

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
Российской Академии Наук

На правах рукописи

Печень Лидия Сергеевна

**Оксидные электродные материалы для литий - ионных аккумуляторов.
Поиск путей достижения высоких электрохимических характеристик
структур, обогащенных литием**

Специальность 02.00.04 —
«Физическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук

Москва — 2021

Общая характеристика работы

Актуальность и степень разработанности

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) более двух десятилетий широко используются как источник энергии портативных устройств. На данный момент промышленно выпускаемые ЛИА достигли функциональных характеристик (доступная цена, энергоемкость, стабильность циклирования), позволяющих расширять область их применения. Актуальное свидетельство этого – растущий по всему миру рынок электротранспорта, работающего на литий-ионных батареях (ЛИБ). Появление новых технологий вызывает потребность в разработке новых и усовершенствовании имеющихся материалов для ЛИА прежде всего с целью увеличения их удельной энергоемкости и уменьшения стоимости. Наиболее узкое место ЛИА с этой точки зрения – материал положительного электрода (анода). Настоящая работа направлена на разработку анодных материалов ЛИА.

Первые производители ЛИА использовали в качестве анода кобальтат лития (LiCoO_2 , LCO) – «Sony Energetic Inc.», литий-марганцовую шпинель (LiMn_2O_4 , LMO) – «Bell Communications Research» и никелат лития (LiNiO_2) – «Moli Energy Ltd.». В последующие годы большое количество исследований было направлено на такие анодные материалы, как слоистые оксиды на основе различных переходных металлов (ПМ), в первую очередь Co, Ni и Mn¹, допированные соединения на основе LMO², LiFePO_4 (LFP) со структурой оливина³ и т.д. Помимо этого, ведутся работы по модификации поверхности (покрытия, формирование градиентных структур, структуры «ядро-оболочка») уже используемых анодных материалов, поскольку строение поверхности электродов является одним из значимых аспектов при работе ЛИА.

Обогащенные литием оксиды ПМ (Li-rich оксиды), впервые предложенные командой М. Тэккерей⁴, заинтересовали ученых более высокими электрохимическими показателями по сравнению с используемыми материалами анода. Разрядная емкость таких материалов может достигать >250 мАч/г при среднем разрядном напряжении 3.5-3.6 В. Также их преимуществами являются более низкая стоимость за счет большого содержания Mn и меньшая токсичность за счет снижения содержания Co в составе. Общую формулу обогащенных литием оксидов часто записывают в виде $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($M = \text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c$, $a+b+c=1$) и рассматривают как структуру, интегрированную из двух оксидов: Li_2MnO_3 и LiMO_2 с переменным составом металла. В литературе используют и другие нотации формулы данных соединений – $\text{Li}_{(1+y)}\text{M}'_{(1-y)}\text{O}_2$ или $\text{Li}[\text{Li}_y\text{M}'_{(1-y)}]\text{O}_2$, отражающие избыток лития относительно стехиометрии металлов. Однако, данный тип анодных материалов пока не нашел промышленного применения из-за ряда нерешенных проблем. Прежде всего, это связано с падением напряжения и разрядной емкости в процессе работы ЛИА с анодами на их основе. В литературе подчеркивается большая роль исходной структуры оксидов с избытком лития, поскольку их активация при заряде до высокого напряжения сопровождается структурной

¹ Lee M.-H., Kang Y.-J., Myung S.-T. et al. // *Electrochim. Acta*. 2004. V. 50. P. 939

² Patoux S., Sannier L., Ligner H. et al. // *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53. P. 4137

³ Safronov D. V., Pinus I. Yu., Profatilova I. A. et al. // *Inorg. Mater.* 2011. V. 47. P. 303

⁴ Thackeray M. M., Kang S. H., Johnson C. S. et al. // *J. Mater. Chem.* 2007. V. 17. P. 3112

перестройкой. Однако достоверно не установлено, являются ли материалы твердым раствором или композитом на уровне нанодоменов^{5, 6}, отсутствует понимание взаимосвязи микроструктуры оксидов и их электрохимических свойств.

Потребность в создании энергоемких катодных материалов для ЛИА, а также большое количество нерешенных вопросов для обогащенных литием оксидов обуславливают **актуальность** исследования. Выяснение причин деградации таких оксидов сделает возможным создание катодных материалов с улучшенными, по сравнению с используемыми в промышленности, электрохимическими показателями: энергоемкостью и мощностью, что существенно улучшит характеристики современных ЛИБ.

Объектом настоящего исследования выбраны обогащенные литием оксиды ПМ общего состава $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($M=\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c$, $a+b+c=1$).

Цель диссертационной работы – выявление возможных механизмов деградации обогащенных литием оксидов при использовании в качестве катодного материала ЛИА; поиск путей улучшения их электрохимических характеристик.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- 1) Исследование влияния метода и условий синтеза оксидов на примере состава $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ на их физико-химические свойства, в том числе структуру, микроструктуру, морфологию и электрохимические характеристики при использовании в качестве катода ЛИА в полуячейках с литиевым анодом. Определение оптимальных параметров синтеза с точки зрения разрядной ёмкости и ресурса катодов на их основе.
- 2) Определение влияния катионного замещения по позициям ПМ и Li различными допантами обогащенных литием оксидов состава $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ на их структуру, морфологию, физико-химические свойства и электрохимические характеристики.
- 3) Исследование влияния фазового состава обогащенных литием оксидов $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($x=0.2-0.5$) на морфологию, структуру, микроструктуру, физико-химические характеристики и функциональные свойства катодов на их основе.

Научная новизна работы

1. Впервые проведено комплексное исследование влияния фазового состава, допирования различными элементами, метода и условий синтеза на микроструктуру, морфологию и функциональные свойства обогащенных литием оксидов $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($M=\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c$, $a+b+c=1$, $x=0.2-0.5$).

2. Обнаружено, что тригональная LiMO_2 и моноклинная Li_2MO_3 фазы в структуре обогащенных литием оксидов формируют нанодоменную структуру, а также наноструктуры срастания. Найдено, что в обеих фазах присутствуют все три ПМ. Таким образом, впервые показано, что при разных способах синтеза моноклинная фаза в оксидах исследованных составов формируется в виде ограниченного твердого раствора Li_2MO_3 ($M=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$).

⁵ Zheng J., Xu P., Gu M. et al. // Chem. Mater. 2015. V. 27. P. 1381

⁶ Shukla A. K., Ramasse Q. M., Ophus C. et al. // Nature Comm. 2015. V. 6. P. 8711

3. Установлена зависимость деградации обогащенных литием катодных материалов в процессе циклирования с формированием шпинелеподобной фазы. Впервые показано, что процесс электрохимической деинтеркаляции лития в этой фазе лимитирует кинетику процесса в целом.

4. Установлено, что основным механизмом, способствующем формированию шпинелеподобной структуры при циклировании является процесс миграции ионов ПМ. Данные по исследованию эффекта допирования свидетельствуют в пользу того, что ключевым фактором улучшения стабильности материалов является энергия связи допанта с кислородом. Впервые показано, что введение ионов магния на разные позиции в оксиде оказывает разный эффект на его электрохимические характеристики.

5. Впервые показано влияние фазового состава оксида на его микроструктуру, и обнаружена связь микроструктуры оксида с мобильностью ионов лития. Оксид состава $0.35\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.65\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ содержит наибольшее количество структур сростания с ультратонкими слоями фаз с высокой плотностью границ раздела нанодоменов, что способствует диффузии ионов лития. Этот вывод подтверждается результатами циклической вольтамперометрии и гальваностатического прерывистого титрования.

