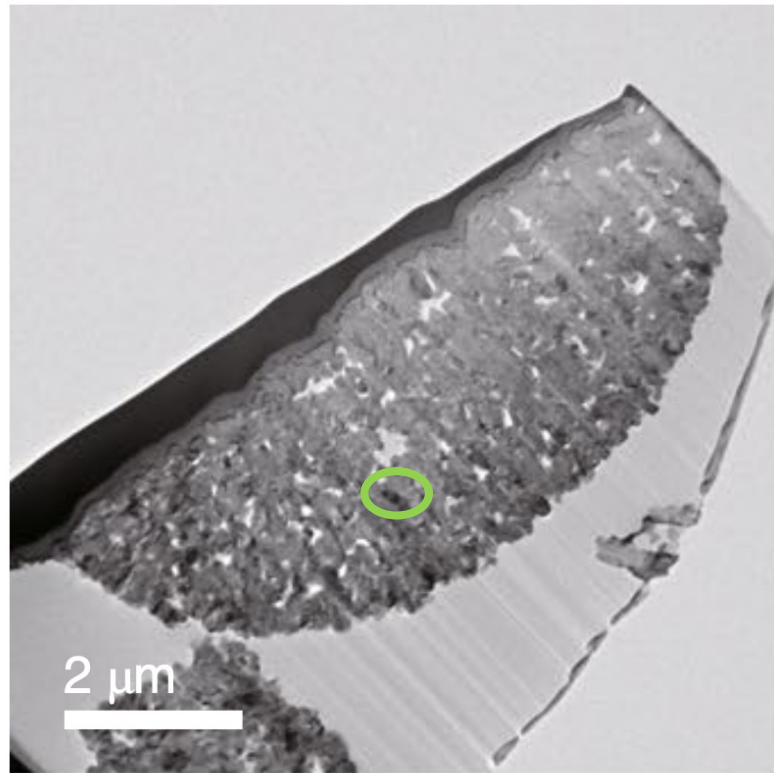


Вакансии по Li



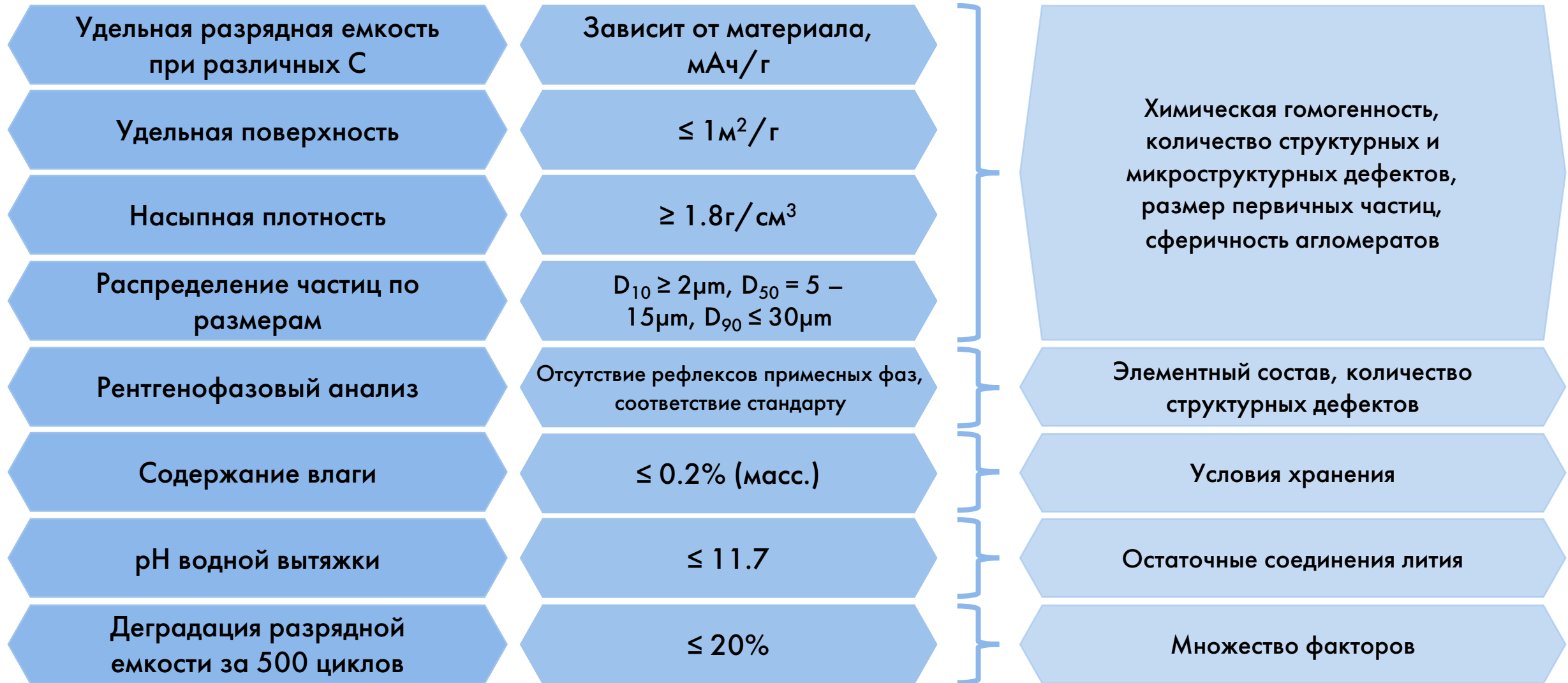
Вакансии по TM

1 Введение: дефекты микроструктуры, остаточный литий



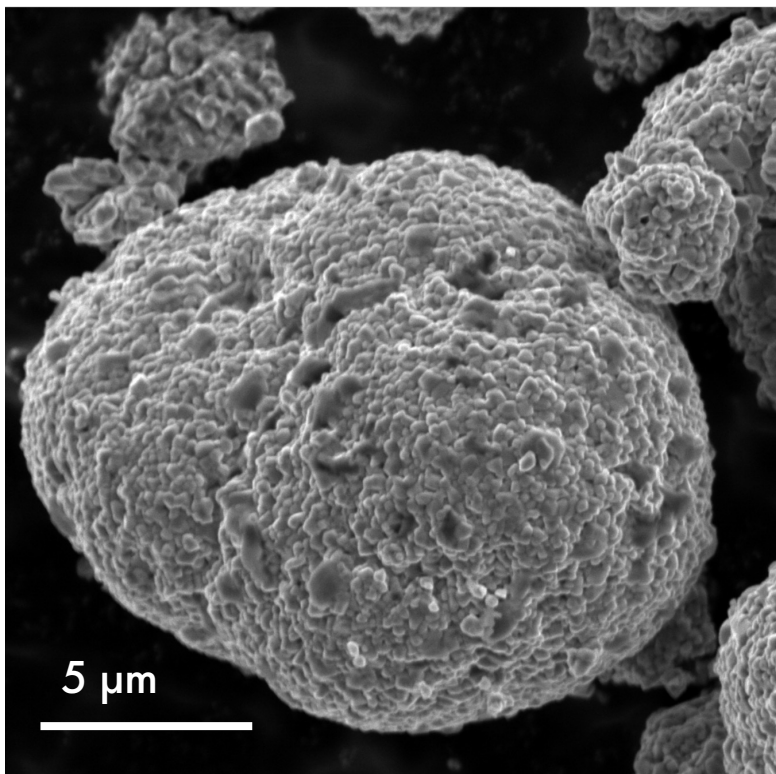
Пустоты (voids), нанопоры (nanopores), остаточные соединения лития

1 Введение: требования к катодным материалам NMC



2 Выбор между поли- и монокристаллическим материалом: форма

Поликристаллический NMC



~10мкм, большая удельная поверхность

Высокая удельная емкость

Низкий циклический ресурс

Ниже насыпная плотность

Простой синтез на стадии отжига

~1–5мкм, меньшая удельная поверхность

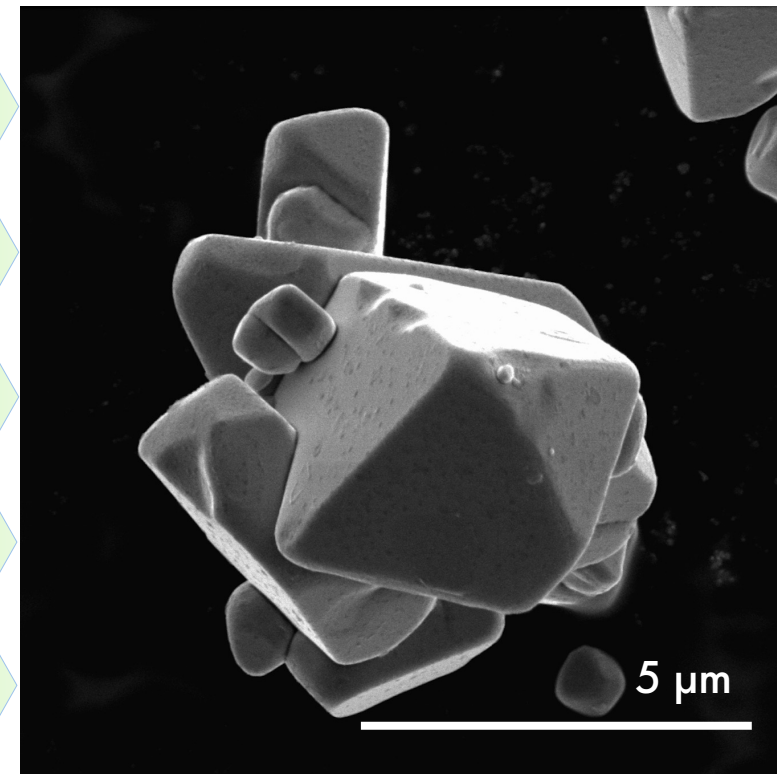
Удельная емкость ниже

Высокий циклический ресурс

Выше насыпная плотность

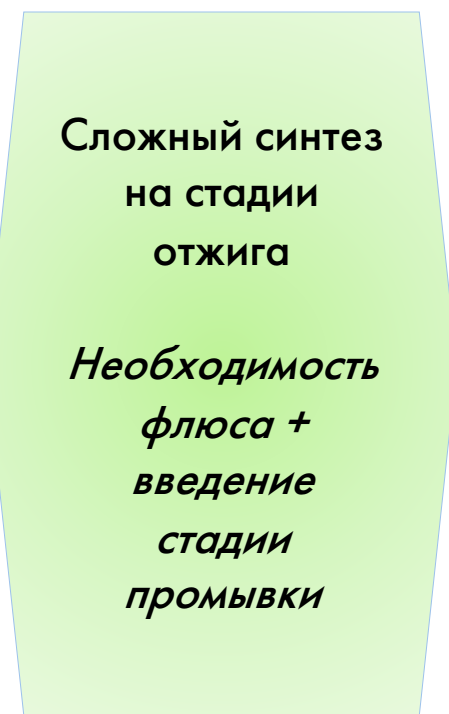
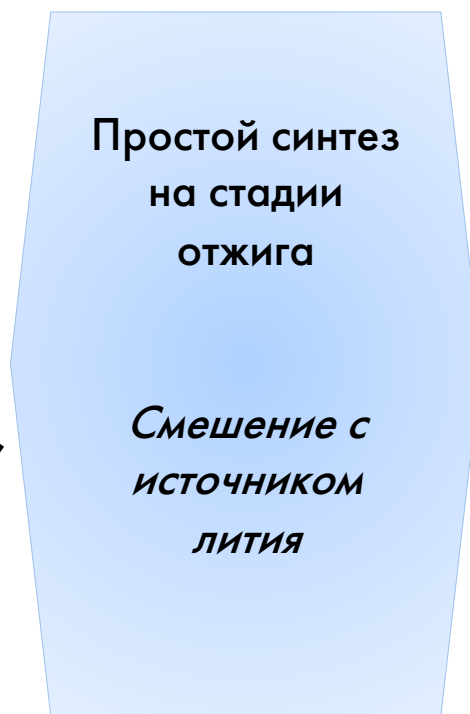
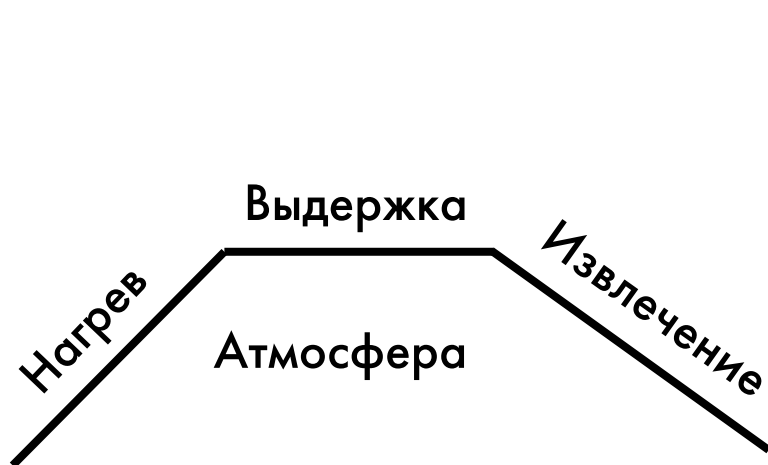
Сложный синтез на стадии отжига

Монокристаллический NMC

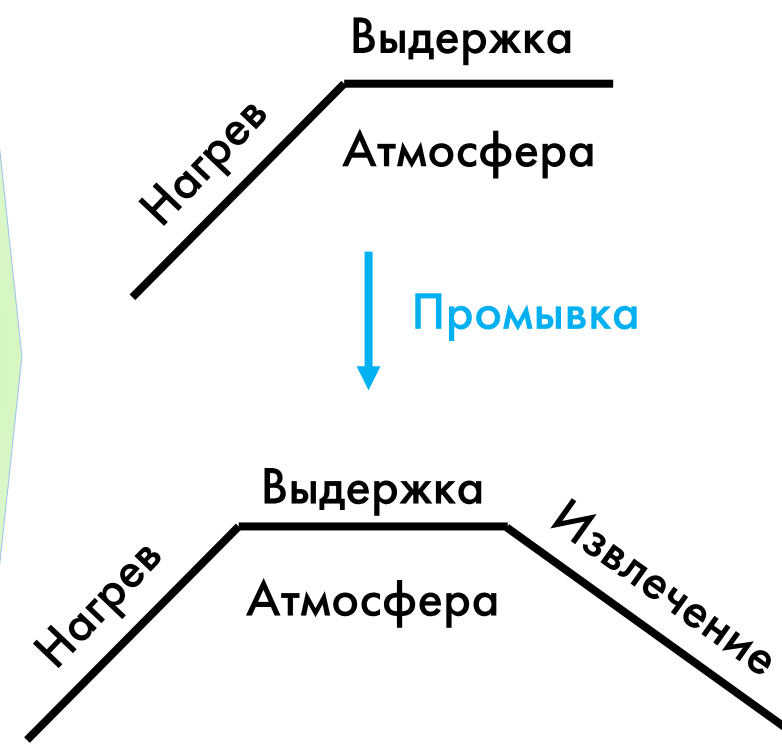


2 Выбор между поли- и монокристаллическим материалом: синтез

Поликристаллический NMC

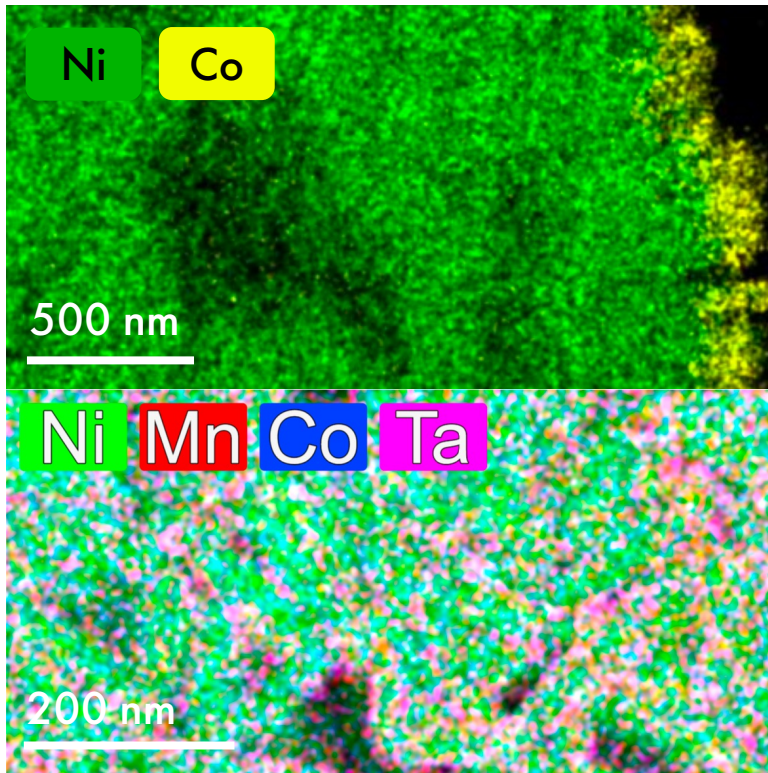


Монокристаллический NMC



2 Выбор между поли- и монокристаллическим материалом: синтез

Поликристаллический NMC



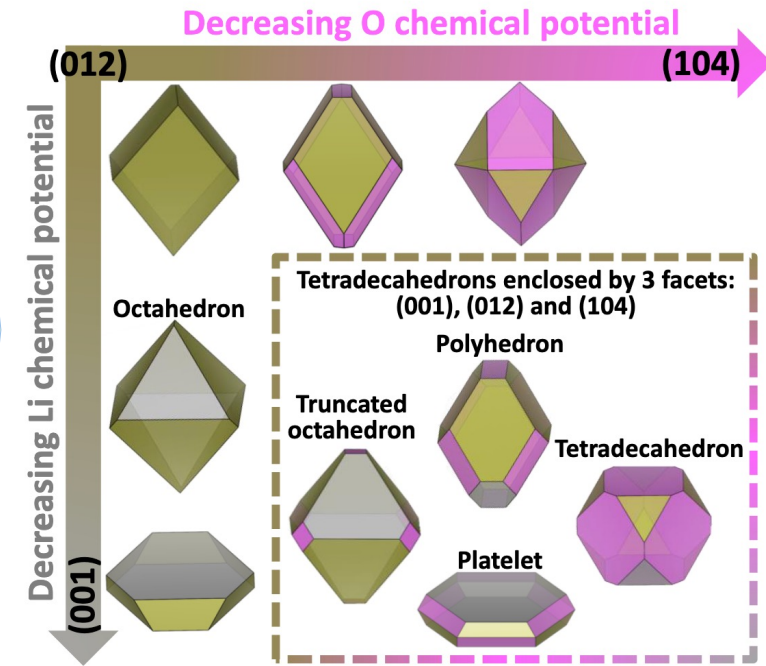
Простой синтез на стадии отжига

Смешение с источником лития + возможность введения добавок

Сложный синтез на стадии отжига

Введение добавок + тип флюса напрямую влияет на морфологию

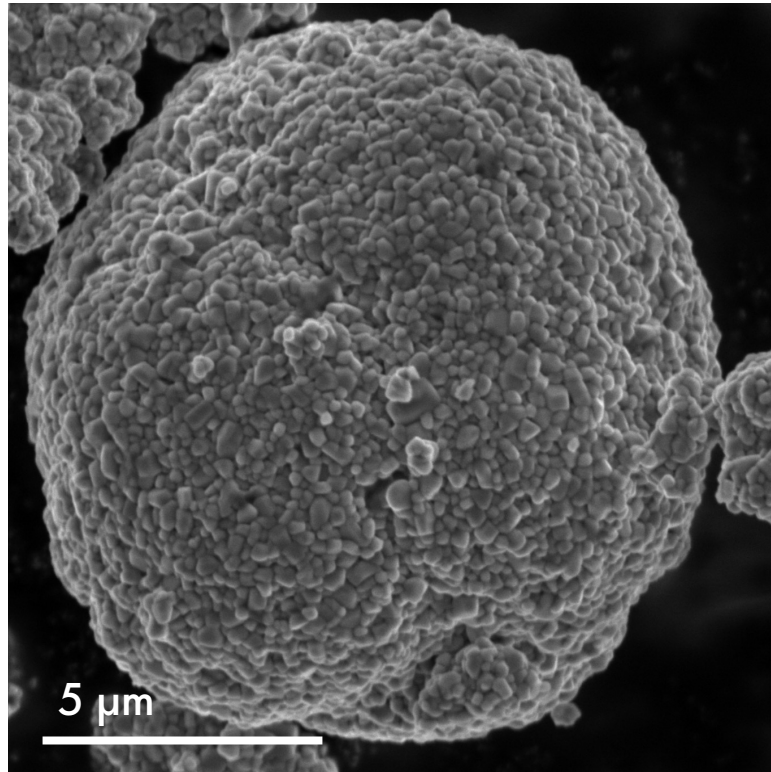
Монокристаллический NMC



(012): NaCl, Na₂CO₃, Na₂SO₄, Li₂SO₄
 (104): KCl, LiCl-KCl, CsCl, LiCl-CsCl
 (001): LiOH

2 Выбор между поли- и монокристаллическим материалом: tap density

Поликристаллический NMC



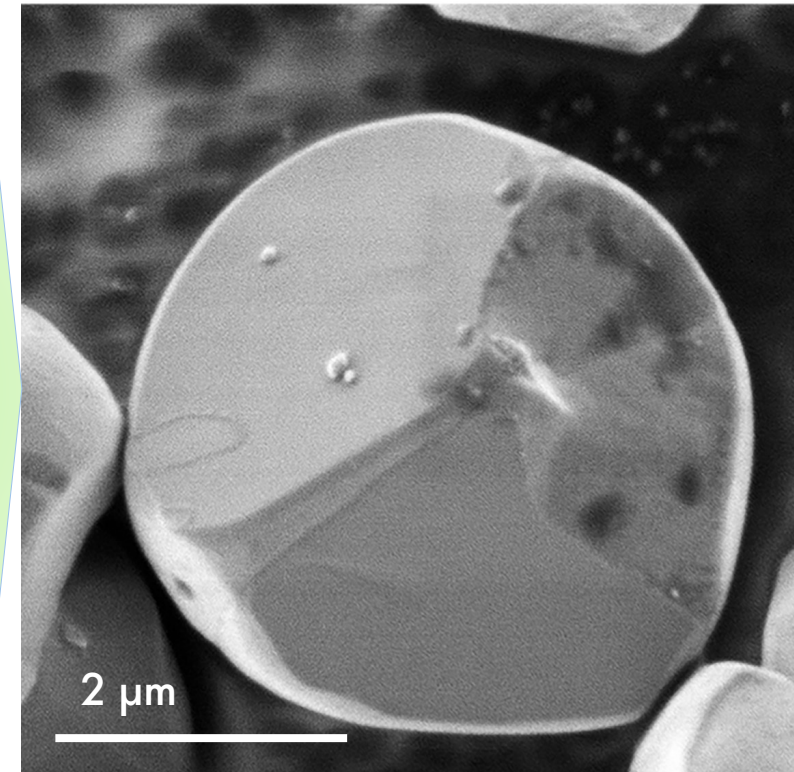
Ниже насыпная
плотность

*Возможность
фракционирования*

Выше насыпная
плотность

*Возможен
подбор флюса
для получения
«сферических»
частиц
 $\text{LiOH-K}_2\text{SO}_4$*

Монокристаллический NMC



3 Смешение с источником лития

Равномерное смешение $\text{TM}(\text{OH})_2$ и источника лития:

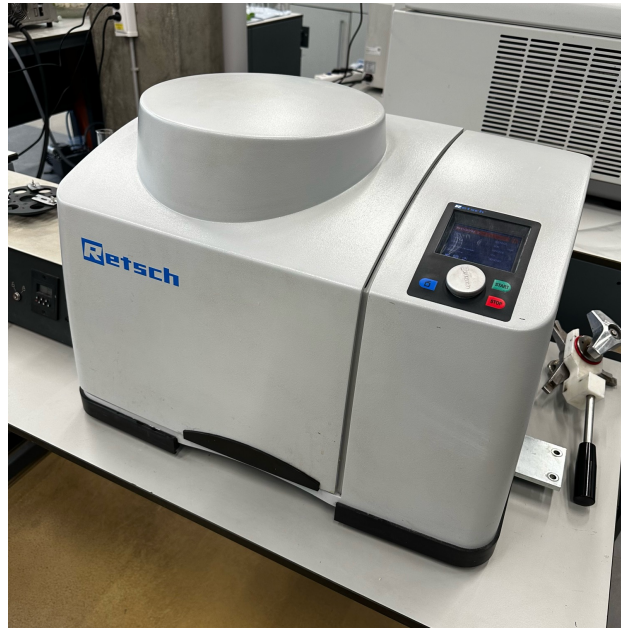
- Щадящий режим смешения без использования жидкостей
- Мелкодисперсный источник лития