Теоретическая и практическая значимость

Выбранная схема работы, включающая в себя изучение влияния метода и условий синтеза, фазового состава и природы вводимых допантов на микроструктуру получаемого оксида позволяет сделать выводы о причинах процессов деградации обогащенных литием материалов и о возможных способах подавления этих процессов.

Создание новых катодов для ЛИА является одной из наиболее актуальных проблем современной химии материалов. Полученные в ходе работы результаты представляют практический интерес для разработки энергоемких катодных материалов ЛИА.

Методология и методы исследования

Синтез обогащенных литием оксидов различного состава $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($M=\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c$, $a+b+c=1$) осуществляли методами: 1) соосаждения карбонатных (гидроксидных) прекурсоров ПМ с последующей твердофазной реакцией с гидроксидом лития; 2) горения растворов (модифицированный метод Печини).

Структуру соединений определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Химический состав соединений определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Химическое состояние металлов определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Удельная поверхность образцов ($S_{уд}$) измерена методом БЭТ с использованием низкотемпературной адсорбции азота. Морфологию, микроструктуру, а также равномерность распределения элементов по составу полученных оксидов изучали с помощью сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) микроскопии в комплексе с локальной электронной дифракцией (ЭД) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС/EDX). Проведен анализ распределения частиц по размерам с помощью лазерного анализатора. Изучены магнитные свойства образцов. Константы Кюри (C) и температуры Кюри-Вейсса (θ)

определяли с использованием закона Кюри-Вейсса. Электрохимические испытания образцов в качестве катодного материала проводили в литиевых полужайках с металлическим литием в качестве анода на зарядно-разрядных стендах в режиме гальваностатического циклирования и в режиме гальваностатического прерывистого титрования (ГПТТ). Циклическую вольтамперометрию (ЦВА) проводили в трехэлектродных ячейках при разных скоростях развертки.

Положения, выносимые на защиту

1) Оптимальные условия синтеза обогащенных литием оксидов $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ($x = 0.2-0.5$) методами соосаждения и модифицированным процессом Печини для получения высоких электрохимических характеристик.

2) Структура и микроструктура обогащенных литием оксидов. Доказательство существования в составе оксидов моноклинной фазы Li_2MO_3 в виде ограниченного твердого раствора ($M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$).

3) Зависимость деградации обогащенных литием катодных материалов от формирования шпинелеподобной фазы в процессе циклирования. Исследование кинетики процесса электрохимической интеркаляции-деинтеркаляции лития.

4) Влияние катионного замещения на электрохимические свойства катодов на основе исследуемых оксидов. Зависимость стабильности циклирования материалов от энергии связи кислород-допант при введении допанта на разные позиции.

5) Зависимость микроструктуры, кинетики процесса циклирования и структурной устойчивости обогащенных литием оксидов от фазового состава.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в проведении экспериментов и интерпретации полученных данных. Лично автором был осуществлен анализ литературных данных, подготовка и проведение синтезов оксидов, подбор условий и проведение электрохимических испытаний оксидов в качестве катодных материалов в различных режимах, в том числе разработка программы для расчета коэффициента диффузии ионов лития по данным гальваностатического прерывистого титрования, интерпретация и обсуждение результатов всех физико-химических исследований и их обобщение. Автор представлял результаты работы в форме устных выступлений на всероссийских и международных конференциях и осуществлял подготовку статей совместно с соавторами.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается согласованностью данных, полученных с применением комплекса современных физико-химических методов исследования.

Основные результаты работы опубликованы в 22 печатных работах, в том числе в 5 статьях в научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, в 4 статьях по результатам международных конференций и в 13 тезисах докладов всероссийских и международных конференций. Основная часть исследований проводилась в рамках проектов РНФ 17-13-01424 и РНФ 20-13-00423, а также в рамках Государственного задания № 44.1.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа изложена на 165 страницах, содержит введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение, благодарности, список сокращений и условных обозначений, список литературы (183 источника), список рисунков (76 рисунков), список таблиц (15 таблиц) и приложение с дополнительным материалом (18 рисунков и 3 таблицы).

Основное содержание работы

1. Литературный обзор. В первой главе диссертации проведен анализ литературных данных по тематике работы. Рассмотрены основные катодные материалы ЛИА и методы улучшения функциональных свойств этих материалов. Проанализировано современное состояние исследований обогащенных литием оксидов, рассмотрены главные проблемы данного типа катодов.

2. Экспериментальная часть. Во второй главе диссертации приведены описания материалов и оборудования, использованных при исследованиях. Представлены методики синтезов и физико-химических анализов, а также электрохимических тестов материалов в качестве катода ЛИА.

3. Обсуждение результатов. В третьей части работы обсуждаются основные результаты диссертационного исследования.

В разделе 3.1. представлены результаты физико-химических исследований оксидов состава $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, полученных при разных условиях синтеза. Обсуждается влияние метода и условий синтеза на морфологию и структуру материалов и на функциональные свойства катодов на их основе.

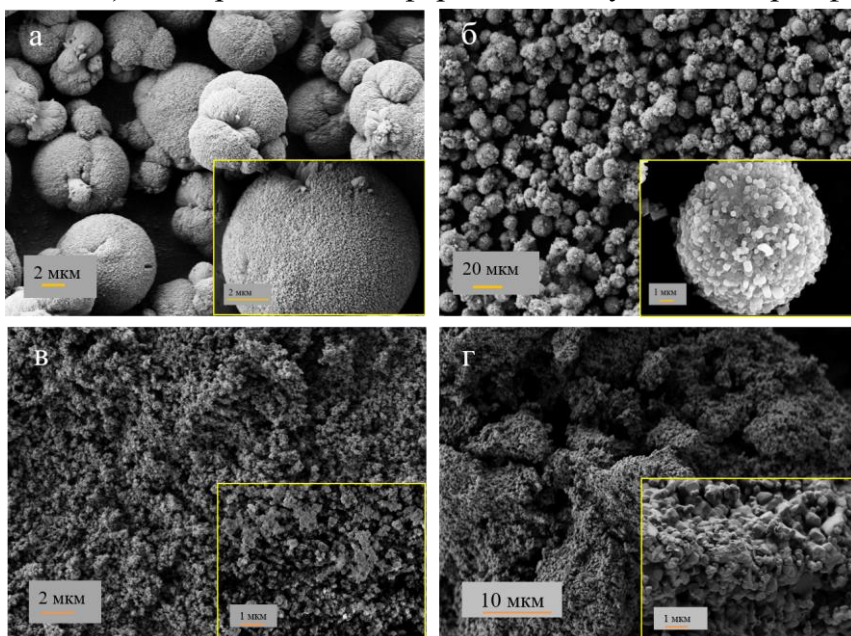
Для синтеза использовали метод соосаждения карбонатов и гидроксидов ПМ (Ni, Co, Mn) в инертной атмосфере с последующей твердофазной реакцией с моногидратом

LiOH, и метод горения (модифицированный процесс Печини).

Рисунок 3.1 — Микроснимки карбонатного прекурсора $\text{Mn}_{0.666}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.167}\text{CO}_3$ (а), гидроксидного прекурсора $\text{Mn}_{0.666}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.167}(\text{OH})_2$ (в) и оксидов состава $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, образец LR-CC (б), образец LR-CH (г).

При соосаждении изучали влияние природы осадителя (карбонат натрия (образец LR-CC) и гидроксид

натрия (образец LR-CH)). Микрофотографии для карбонатного и гидроксидного прекурсоров образцов LR-CC и LR-CH приведены на Рисунке 3.1 (а, в), соответственно.



Можно видеть, что в случае карбонатного прекурсора получены шарообразные агломераты с равномерным распределением по размерам ($D_{50}=10-15$ мкм) и мелким размером частиц порядка 50-150 нм. В случае гидроксида частицы практически не собраны в агломераты и имеют больший размер первичных частиц, чем в карбонате, порядка 200-400 нм.