Введение добавок

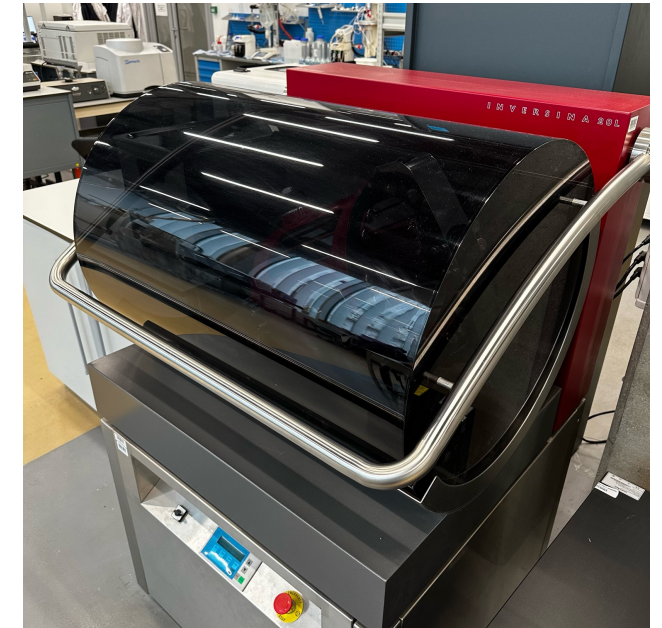
Масштабирование



Агатовая ступка с пестиком

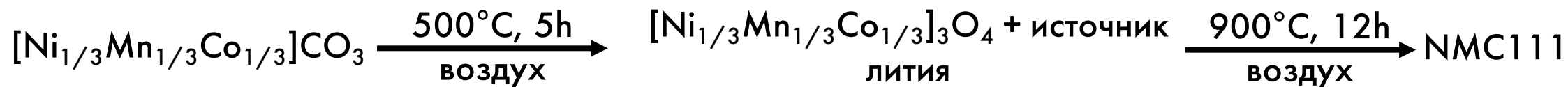


Шаровая мельница
двухосевая

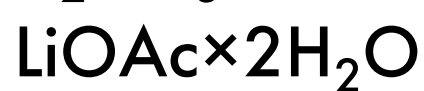


Трехосевой инверсионный
смеситель

3 Температурный режим: ИСТОЧНИКИ ЛИТИЯ



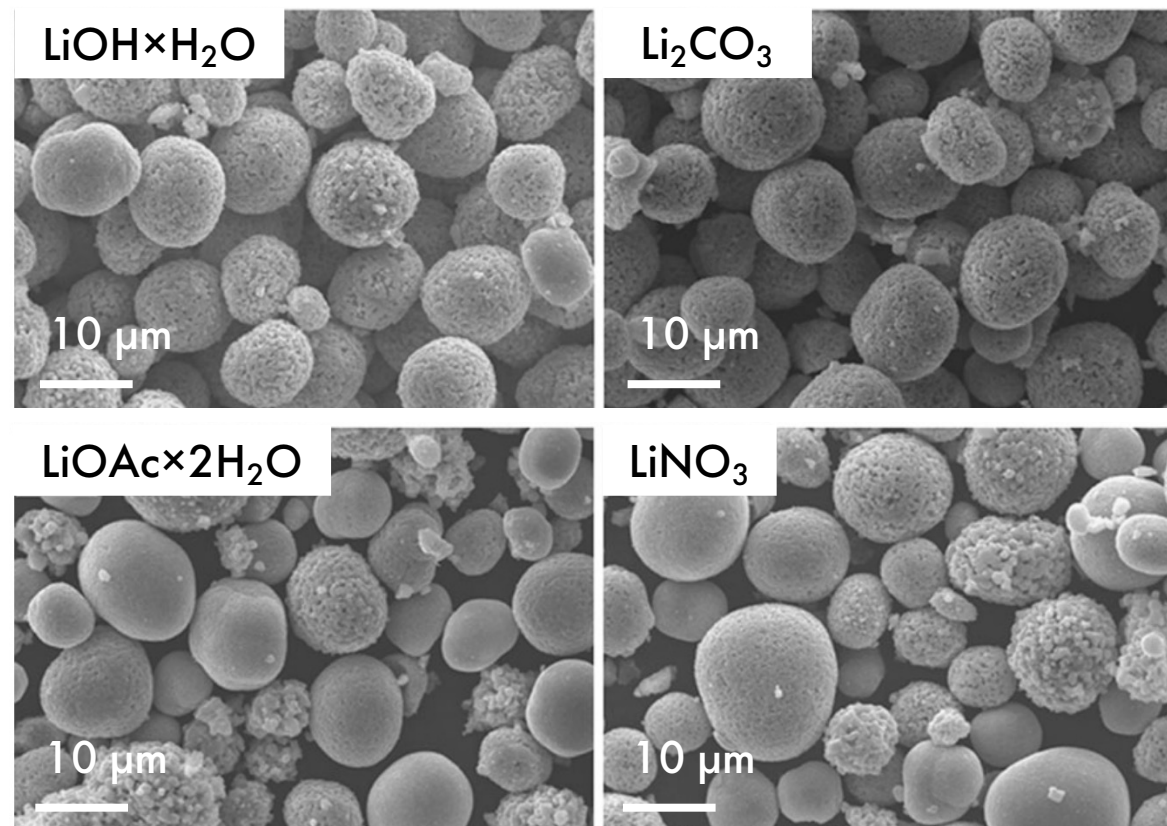
Источник лития:



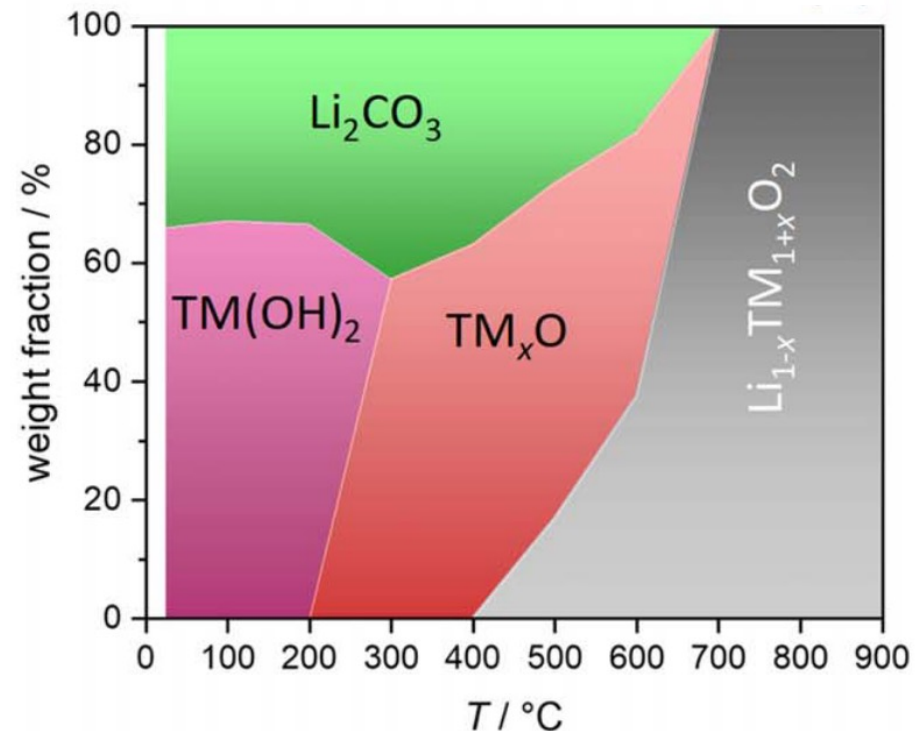
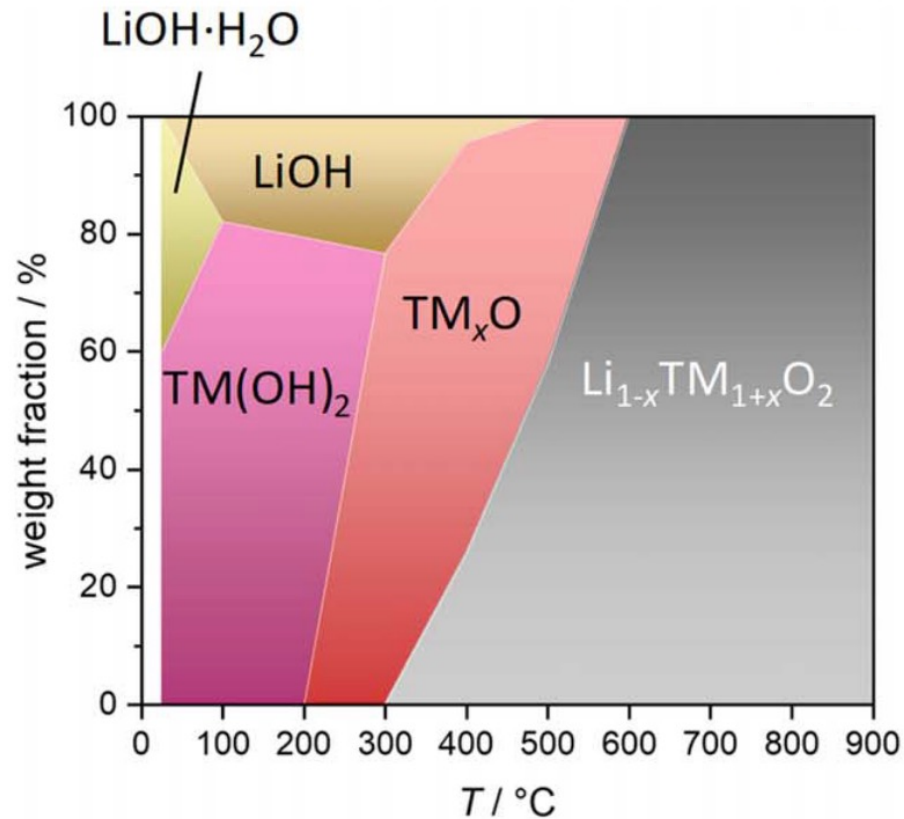
Наибольшая
насыпная
плотность

Неоднородная
поверхность
сфероидов

$T_m(\text{LiOH} \times \text{H}_2\text{O}) \sim 460^\circ\text{C}$, $T_m(\text{Li}_2\text{CO}_3) \sim 720^\circ\text{C}$,
 $T_m(\text{LiOAc} \times 2\text{H}_2\text{O}) \sim 290^\circ\text{C}$, $T_m(\text{LiNO}_3) \sim 250^\circ\text{C}$

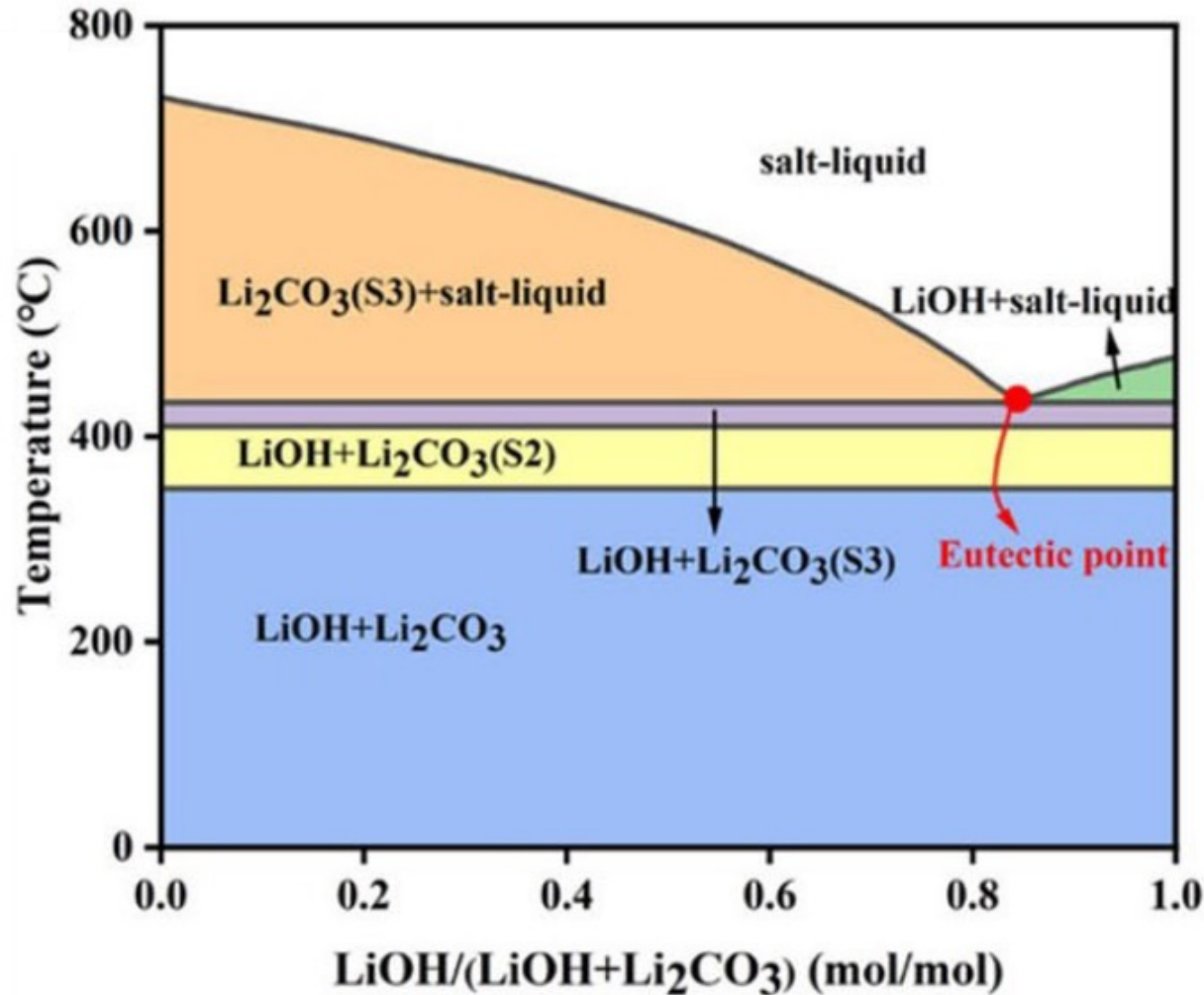


3 Температурный режим: выбор между $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ или Li_2CO_3

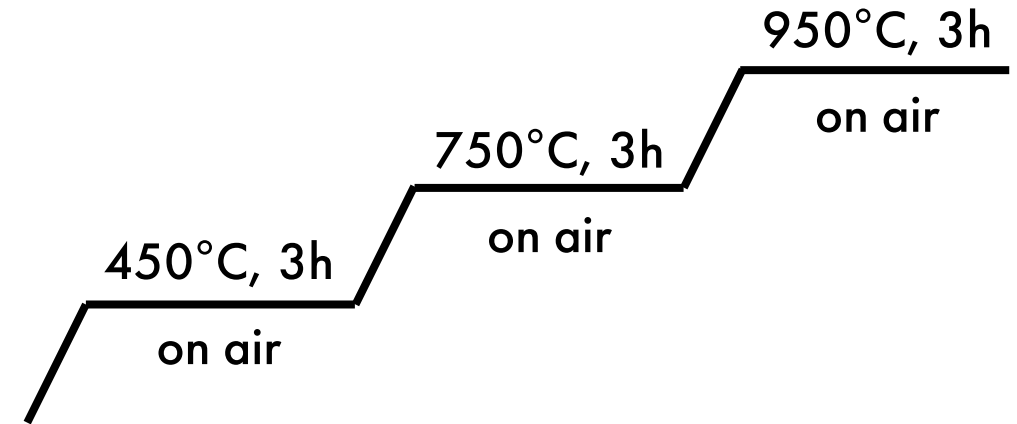


Более раннее образование искомой фазы в случае использования $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ для монокристаллического материала

3 Температурный режим: эвтектика $\text{LiOH} \times \text{H}_2\text{O}$ и Li_2CO_3



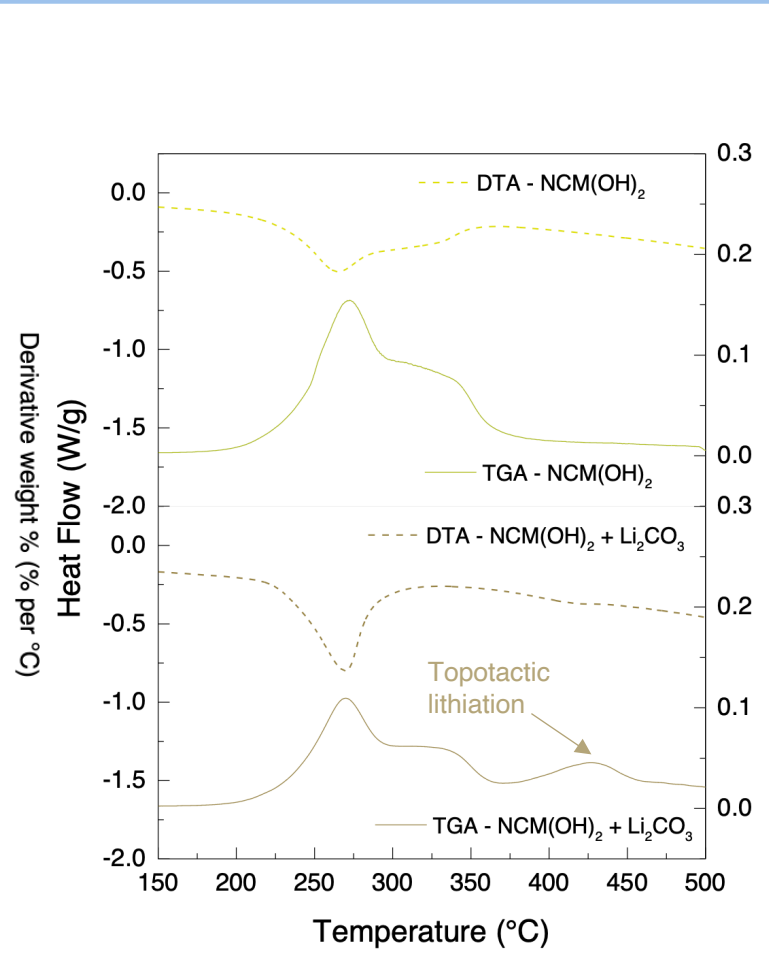
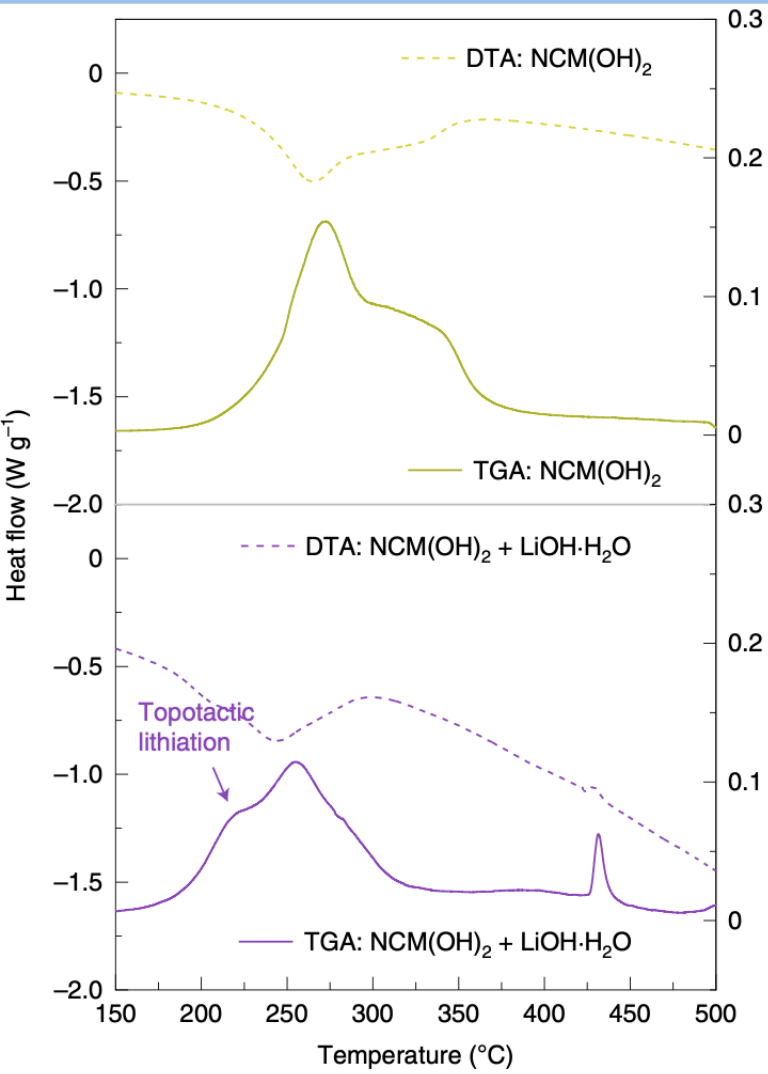
Использование эвтектической смеси ($T_m \sim 430^\circ\text{C}$) с нагревом по схеме



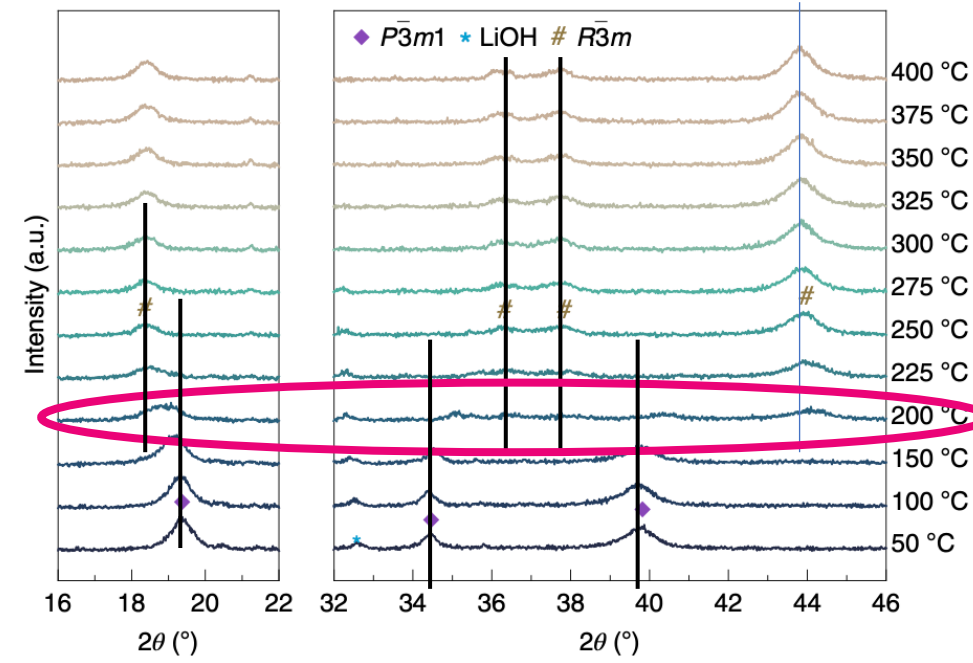
не привело к значимому улучшению свойств материала NMC111

Использование эвтектических смесей ($\text{LiOH}-\text{Li}_2\text{CO}_3$, $\text{LiOH}-\text{LiNO}_3$) для регенерации катодных материалов активно исследуется

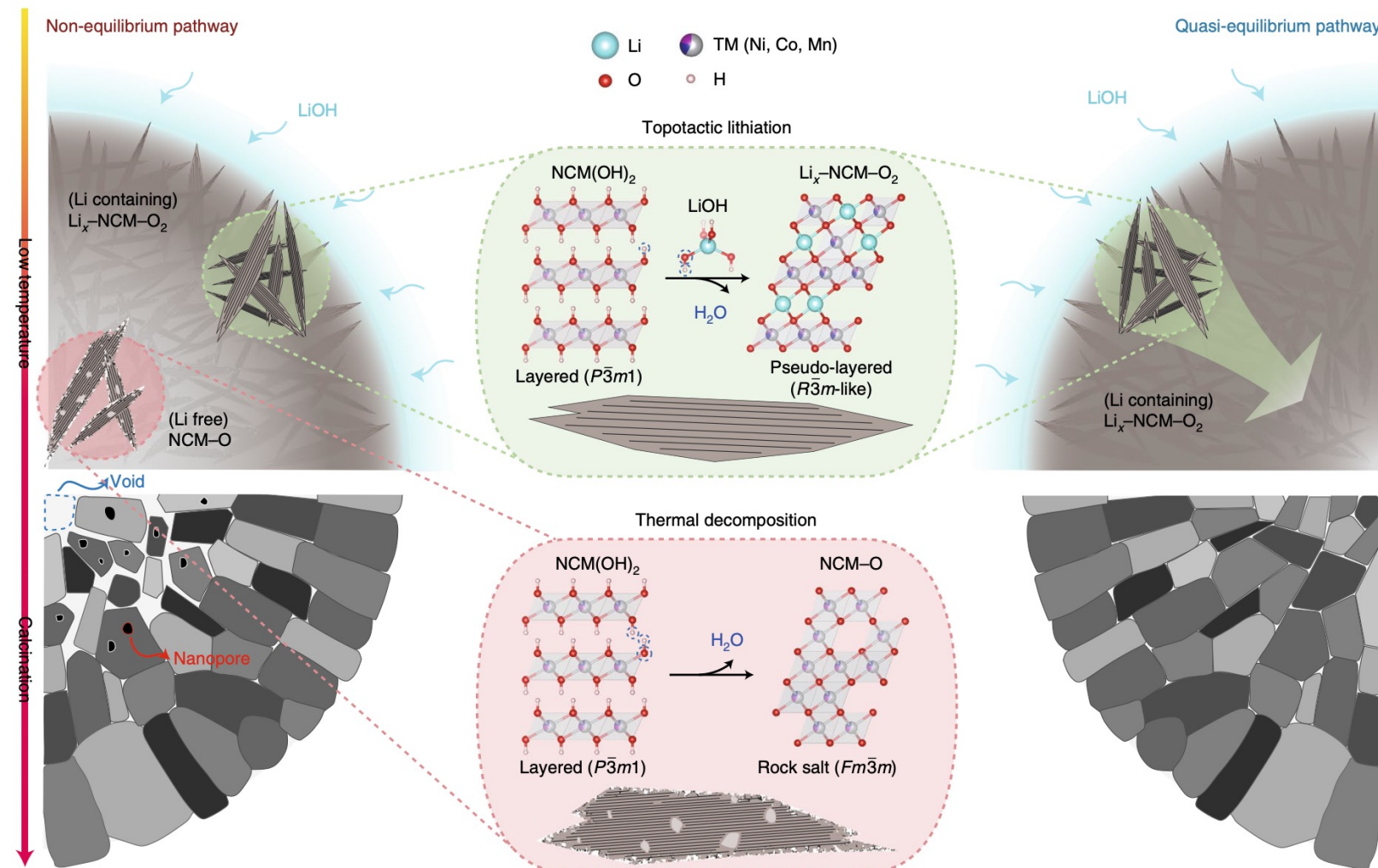
3 Температурный режим: выбор между $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ или Li_2CO_3



Топотактическое литирование в случае $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ происходит **ДО** разложения прекурсора, а в случае Li_2CO_3 – **ПОСЛЕ**



3 Температурный режим: первичный нагрев



Кинетическая конкуренция:

– термическое разложение прекурсора в центре частицы
 $TM(OH)_2 = TMO + H_2O$
 $TM = Ni (\sim 250^\circ C); Mn (\sim 250^\circ C \text{ до } Mn_2O_3); Co (\sim 170^\circ C)$

↓
 Приводит к образованию нанопор и пустот

– литирование на поверхности
 $T_m(LiOH \times H_2O) \sim 460^\circ C$
 $T_m(Li_2CO_3) \sim 720^\circ C$

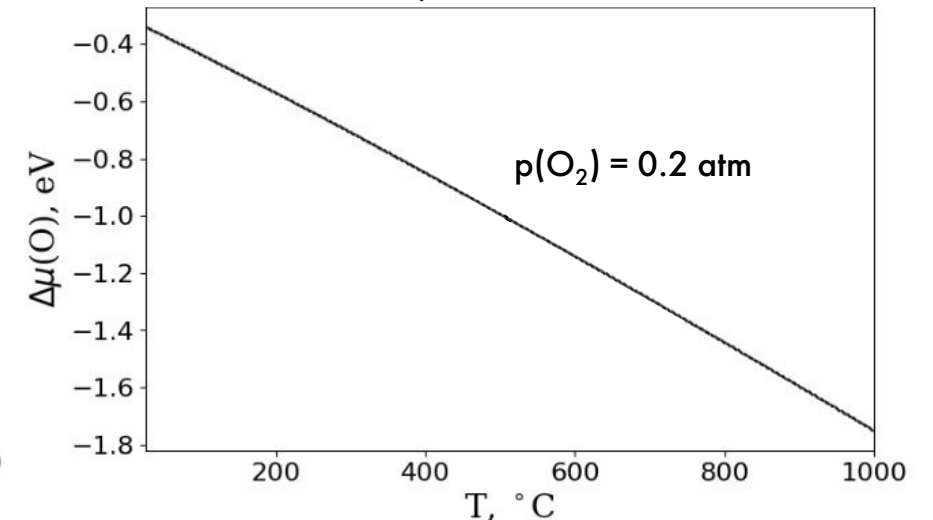
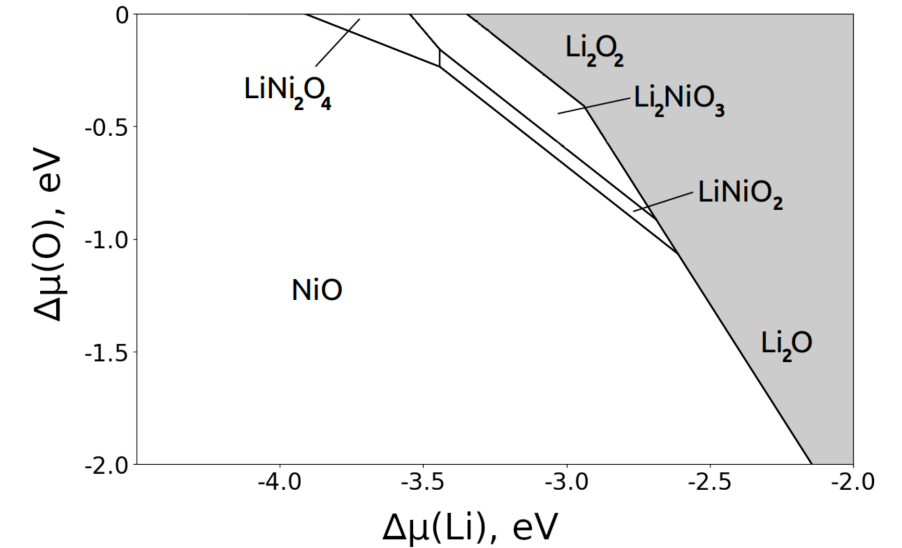
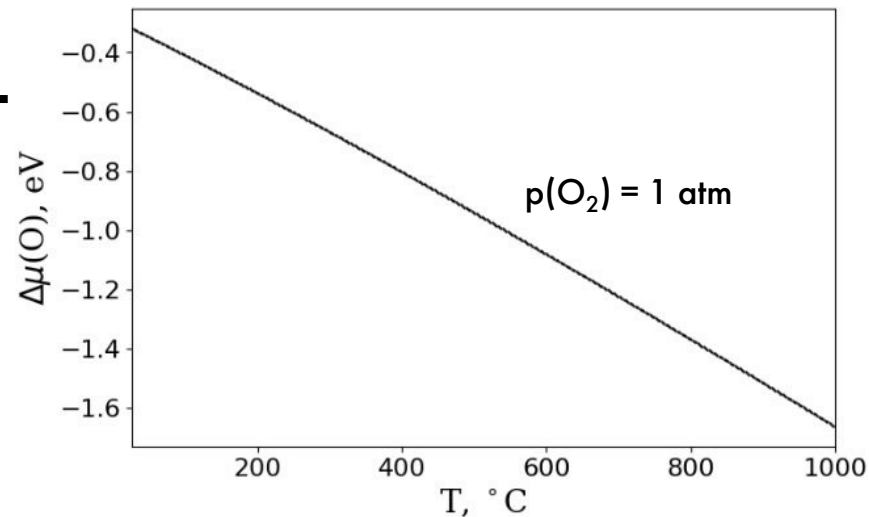
↓
 Зависит от реактивности прекурсора лития