При проведении твердофазной реакции карбонатного прекурсора с гидроксидом лития (Рисунок 3.1б) размеры агломератов сохраняются. Размер первичных частиц оксидов LR-CC несколько увеличивается и составляет $\approx 200-700$ нм. Оксид, полученный из гидроксидного прекурсора, после твердофазной реакции собирается в крупные агломераты ($D_{50}=33$ мкм, Рисунок 3.1г) с размером первичных частиц до 700 нм. Оксиды, полученные из гидроксидных прекурсоров, показали худшую воспроизводимость по составу по сравнению с карбонатным методом. Для получения карбонатного прекурсора найдены оптимальные параметры синтеза, при которых были получены лучшие результаты при электрохимическом тестировании. Температура составила 60°C , скорость перемешивания 1000 об/мин, pH – 7.5 и скорость осаждения – 1 мл/мин. Время осаждения – 15-16 ч. Прекурсоры после промывки сушили в инертной атмосфере Ar.

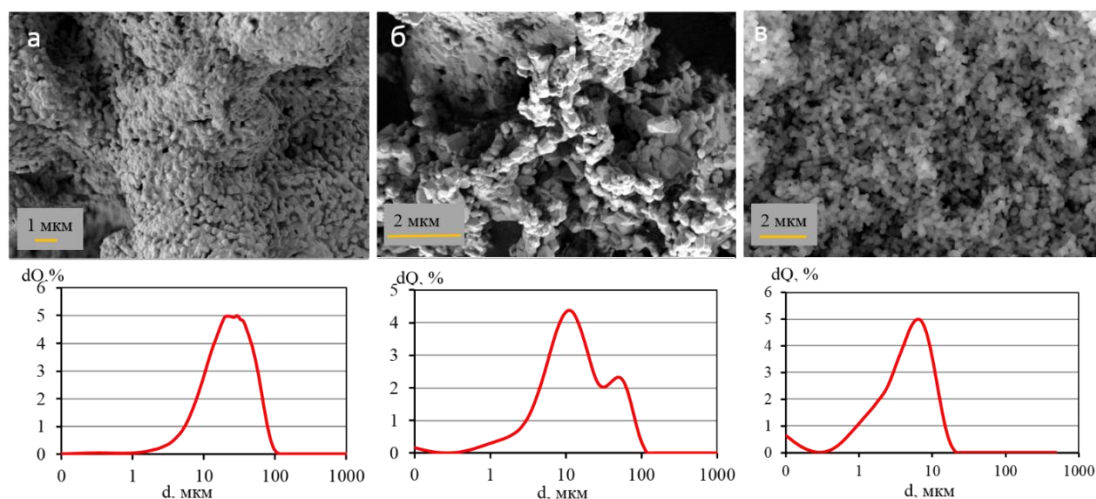


Рисунок 3.2 — Микрофотографии образцов LR-P0 (а), LR-P1 (б) и LR-P2 (в) состава $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ и распределение агломератов по размерам для них же.

При получении образцов методом горения (модифицированным процессом Печини) исследовали влияние отношения органического топлива (лимонной кислоты и этиленгликоля) к нитратам металлов (φ) на их функциональные свойства. Образец LR-P2 получен по классической схеме метода Печини⁷ при стехиометрическом отношении лимонной кислоты (ЛК) к нитратам металлов (Me) и отношении этиленгликоля (ЭТГ) к ЛК = $n(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) : n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 4$ ($\varphi=18$). При синтезе образца наблюдался слабый процесс горения по всему объему реакционной смеси. В результате получен рыхлый порошок, состоящий из мелких (100-300 нм), близких по размерам частиц (средний размер 200 нм) с низкой степенью кристалличности (Рисунок 3.2в). Образцы LR-P0 и LR-P1 получены с более низкой концентрацией органического топлива: при $\varphi=2.6$ для LR-P0 ($n(\text{ЛК}) : n(\text{Me}) = 0.36$ и $n(\text{ЭТГ}) : n(\text{ЛК}) = 2.86$) и $\varphi=6.8$ для LR-P1 ($n(\text{ЛК}) : n(\text{Me}) = 0.4$ и $n(\text{ЭТГ})$

⁷ Liu W., Farrington, G., Chaput F. et al. // J. Electrochem. Soc. 1996. V.143. P.879.

: $n(\text{ЛК}) = 4.0$). При синтезе этих образцов процесс горения протекал быстро с частичным воспламенением реагентов, особенно для образца LR-P0, что приводило к образованию более крупных агломератов в отличие от образца LR-P2 (Рисунок 3.2 (а, б)). Размер первичных частиц несколько увеличивается в ряду образцов LR-P0 > LR-P1 > LR-P2. Для образца LR-P0 он составляет 300-500 нм, а для LR-P1 – в среднем 300-350 нм при довольно широком разбросе от 150 до 600 нм, что в совокупности с бимодальным распределением агломератов по размерам (Рисунок 3.2б) говорит о возможной иерархической структуре в данном образце.

Дифрактограммы всех полученных оксидов схожи между собой. Основные рефлексы описаны на базе тригональной структуры (пр. гр. $R\bar{3}m$) (Рисунок 3.3). Пики низкой интенсивности в районе углов $20-30^\circ 2\theta$ (вставка Рисунок 3.3) отнесены к моноклинной структуре с пр. гр. $C2/m$, которую характеризует катионное упорядочение Li в слоях ПМ.

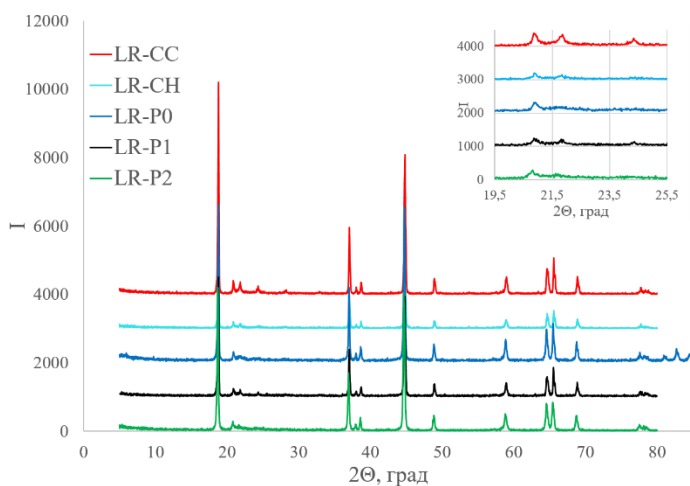


Рисунок 3.3 — Дифрактограммы полученных оксидов. На вставке показаны пики низкой интенсивности ($20-30^\circ 2\theta$), принадлежащие моноклинной фазе с пр. гр. $C2/m$.

Параметры элементарных ячеек тригональной $R\bar{3}m$ фазы определяли методом наименьших квадратов; во всех образцах они близки друг к другу, изменяясь от $a = 2.85060(6) \text{ \AA}$, $c = 14.2366(3) \text{ \AA}$ для LR-P1 до $a = 2.84772(3) \text{ \AA}$, $c = 14.2229(4) \text{ \AA}$ для LR-CC. Из

спектров РФЭС получено, что зарядовые состояния Mn, Co и Ni в полученных оксидах равны соответственно 4+, 3+ и 2+. Результаты химического анализа для полученных обогащенных литием оксидов хорошо совпадают с заложенными соотношениями

МЕТАЛЛОВ.

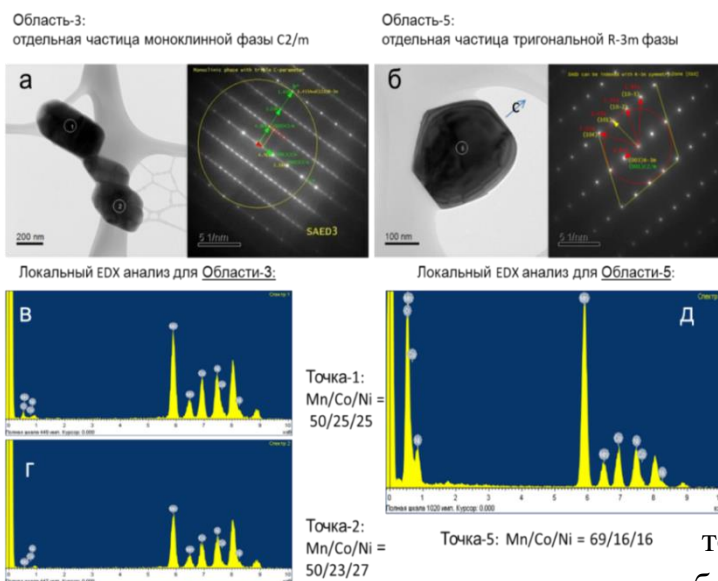


Рисунок 3.4 — Светлопольные снимки для зерен моноклинной ($C2/m$) фазы в образце LR-CC с расшифровкой ЭД (а) и зерен тригональной $R\bar{3}m$ фазы с расшифровкой ЭД (б), а также элементный EDX анализ моноклинной (в, г) и тригональной (д) фаз.

Результаты ПЭМ/ЭД/(ЭДС/EDX) подтвердили присутствие тригональной и моноклинной структур в синтезированных образцах. Кроме того, по данным локального элементного

анализа в обеих фазах оксидов, полученных разными методами, присутствуют все три ПМ ($M = \text{Mn, Ni, Co}$) (Рисунок 3.4).

Таким образом, обе фазы представляют собой ограниченные твердые растворы. Для тригональной фазы существование ограниченных твердых растворов в системе $\text{LiNiO}_2\text{-LiCoO}_2\text{-LiMnO}_2$ хорошо изучено⁸. В моноклинной структуре катионные позиции (4h позиции Вайкоффа) занимаются не чистым Mn, а смесью трех катионов – Ni, Co и Mn, что показано нами впервые для моноклинной фазы в оксидах исследованных составов.

Кривые первого цикла разряда до 4.8 В для всех образцов при удельном токе 15-20 мА/г показаны на Рисунке 3.5а.

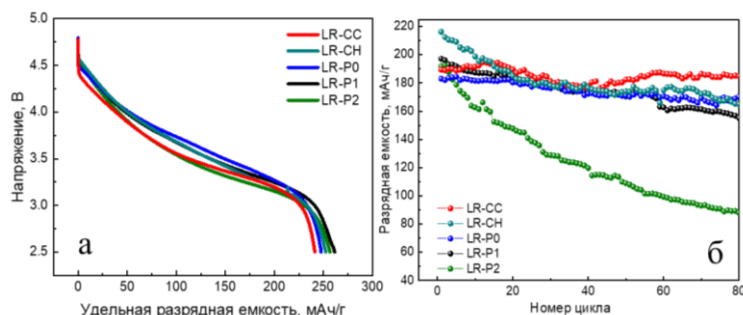


Рисунок 3.5 — Разрядные кривые образцов при токе разряда 20 мА/г в диапазоне напряжений 2.5-4.8 В – 1-ый цикл (а) и циклический ресурс в диапазоне напряжений 2.5-4.8 В при токе разряда 80 мА/г (б).

Разрядные емкости всех образцов близки и составляют $\approx 240\text{-}260$ мАч/г, наименьшее значение наблюдали для образца LR-CC, для него разрядная емкость составляет 240 мАч/г, а наибольшее – для образца LR-P1 (260 мАч/г). Заметно, что напряжение разряда отличается для образцов. Рассчитанные значения средних напряжений при токе разряда 20 мА/г, составили: 3.54 В для LR-CC, 3.59 – LR-CH, 3.64 – LR-P0, 3.57 – LR-P1, 3.50 – LR-P2.

Кривые циклируемости всех образцов в диапазоне напряжений 2.5-4.8 В при удельном токе разряда – 80 мА/г приведены на Рисунке 3.5б. При этом токе разряда начальные емкости образцов ($\approx 185\text{-}200$ мАч/г) также близки друг к другу, некоторое отличие наблюдается для образца LR-CH, его разрядная емкость ≈ 215 мАч/г. Однако, поведение образцов при циклировании сильно разнится. Так, образец LR-P2, полученный

при стандартных условиях метода Печини, к 80-ому циклу теряет $\approx 50\%$ разрядной емкости. Лучшей циклируемостью обладают образцы LR-P0, полученный при меньшем соотношении органической части реагентов к нитратам Me, и LR-CC, полученный соосаждением из карбонатного прекурсора.

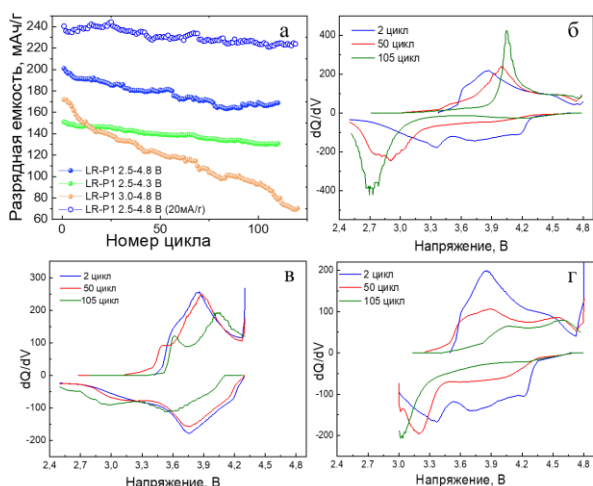


Рисунок 3.6 — Циклирование образца LR-P1 в разных диапазонах напряжений, ток разряда 80 мА/г (а), dQ/dV кривые для того же образца в диапазоне напряжений 2.5-4.8 В (б), 2.5-4.3 В (в) и 3.0-4.8 В (г) при токе 80 мА/г.

Для всех оксидов проведено также электрохимическое тестирование в разных диапазонах напряжения с целью изучения влияния различных факторов на деградацию материалов. Результаты такого циклирования на примере образца LR-P1 приведены на Рисунке 3.6а.

⁸ Koyama Y., Makimura Y., Tanaka I. et al. // J. Electrochem. Soc. 2004. V.151. P. A1499.

Видно, что падение емкости при циклировании максимально не в самом широком диапазоне 2.5-4.8 В, как можно было бы ожидать, а в диапазоне напряжений 3.0-4.8 В (Рисунок 3.6а). Падение напряжения в процессе циклирования максимально в интервале 2.5-4.8 В. Наблюдаемые нами меньшие емкости и большие значения среднего разрядного напряжения в интервале циклирования 3.0-4.8 В по сравнению с диапазоном напряжений 2.5-4.8 В характерны для всех полученных оксидов. Эти результаты позволяют предположить, что процесс структурной перестройки, инициированный высоким напряжением, постепенно приводит к формированию электрохимически активной фазы с катодным пиком при 2.7-3.0 В, который мы наблюдаем на кривых dQ/dV (Рисунки 3.6 (б, в, г)), по-видимому, дефектной шпинели по аналогии с ⁹, что вызывает падение напряжения разряда в процессе циклирования, но при этом дает прибавку разрядной емкости.

Для более детального рассмотрения исследуемых процессов проведено циклирование образцов при меньшем разрядном токе (20 мА/г).