3 Температурный режим: выбор финальной температуры

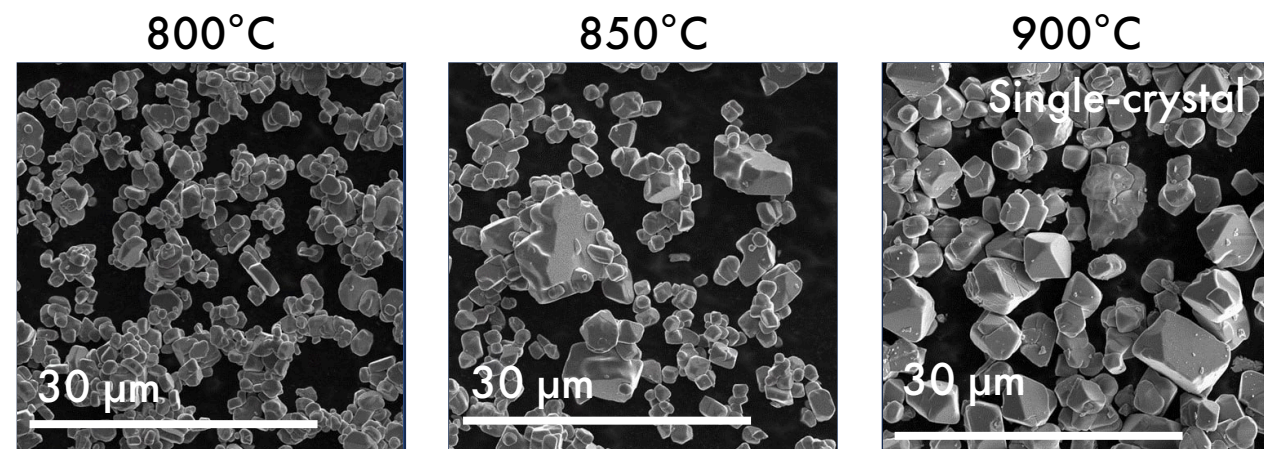
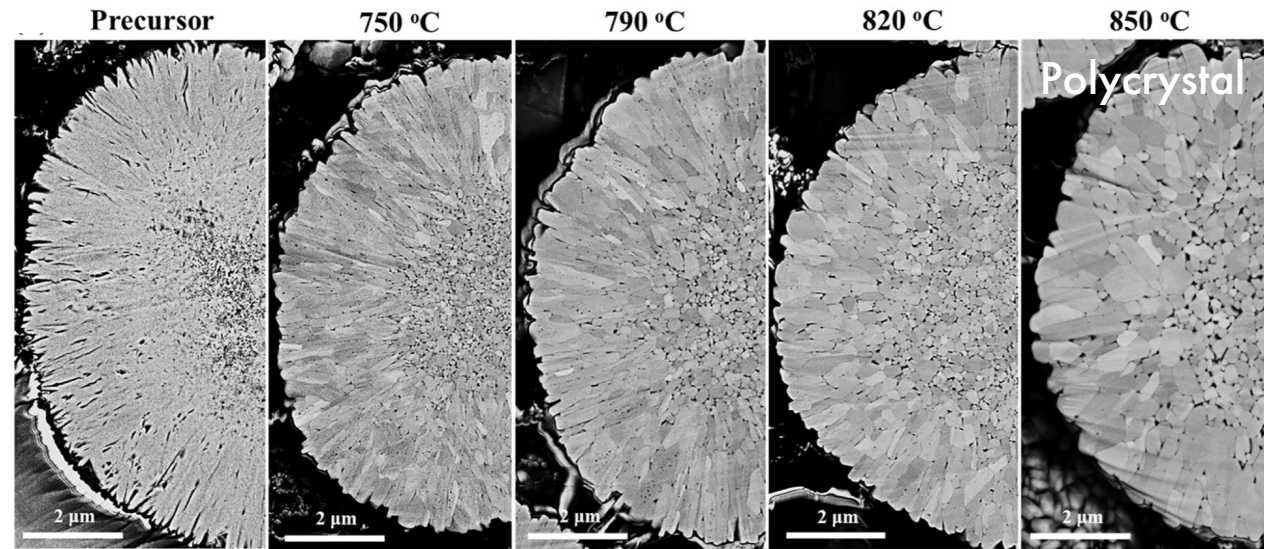
Состав	Poly-crystal
LiNiO ₂	~700°C
NMC95	~720°C
NMC811	~750°C
NMC622	~850°C
NMC111	~870°C
LiCoO ₂	~890°C

$p = \text{Const} \rightarrow \Delta\mu(\text{O})[T]$ –
линейная функция, слабо
зависит от давления

$\Delta\mu(\text{Li})$ контролируется
количеством источника
лития и температурой



3 Температурный режим: выбор финальной температуры

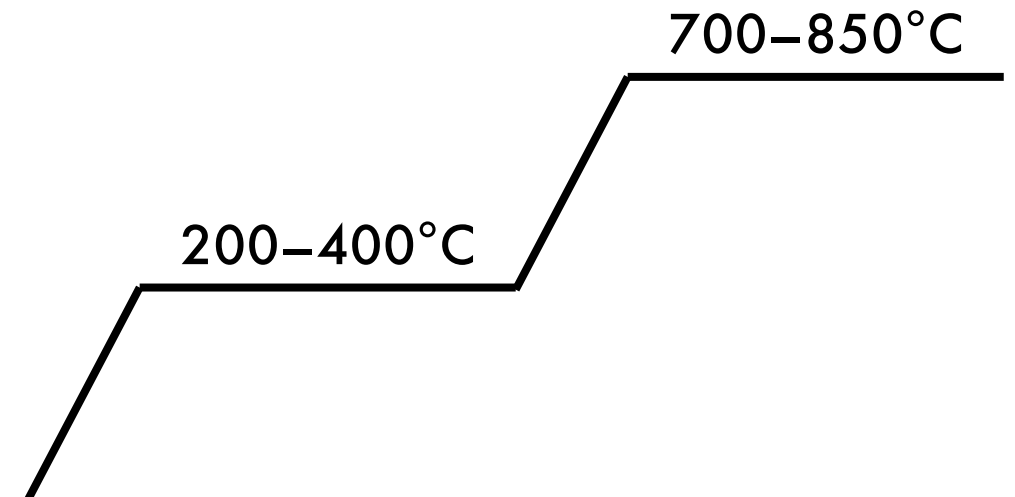


T возрастает



Размер первичных кристаллитов возрастает +
накапливаются дефекты

Принципиальная схема температурного
режима (поликристаллический материал):



4 Механизм литирования NiO, выбор атмосферы

LiCoO₂
 NMC111
 NMC532
 NMC622
 NMC811
 NMC95
 LiNiO₂

воздух

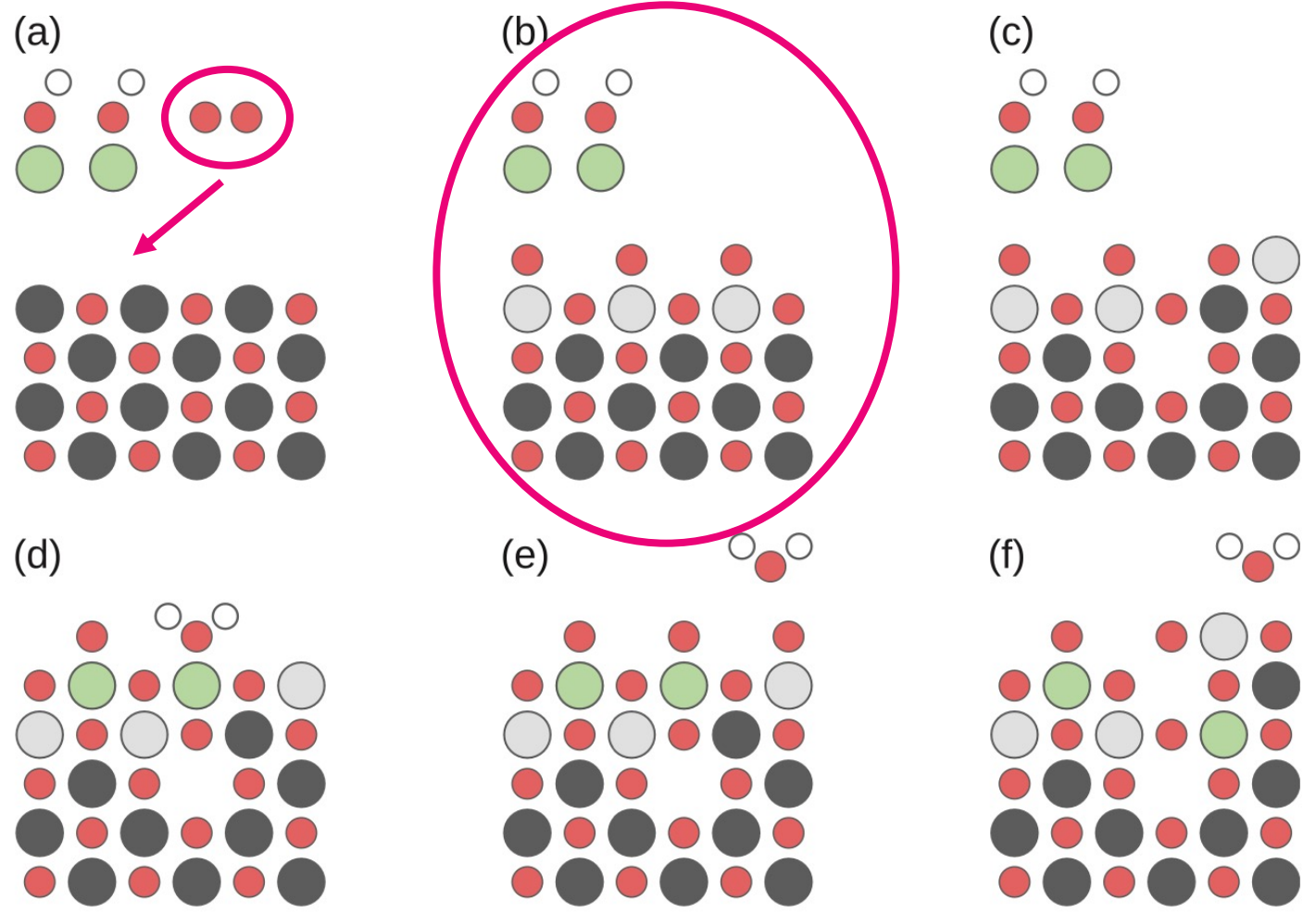
кислород

$\varphi(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) \sim 1.5\text{В}$

$\varphi(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) \sim 1.8\text{В}$

$\varphi(\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}) \sim 3\text{В}$

● Ni²⁺ ○ Ni³⁺ ● Li⁺ ● O ○ OH



5 Кристаллохимические особенности, химия дефектов: уравнения

Антиструктурное разупорядочение ($r(\text{Ni}^{2+}) = 0.69 \text{ \AA}$, $r(\text{Li}^+) = 0.76 \text{ \AA}$)



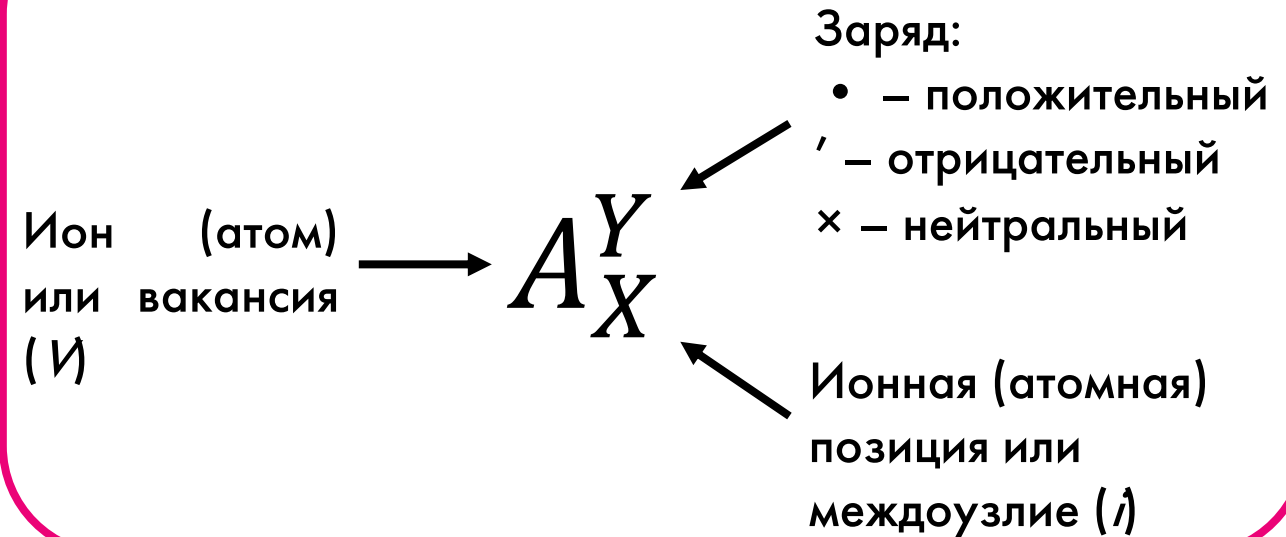
Избыток Li в позициях Ni (высокое $p(\text{O}_2)$)



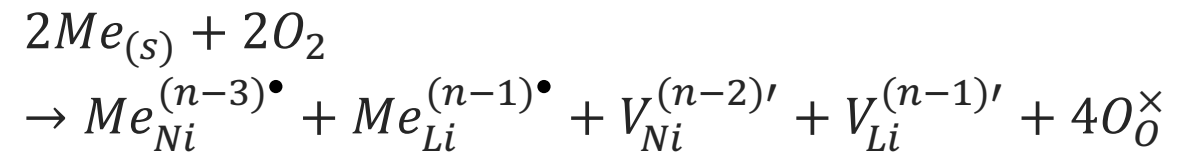
Избыток Ni в позициях Li (низкое $p(\text{O}_2)$)



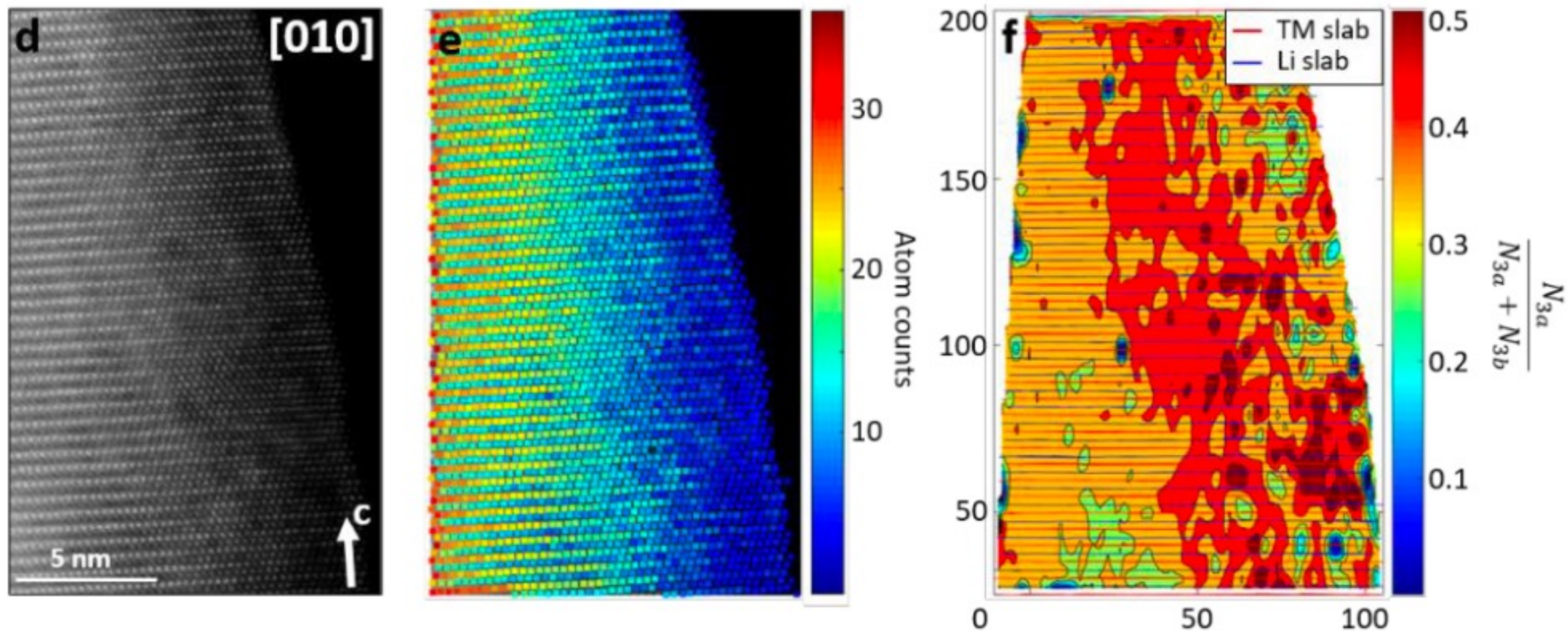
Терминология Крегера-Винка (Kröger-Vink)



Встраивание допанта Me^{n+} (схематично)



5 Кристаллохимические особенности, химия дефектов: локальный анализ

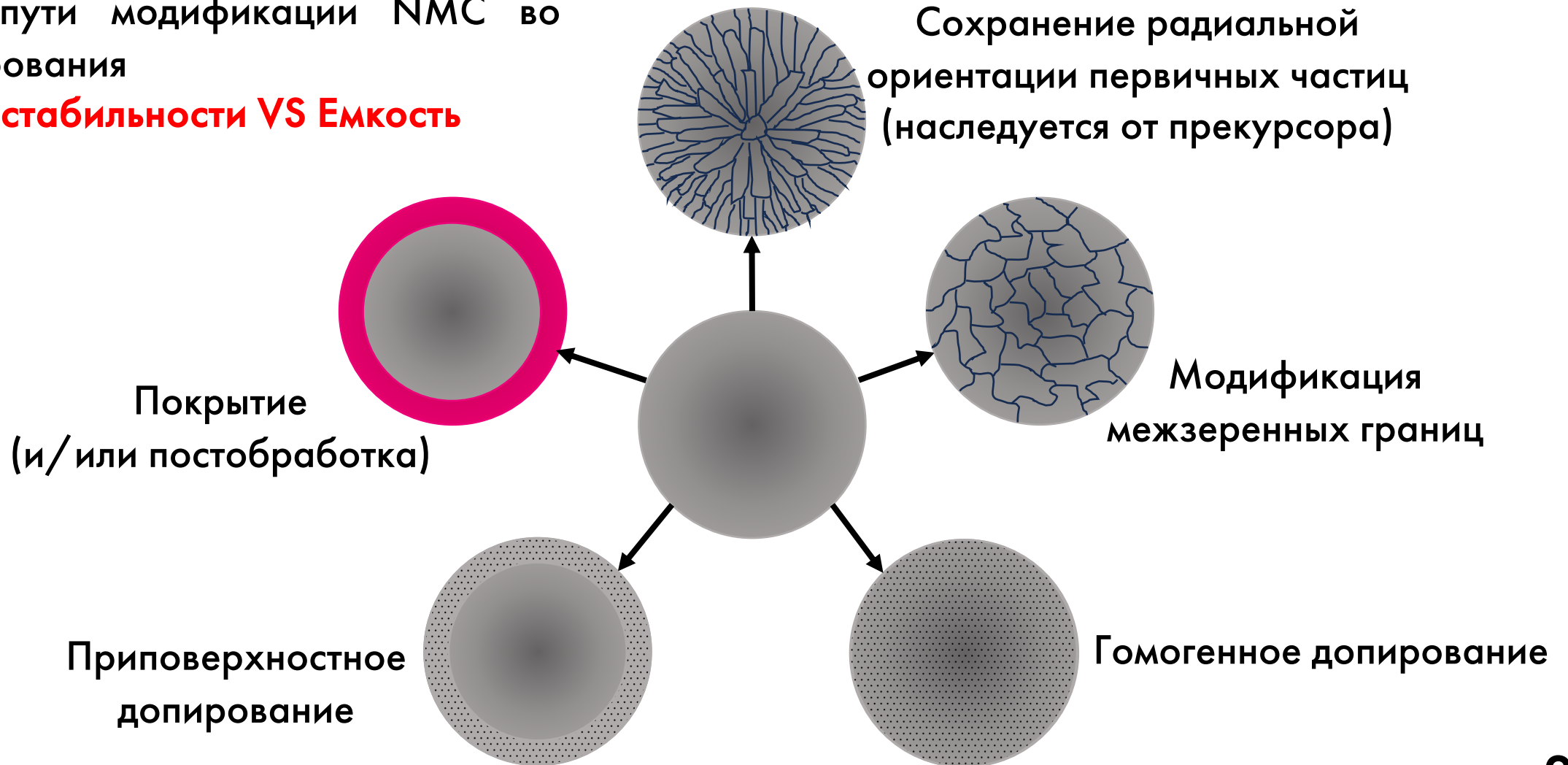


Дефекты в основном сосредоточены на крае частиц, формируют доменную структуру

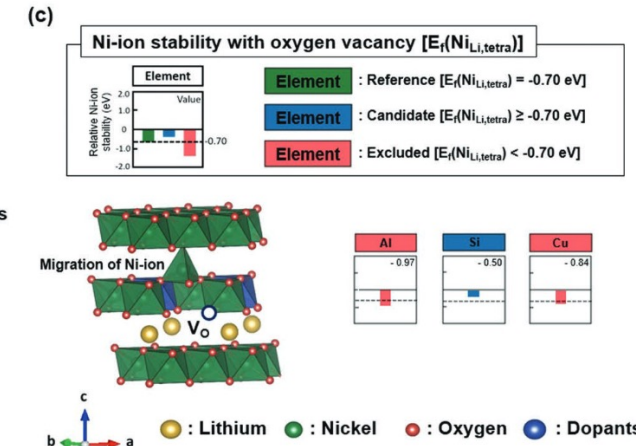
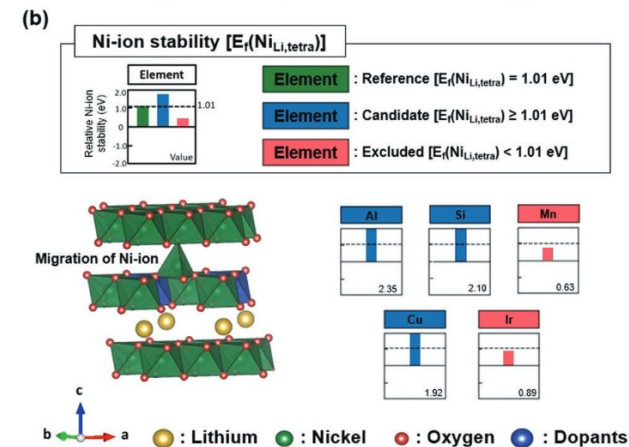
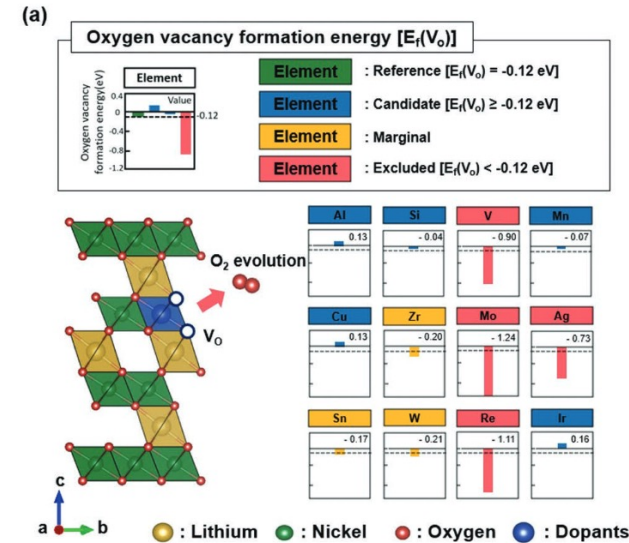
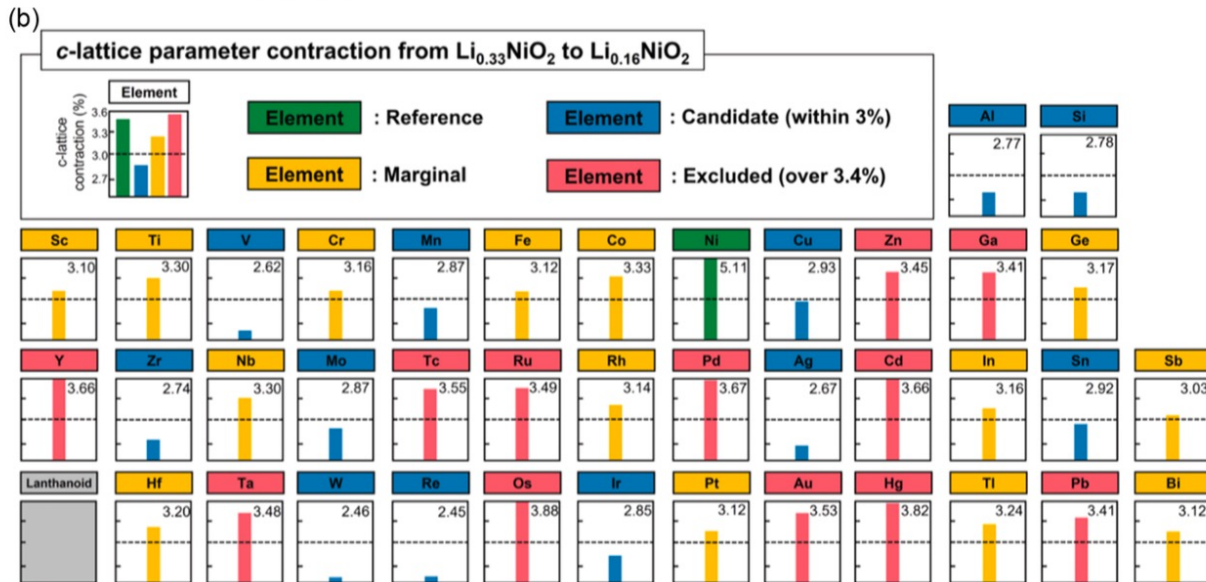
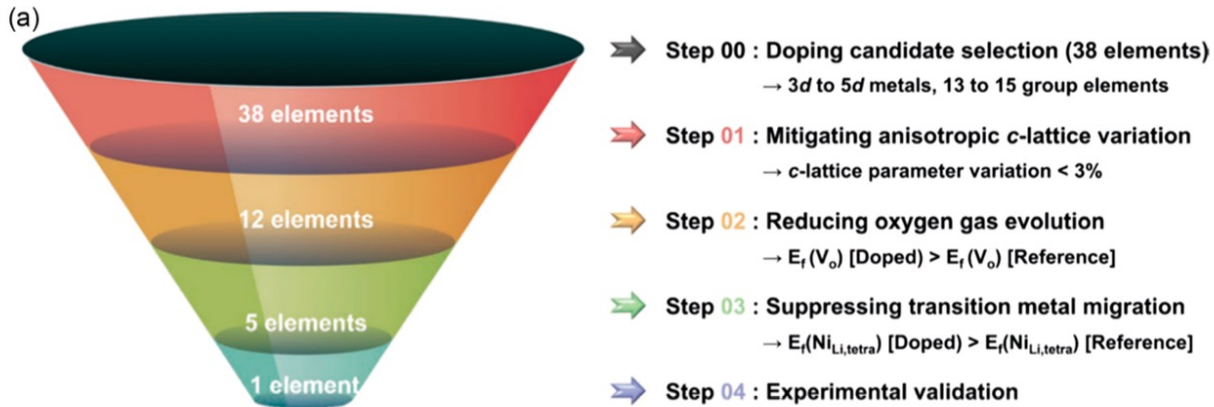
6 Влияние добавок во время литирования: общие сведения