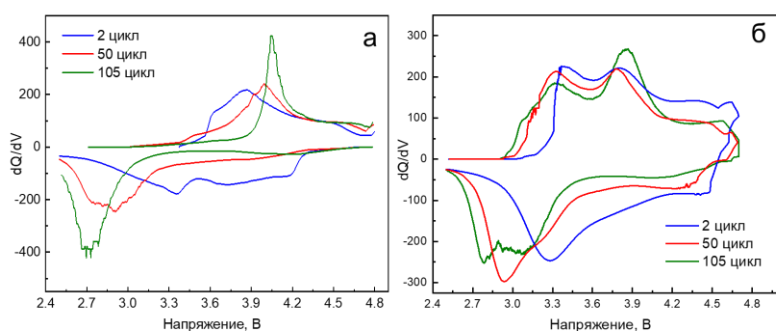


Рисунок 3.7 — dQ/dV кривые для образца LR-P1 в диапазоне напряжений 2.5-4.8 В при токе 80 мА/г (а) и 20 мА/г (б).

Разрядная емкость и среднее разрядное напряжение при этом токе в диапазоне напряжений 2.5-4.8 В показаны на том же Рисунке 3.6. Как видно из рисунка, наблюдается значительный прирост разрядной емкости, однако падение среднего разрядного напряжения при этом меньше, чем при высокой скорости. На Рисунке 3.7 приведено сравнение dQ/dV кривых циклирования для того же образца LR-P1 при разных токах. Из приведенного рисунка видно, что при разряде малыми токами на больших циклах отчетливо проявляются два дополнительных пика: анодный приблизительно при 3.3 В и широкий катодный при 3.1 В. При этом катодный пик при 2.7-2.8 В сохраняется и появляется небольшое плечо в анодной части при 3.0 В. Проявление дополнительных редокс пиков при малой скорости циклирования и их отсутствие на дифференциальных кривых при больших токах может быть объяснено кинетическими затруднениями. Вид дифференциальных кривых показывает, что при высокой скорости циклирования кинетически затруднено восстановление никеля (отсутствие пика восстановления), в то время как для марганца в дефектной шпинели, которая проявляется в катодной области пиком при 2.7 В, лимитирующим является процесс деинтеркаляции лития из этой фазы.

Таким образом, тот факт, что емкость в интервале 3.0-4.8 В значительно ниже, а падение напряжения меньше, чем в более широком диапазоне, может быть обусловлено тем, что формирующаяся дефектная шпинель электрохимически активна, однако процесс

⁹ Thackeray M.M. // Prog. Solis State Chem. 1997, V.25, P.1-71

в этой области при высоких токах кинетически заторможен, особенно в области деинтеркаляции лития.

Электрохимическое поведение образцов при циклировании при разных токах разряда в диапазоне напряжений 2.5-4.8 В приведено на Рисунке 3.8. Образец LR-P2 показал худшие характеристики в данном эксперименте; лучшие показатели имеет образец LR-P1.

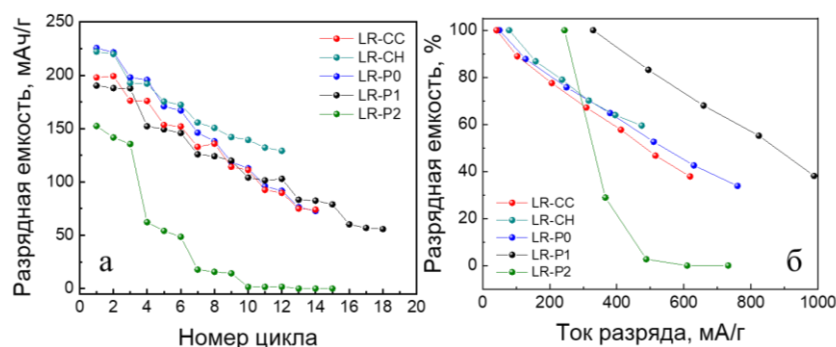


Рисунок 3.8 — Зависимость разрядной емкости от номера цикла при разном токе разряда (а) и зависимость остаточной разрядной емкости от тока разряда для всех образцов (б).

показали

Таким образом, лучшие результаты в электрохимических тестах

образцы LR-P0, LR-CC и LR-P1.

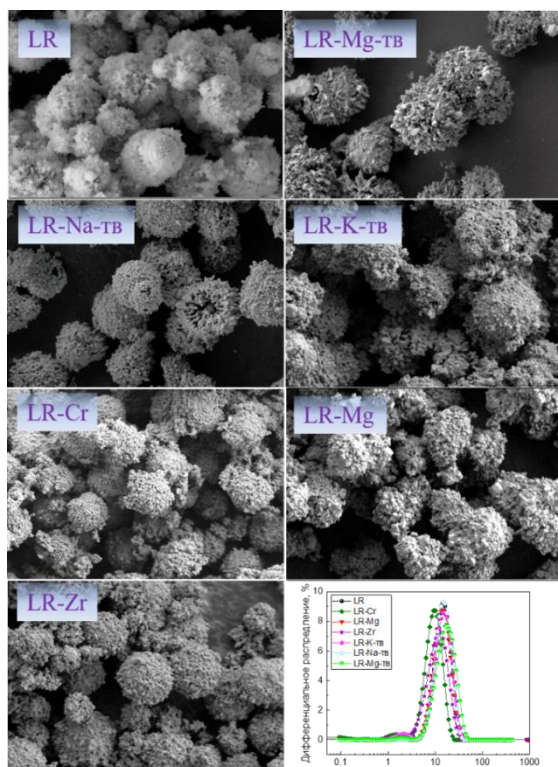
Образцы, полученные методом соосаждения карбонатов, показали также и более воспроизводимые результаты, поэтому при дальнейшей работе использовали карбонатный метод осаждения прекурсора. Что касается метода горения, то поскольку разница в электрохимическом поведении образцов LR-P0 и LR-P1 незначительна, при дальнейших исследованиях были использованы условия синтеза LR-P1 при $\varphi=6.8$ ($n(\text{ЛК}) : n(\text{Me}) = 0.4$ и $n(\text{ЭТГ}) : n(\text{ЛК}) = 4.0$), так как они способствуют более контролируемому процессу без значительного уноса вещества. Определенные в обоих методах параметры синтеза обогащенных литием оксидов были использованы в дальнейших исследованиях.

В разделе 3.2 изучено влияние различных допантов на электрохимические свойства оксида состава $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, в другой нотации $\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ (образец LR). Исследовали стабильность циклирования, падение напряжения и скоростные характеристики допированных оксидов. В качестве допантов использованы K, Na, Mg, Cr и Zr. Для допирования по позициям лития выбраны K, Na, Mg. Для допирования по позициям ПМ – трехвалентный (Cr), двухвалентный (Mg) и четырехвалентный (Zr) металлы. Допированные образцы (обозначены как LR-M) синтезированы методом соосаждения с последующей твердофазной реакцией с LiOH \cdot H₂O. Калий в виде KOH, натрий в виде NaOH и магний в виде MgO вводили на твердофазной стадии синтеза в количестве 2 мол % от суммы Li и M (M = K, Na, Mg). Образцы $\text{Li}_{(1.20-x)}\text{M}_x\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ обозначены как LR-K-тв, LR-Na-тв и LR-Mg-тв. Для исходного образца LR и для этих образцов использован один и тот же промежуточный карбонатный прекурсор. Хром (образец LR-Cr), магний (LR-Mg) и цирконий (LR-Zr) вводили на стадии совместного соосаждения карбонатов металлов. Соответствующие концентрации допантов для этих образцов составили 2 мол % от суммы ПМ ($\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.11}\text{Cr/Mg/Zr}_{0.02}\text{O}_2$). Данные ИСП-МС анализа показали концентрации, близкие к заложенным значениям.

По данным РФА образцы хорошо описываются тригональной структурой с пр. гр. $R\bar{3}m$. На дифрактограммах всех образцов наблюдаются также уширенные пики рефлексов моноклинной формы. Дифрактограммы оксидов схожи, сильных отличий в уширениях пиков и их положениях не наблюдается. При моделировании дифрактограмм найдено, что значения параметров ячеек обеих фаз имеют сильную корреляцию, поскольку их рефлексы перекрываются. Вклад в перекрывающиеся пики гораздо выше у тригональной модификации, а уникальные пики моноклинной модификации сильно уширены, в связи с этим установить достоверно параметры моноклинной модификации не удалось. Методом Ритвельда достоверно установлены только параметры ячейки тригональной фазы во всех образцах, значения приведены в Таблице 1. Все используемые допанты имеют больший ионный радиус в сравнении с ПМ, входящими в базовый состав, в соответствии с этим находятся и определенные параметры решетки. Наибольшее увеличение отмечается для образцов с Mg и Zr.

Таблица 1. Параметры ячейки тригональной фазы в допированных образцах

	LR	LR-Na-тв	LR-K-тв	LR-Mg-тв	LR-Cr	LR-Mg	LR-Zr
$a, \text{Å}$	2.84772(3)	2.84830(6)	2.84894(9)	2.85207(7)	2.84936(4)	2.84911(4)	2.85040(7)
$c, \text{Å}$	14.2229(4)	14.2178(5)	14.2250(4)	14.2379(4)	14.2269(5)	14.2266(5)	14.2340(9)
$V, \text{Å}^3$	99.888	99.893	99.988	100.299	100.031	100.011	100.154
Доля C2/m фазы, %	29	26	31	31	26	32	34



Полученные образцы близки друг к другу по размерам агломератов и характеризуются узким распределением агломератов по размерам (Рисунок 3.9). Наибольшие отклонения от образца сравнения в распределении частиц показали LR-Cr и LR-Mg-тв. Вместе с тем, допированные образцы обнаруживают довольно большой разброс по размеру первичных частиц. В то время как исходный образец LR имеет средний размер первичных частиц 200-500 нм, в допированных образцах имеются отдельные частицы размером от 1.5 до 3 мкм.

Рисунок 3.9 — Микрофотографии и распределение агломератов по размерам для допированных образцов и образца сравнения LR.

По размеру первичных частиц наибольшие отклонения от образца LR показали образцы с Mg и K на позициях лития. Анализ СЭМ EDX показал равномерное распределение всех элементов по частицам оксидов.

Методом РФЭС определены энергии связей фотоэлектронных линий элементов по спектрам высокого разрешения для всех оксидов кроме LR-K-тв и LR-Na-тв. Энергии

связи Mn2p3 для образцов одинаковы и составляют 642.0 эВ, что типично для иона Mn⁴⁺. Энергия связи Co2p3 для образцов находится в диапазоне значений 779.8-779.9 эВ. Спектры Co2p3 имеют одинаковую форму – достаточно узкий асимметричный пик и сателлит, сдвинутый на +9.7 эВ с интенсивностью 7-9 %, что характерно для Co³⁺. Спектры Ni2p для всех образцов подобны по форме – широкий пик и сильный сателлит, отстоящий на +6.5 эВ. Полученные значения энергий связи Ni2p3 соответствуют заряду иона 2+. Энергия связи Mg1s в образцах LR-Mg и LR-Mg-тв составила 1302.9 эВ, величина характерная для зарядового состояния ионов Mg²⁺. Энергия связи Zr3d, равная 182.0 эВ, соответствует Zr⁴⁺ в образце LR-Zr. На спектре Cr2p3 в образце LR-Cr обнаружено два дублета: дублет 1-1' E_{св}(Cr2p3/2)=577.0 эВ (30 %) и дублет 2-2' E_{св}(Cr2p3/2)=579.7 эВ (70 %). Последний приписывают Cr⁶⁺¹⁰. Медленное окисление гидроксида хрома до 6-валентного состояния возможно в присутствии ионов щелочных металлов. Имеются также данные о возможном окислении до Cr⁶⁺ в присутствии MnO₂ в водной среде¹¹.

Зарядно-разрядные кривые первого цикла гальваностатического циклирования до напряжения 4.8 В при токе 20 мА/г для образцов с Mg, Cr и Zr, допированных по позициям ПМ, представлены на Рисунке 3.10а.

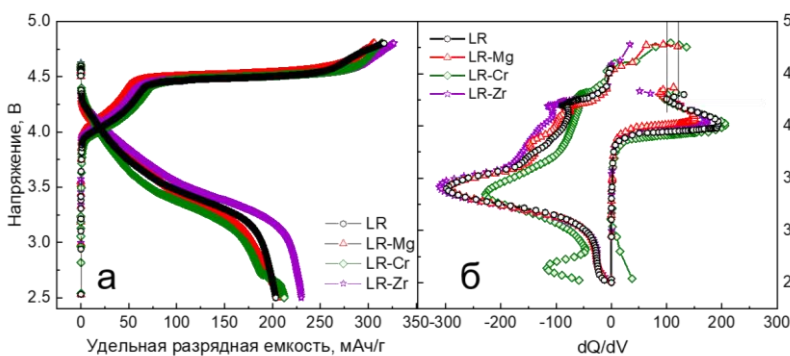


Рисунок 3.10 — Зарядно-разрядные кривые 1-ого цикла до высокого напряжения (а) и первая производная емкости по напряжению от напряжения на том же цикле (б) (диапазон напряжений 2.5-4.8 В, ток 20 мА/г, анодный пик при 4.5 В не показан).

Соответствующие им дифференциальные кривые емкости по напряжению показаны на Рисунке 3.10б.

На зарядных кривых наблюдается два плато, одно из которых соответствует деинтеркаляции Li из тригональной фазы, сопровождающейся окислением Ni и Co – ему соответствует пик при 4.0–4.05 В на дифференциальной кривой. Положение пика несколько смещается в зависимости от образца. Второе длинное плато при 4.5 В соответствует дальнейшему удалению Li, связанному с моноклинной фазой и редокс процессом с участием кислорода. Разрядные кривые сглажены, а дифференциальные кривые характеризуются присутствием обратного катодного пика при 3.4 В, соответствующего восстановлению Ni и Co. Значительно отличается поведение образца LR-Cr. Уже в первом цикле на разрядной кривой для него наблюдается небольшое плато на 2.6 В, необычное для таких структур. На дифференциальной кривой этому плато соответствует пик, который не может быть отнесен к появлению в системе фазы, с пиком при 2.7-2.9 В (со структурой шпинели¹²). В работе¹³ наличие пика при 2.6 В трактуют как

¹⁰ Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P. et al. // Appl. Surf. Sci. 2011, V.257, P.2717; https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx

¹¹ Apte A., Tare V., Bose P. // J. Hazard. Mater. 2006. V. 128. № 2–3. P. 164.

¹² Gu M., Belharouak T., Zheng J. et al // ASN Nano 2013. V. 7 P. 760.

¹³ Mangani I.R., Park C.W., Yoon Y.K. et al. // J. Electrochem. Soc. 2007. V. 154. № 4. P. A359.

результат процесса окисления первоначально присутствующего Cr^{3+} или как возможное наличие обратимо работающей фазы Li_2CrO_4 . Однако в нашем случае Cr^{6+} присутствует в исходном соединении (данные РФЭС). Возможно, в данном диапазоне напряжений при разряде происходит восстановление Cr^{6+} до более низких степеней окисления. Обратного пика окисления в нашем случае нет, а пик при 2.6 В исчезает в процессе циклирования. Наибольшей емкостью и меньшей величиной необратимости в 1-ом цикле обладает LR-Zr. Поскольку в процессе циклирования снижается не только разрядная емкость, но и среднее разрядное напряжение, для оценки работоспособности использовано изменение удельной энергии (Рисунок 3.11).