Основные пути модификации НМС во время литирования

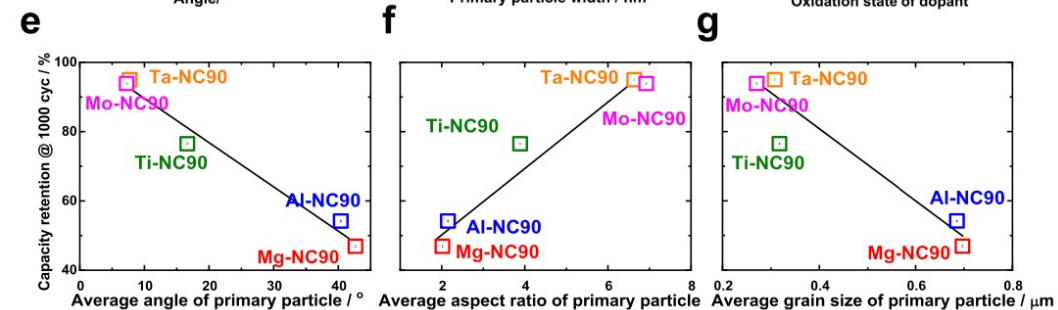
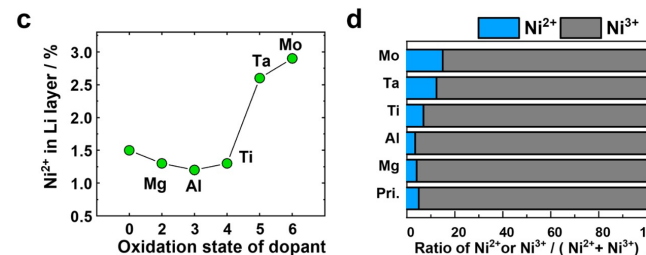
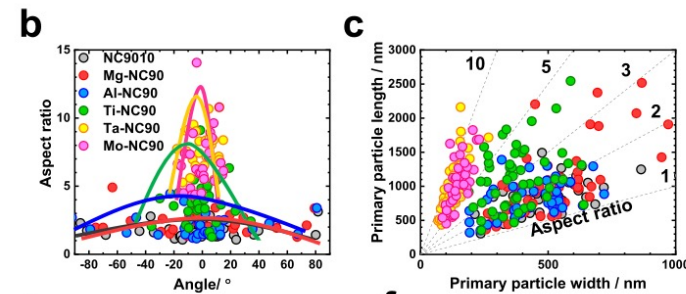
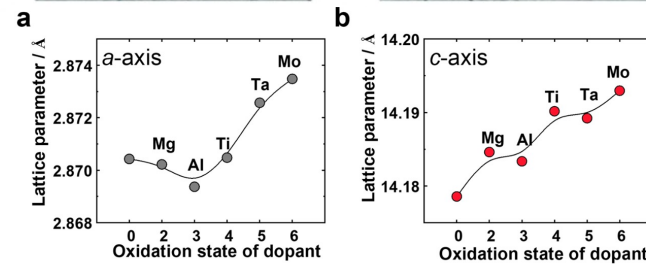
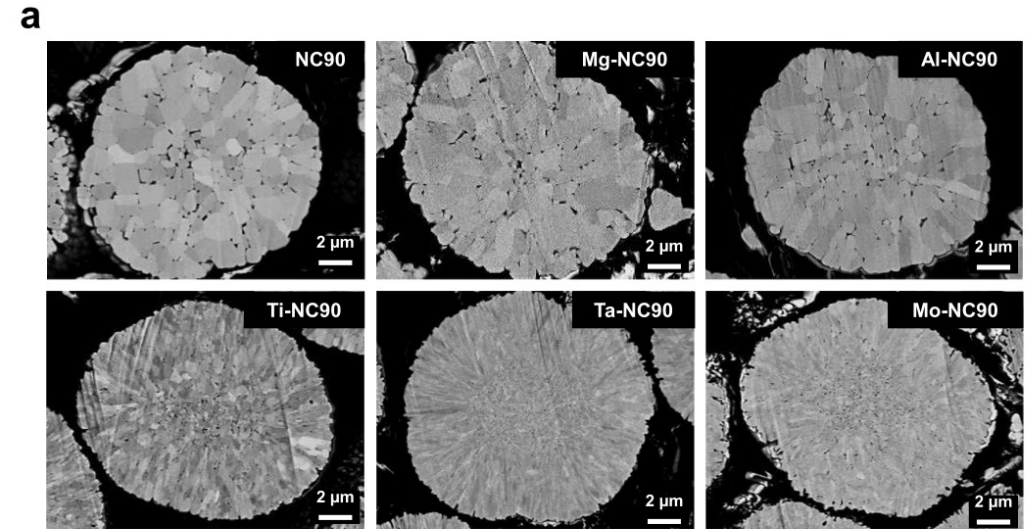
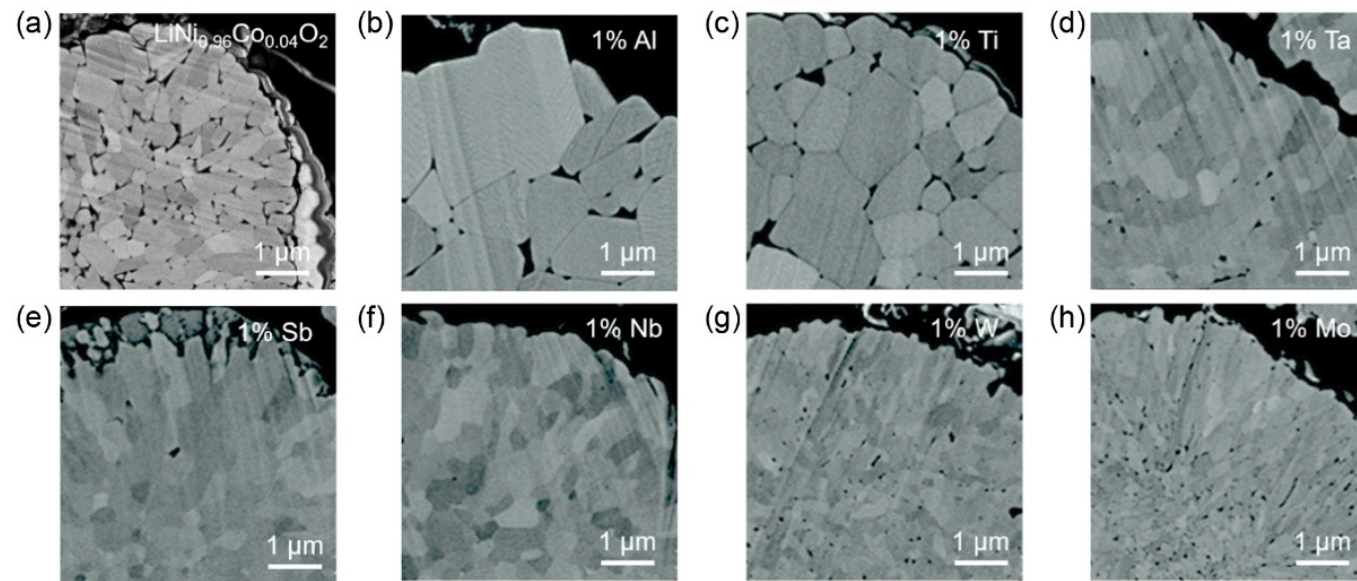
Улучшение стабильности VS Емкость



6 Влияние добавок во время литирования: выбор добавки



6 Влияние добавок во время литирования: микроструктурный аспект



10.1039/D1EE02898G (слева);
10.1038/s41467-021-26815-6 (справа)

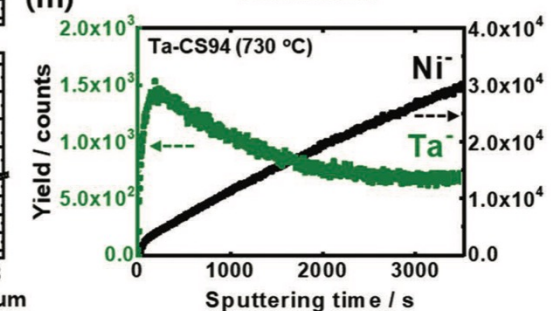
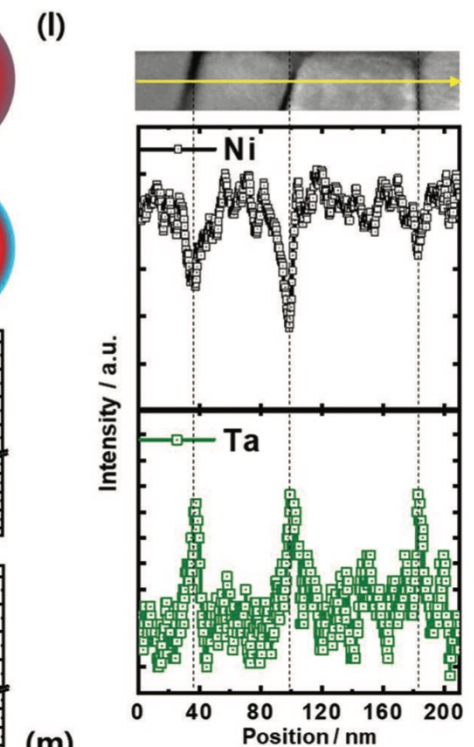
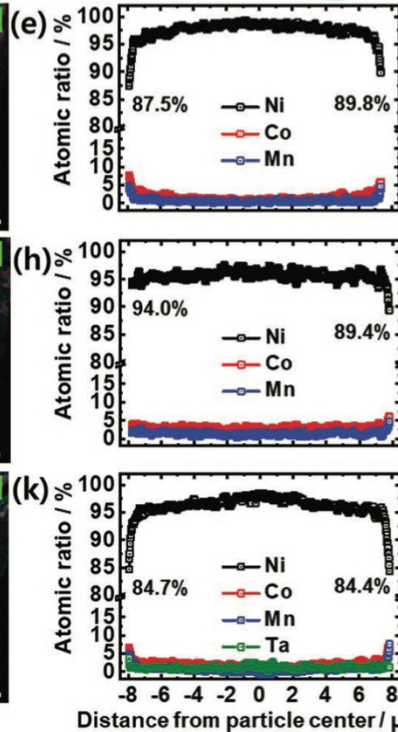
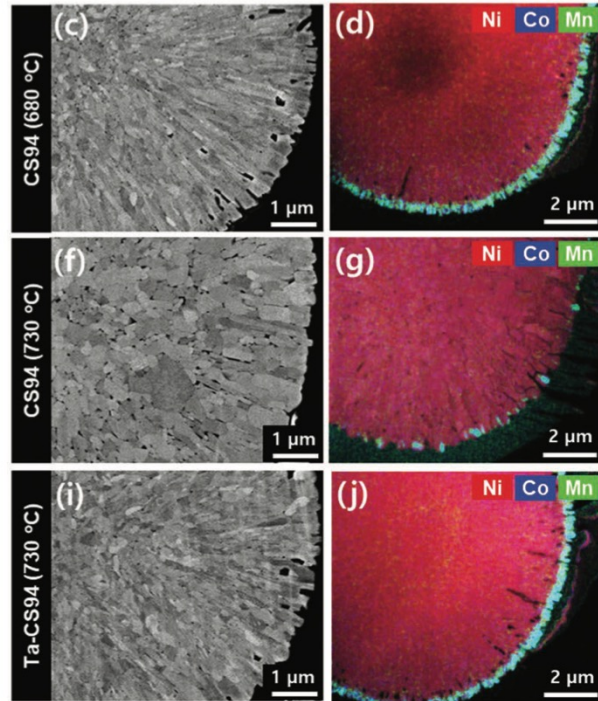
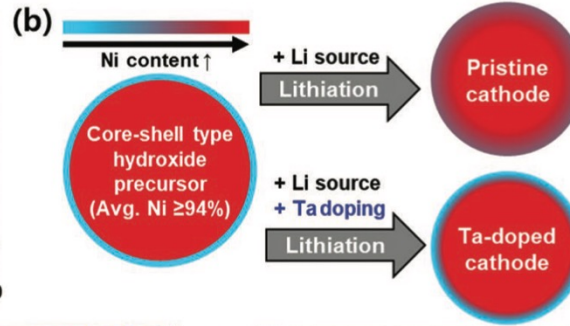
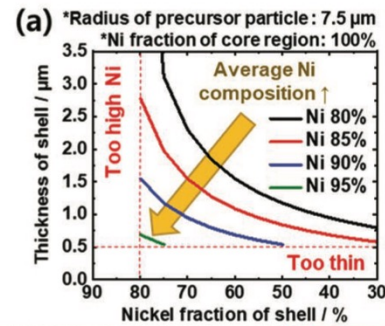
6 Влияние добавок во время литирования: микроструктурный аспект