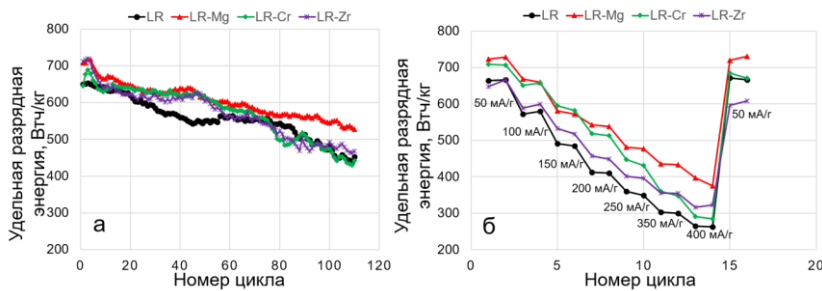


Рисунок 3.11 — Удельная энергия, отдаваемая материалом на разряде в диапазоне 2.5–4.8 В при токе 80 мА/г, в зависимости от номера цикла (а) и от удельного тока разряда (б).

Введение Cr и Zr мало влияет на работоспособность катодных материалов. Однако, площадь под кривой зависимости удельной энергии от числа циклов для этих образцов все же несколько выше, чем для образца LR. Это свидетельствует о большей величине запасаемой и отдаваемой энергией за фиксированное число циклов заряд/разряд. Образец LR-Mg демонстрирует более высокие значения удельной энергии, чем все остальные (Рисунок 3.11а) и циклируется лучше других образцов. Этот же оксид показывает лучшие характеристики при разряде высокими токами (Рисунок 3.11б). По сравнению с образцом LR лучшую циклируемость при больших токах показывают все допированные оксиды, что, скорее всего, связано с большим ионным радиусом допантов. Кривые заряда-разряда на 80-ом цикле в том же диапазоне напряжений для этих образцов приведены на Рисунке 3.12а.

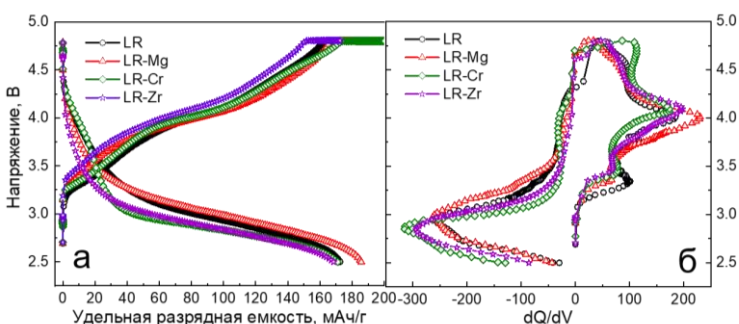


Рисунок 3.12 — Зарядно-разрядные кривые на 80-ом цикле (а) и первая производная емкости по напряжению на 80 цикле (б) (диапазон 2.5–4.8 В, удельный ток 80 мА/г).

Среднее разрядное напряжение для образцов LR и LR-Mg несколько больше, чем для образцов допированных Cr и Zr, около 3.10 В. Оксид LR-Mg сохраняет значительно большую разрядную емкость по сравнению с другими допированными оксидами. Кривые первой производной разрядной емкости по напряжению, показывающие редокс-потенциалы в процессе электрохимической работы ячейки, приведены на Рисунке 3.12б. Катодный пик в районе 2.7 В подтверждает образование шпинельной фазы во всех оксидах, однако смещение в сторону низких напряжений для образцов с Cr и Zr больше, чем для LR-Mg. Элементы, выбранные нами для допирования отличаются зарядом и энергией связи с кислородом

(E_{M-O}). Ионные радиусы допантов близки друг к другу. У хрома и циркония энергия связи E_{M-O} больше, а у Mg меньше, чем у ПМ (кобальта, марганца и никеля). Большая энергия связи Cr и Zr должна способствовать ослаблению связи ПМ с кислородом и их миграции на тетраэдрические позиции Li. В литературе процесс миграции ПМ рассматривается как один из основных механизмов формирования шпинели или шпинелеподобной структуры в процессе циклирования. При циклировании большими токами формирование такой структуры может стать основным путем деградации материалов¹⁴. Введение Mg на позиции ПМ с меньшей энергией связи с кислородом должно усиливать связь ПМ с кислородом, затрудняя их миграцию и подавляя фазовый переход. Действительно, мы наблюдаем лучшую циклируемость образца с магнием по сравнению не только с LR-Cr, но и с LR-Zr. При одинаковых ионных радиусах Mg и Zr энергия связи Zr с кислородом значительно больше, и LR-Zr циклируется хуже LR-Mg. При этом не исключена роль разных зарядов использованных допантов. В случае введения двухвалентных ионов появляются вакансии кислорода, которые по некоторым литературным данным¹⁵ также могут улучшать электрохимические показатели обогащенных литием оксидов.

Рассмотрим электрохимическое поведение оксидов, допированных в позиции Li. Зависимости удельной разрядной энергии для оксидов LR-K-тв, LR-Na-тв, LR-Mg-тв в сравнении с недопированным оксидом LR показаны на Рисунке 3.13.

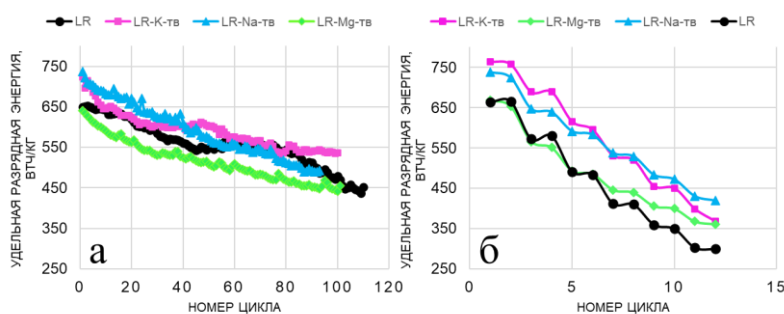


Рисунок 3.13 — Удельная энергия, отдаваемая материалом при разряде в диапазоне 2.5-4.8 В при удельном токе 80 мА/г, в зависимости от номера цикла (а) и от удельного тока разряда (80, 160, 240, 320, 400, 480 мА/г) (б).

Данные показывают, что, как и в случае введения ионов с большим радиусом на позиции ПМ, введение в слой лития K и Na с большими ионными радиусами, чем у Li, приводит к увеличению параметров кристаллической решетки и значительно улучшает скоростные свойства катодов на основе LR-K-тв и LR-Na-тв (Рисунок 3.13б). Вместе с тем, введение калия более эффективно с точки зрения циклируемости: для LR-Na-тв, в отличие от LR-K-тв, существенного улучшения циклируемости не наблюдается (Рисунок 3.13а).

Введение Mg на позиции Li (LR-Mg-тв) в отличие от введения на позиции ПМ (LR-Mg, рис. 3.11) негативно сказалось на величине удельной разрядной энергии и ее сохранении. К 90-ому циклу для образца LR-Mg-тв остаточная разрядная энергия составила 67%, в то время как, для образца LR-Mg – 78%. Таким образом, введение магния на позиции лития менее благоприятно, чем на позиции ионов ПМ. E_{M-O} лития меньше, чем E_{M-O} магния, что так же, как и в случае внедрения на позиции ПМ, может ослаблять связь последних с кислородом. Кроме того, увеличение заряда в слое лития может затруднить внедрение ионов лития при разряде.