– Сохранение градиентного распределения $TМ^{3+}$

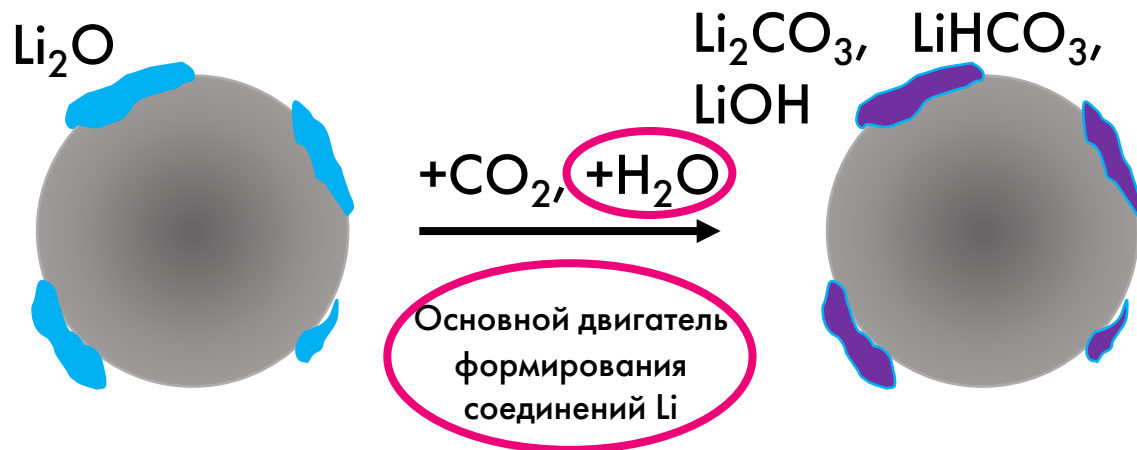
– Препятствие «разрастанию» первичных частиц

– Модификация межзеренных границ соединениями лития

– Уменьшение проблемы остаточного лития



7 Постобработка: остаточный литий



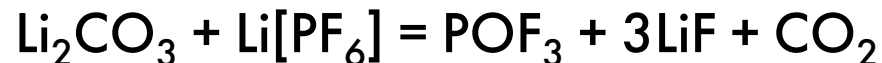
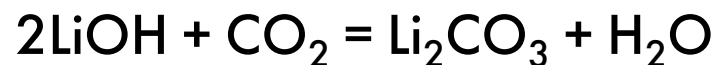
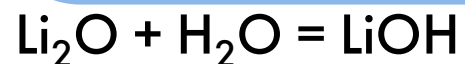
Вызывает

- гелеобразование при приготовлении катодной массы
- выделение (CO_2) и разложение $\text{Li}[\text{PF}_6]$
- повышение концентрации приповерхностных кислородных вакансий

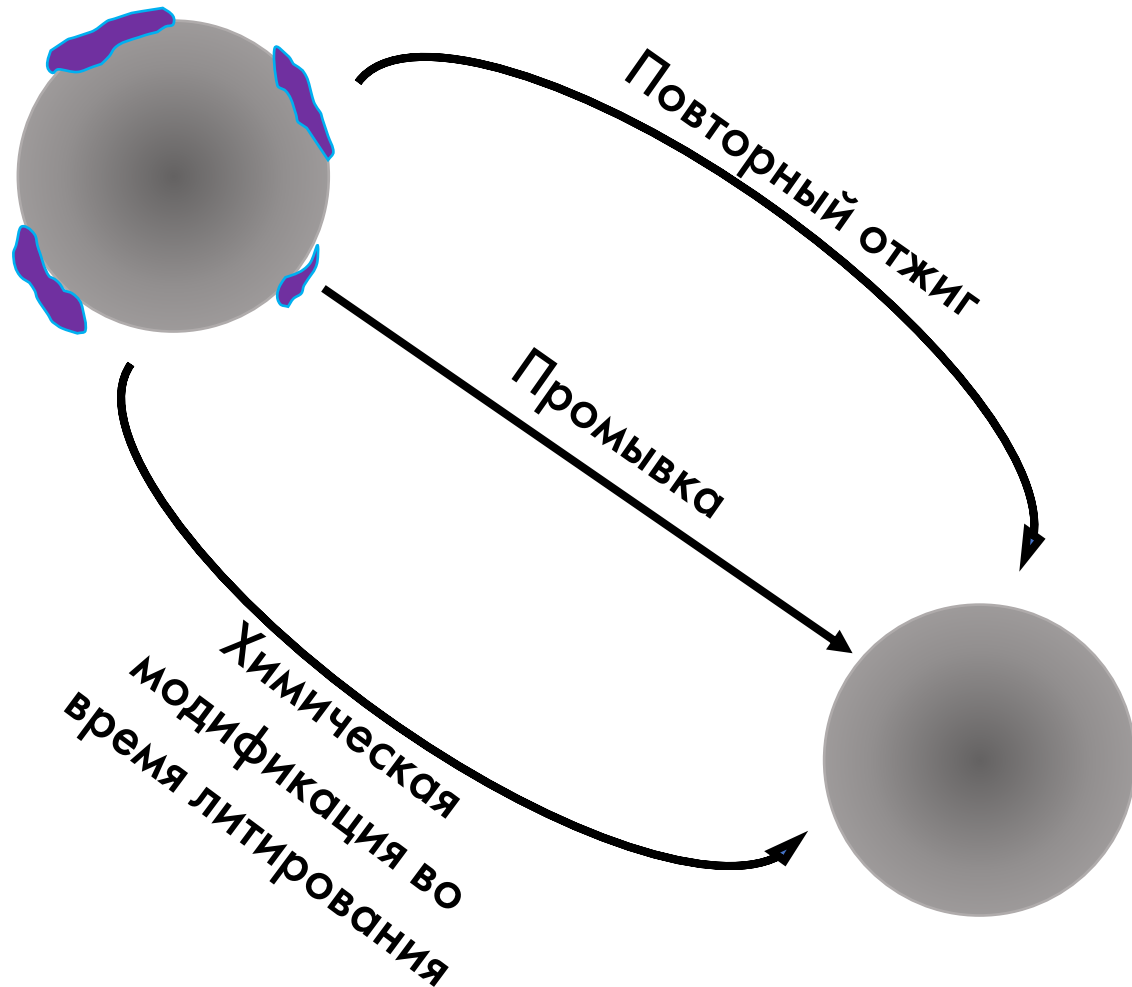
10.1021/acscami.1c06550 ; 10.1016/j.ijoes.2023.100391 ; 10.1149/2.0921714jes ;
10.1149/1945-7111/abb9cd ; 10.1021/acsaem.0c00602

Как предотвратить?

- Избегать остывания материала после отжига до комнатной температуры (снижает вероятность реакции с H_2O)
- Контролировать избыток источника лития
- Подобрать оптимальное значение температуры и продолжительности финального отжига
- Подобрать оптимальную добавку во время литирования
- Провести постобработку



7 Постобработка



Виды постобработки

Промывка

- наиболее дешевый и наименее трудозатратный метод
- необходим подбор растворителя (не только H_2O) для уменьшения литий-протонного обмена и деградации поверхности

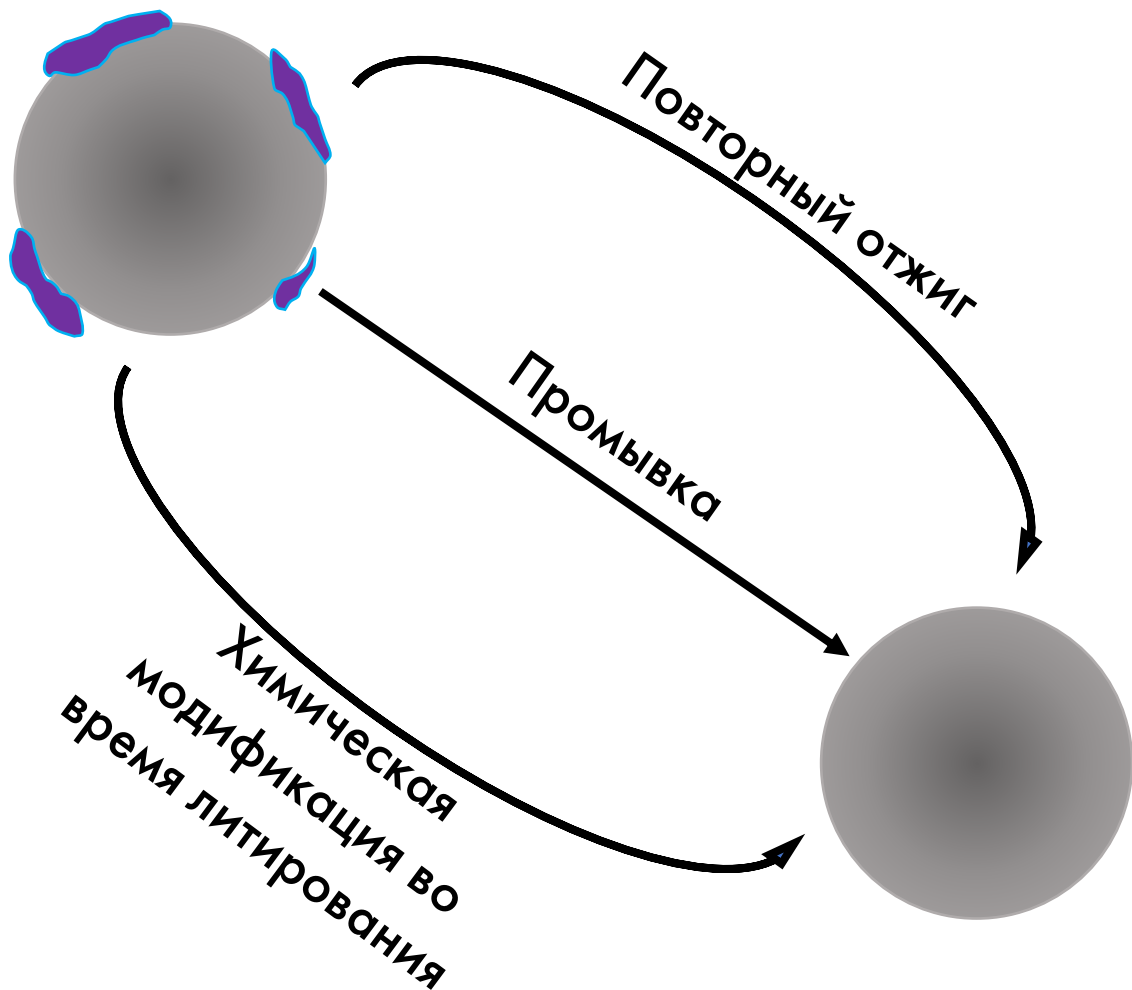
Повторный отжиг

- помогает восстановить приповерхностную структуру

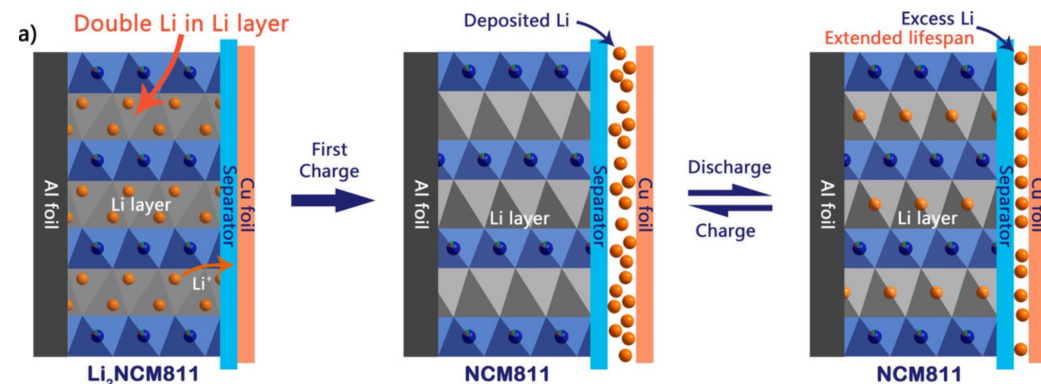
Химическая модификация

- химическое связывание избыточного лития
- создание межзеренных интерфейсов

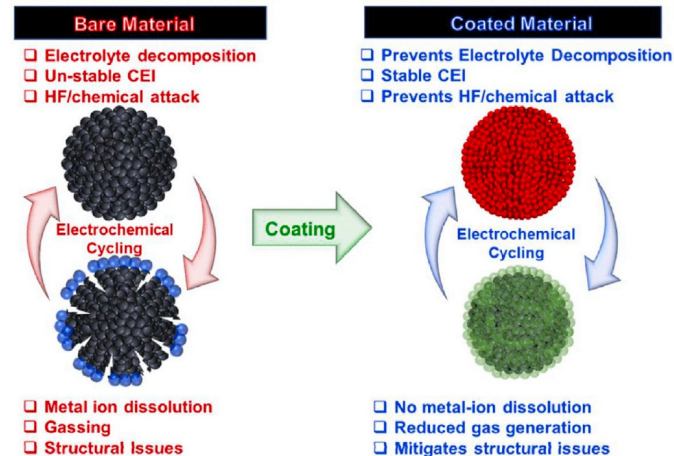
7 Постобработка: перспективы



Перелитирование / переразряд



Покрытие Li^+ и электрон-проводящими полимерами, неорганическими соединениями



8 Заключение

Дефекты кристаллической и микроструктуры нивелируются:

- гомогенным смешением источника лития и прекурсора
- оптимальным выбором источника лития, температурного режима и атмосферы высокотемпературного литирования

Возможно улучшение характеристик материала за счет:

- введения во время литирования добавок для допирования, модификации межзеренных границ, покрытия агломератов
- постобработки



Благодарности



23-73-30003

Skoltech

Energy

Center for
Energy Science
and Technology



Thx