¹⁴ Manthiram A., Knight J.C., Myung S.-T. et al. // Adv. Energy Mater. 2016. V. 6. № 1. P. 1501010

¹⁵ Sun Y., Cong H., Zan L. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces 2017. V. 9. № 44. P. 38545

Таким образом, среди допированных материалов лучшие результаты, как при высоких токах, так и в ресурсных испытаниях в диапазоне напряжений 2.5-4.8 В, показывают образцы допированные калием в позиции лития и магнием в позиции ПМ. Анализ электрохимических данных показывает, что введение этих элементов замедляет процесс фазового перехода слоистой структуры оксида в шпинельную, появление которой ведет к снижению, как удельной емкости, так и напряжения, и в конечном итоге удельной энергии материала. Таким образом, данные по эффекту допирования обогащенных литием оксидов свидетельствуют в пользу того, что основным фактором влияния допанта является его энергия связи с кислородом, оказывающая действие на миграцию ПМ и формирование шпинелеподобной структуры.

В разделе 3.3 представлены основные результаты исследований оксидов с различным отношением моноклинной (Li_2MnO_3) и тригональной фаз ($\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$). Для изучения были выбраны следующие составы: $0.2\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.8\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (обозначение LRC(LRP)-20/80), $0.35\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.65\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (обозначение LRC(LRP)-35/65), $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (обозначение LRC(LRP)-50/50).

Оксиды LRC, полученные методом соосаждения с последующей твердофазной реакцией, имели узкое распределение агломератов по размерам (Рисунок 3.14) и средний размер первичных частиц 100-500 нм.

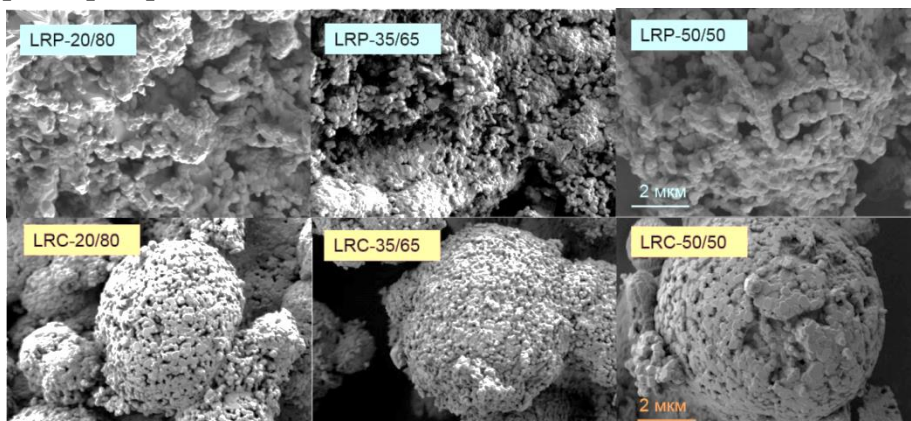


Рисунок 3.14 — Микрофотографии полученных оксидов (сверху метод Печини, снизу соосаждение) разных составов (приведены в одном масштабе).

Дифференциальные кривые распределения агломератов по размерам для всех образцов показаны на Рисунке 3.15.

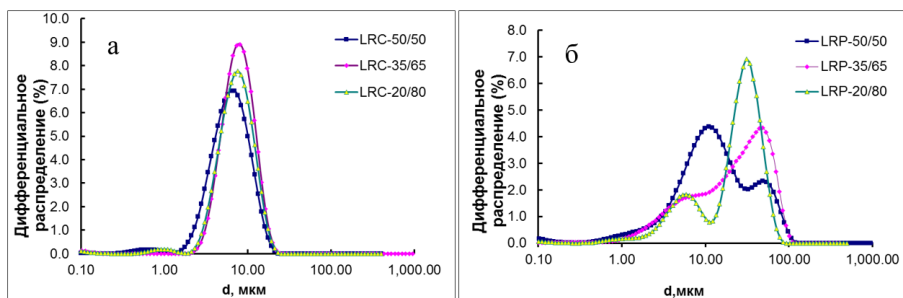


Рисунок 3.15 — Распределение агломератов по размерам для серии образцов LRC (а) и LRP (б).

Образцы, полученные модифицированным методом Печини (LRP), отличались меньшей насыпной плотностью по сравнению с серией LRC, но более крупным размером агломератов неправильной формы. В случае метода соосаждения получено одномодальное узкое

распределение частиц по размерам – Рисунок 3.15а. Образцы серии LRP показывают бимодальное распределение – Рисунок 3.15б, причем кривые распределения для разных составов значительно отличаются. По мере увеличения содержания тригональной фазы в этих образцах (LRP) доля агломератов большего размера увеличивается.

Дифрактограммы всех образцов приведены на Рисунках 3.16.

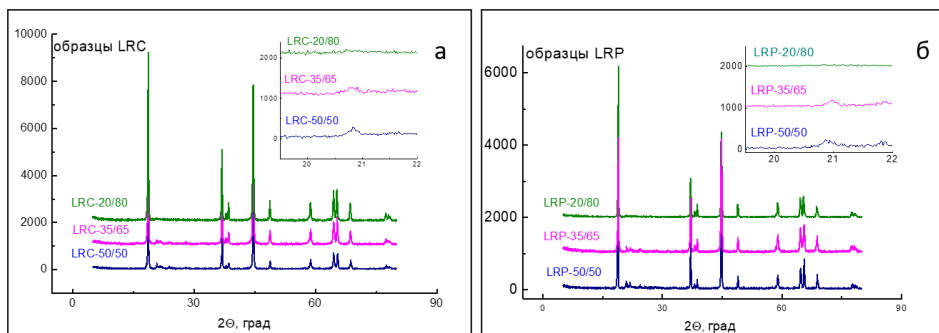


Рисунок 3.16 — Дифрактограммы для оксидов, полученных методом соосаждения — LRC (а) и методом Печини LRP (б).

Основные пики

отнесены к фазе с тригональной структурой (пр. гр. $R\bar{3}m$). Пики в районе углов 20-30 показывают наличие моноклинной фазы (пр. гр. $C2/m$) в составе материалов. Можно видеть снижение интенсивности этих пиков с уменьшением содержания моноклинной фазы. Методом Ритвельда проведено уточнение дифрактограмм оксидов, полученных соосаждением, что позволило оценить соотношения фаз. По этой оценке, в образце LRC-50/50 доля моноклинной фазы составляет около 40%. Интенсивность пиков моноклинной фазы в образце LRC-35/65 заметно ниже, ее содержание по результату ритвельдовского уточнения – порядка 15%. Из-за сильного перекрытия рефлексов фаз, определены только параметры тригональной фазы. Для образца LRC-50/50 параметры элементарной ячейки составили: $a=2.85177(3)$ Å, $c=14.2371(3)$ Å и $V=100.273$ Å³, для LRC-35/65 – $a=2.85534(5)$ Å, $c=14.2531(6)$ Å и $V=100.634$ Å³ и для LRC-20/80 – $a=2.85839(3)$ Å, $c=14.2453(3)$ Å и $V=100.796$ Å³, соответственно.

Проведены магнитные измерения образцов. Получены отрицательные значения температуры Кюри-Вейсса, что указывает на доминирующее антиферромагнитное взаимодействие в соединениях. Экспериментальные значения магнитных моментов хорошо согласуются с теоретическими, рассчитанными в предположении существования ионов Ni²⁺, Mn⁴⁺ и Co³⁺ (Таблица 2).

Таблица 2 — Магнитные характеристики образцов серии LRC

Образец	C (ГГСМ*К/моль)	θ , К	$\mu_{\text{эксп}}$ (μВ)	$\mu_{\text{теор}}$ (μВ)	T_N , К
LRC-50/50	1.53	- 46.87	3.264	3.400	70.0
LRC-35/65	1.32	- 50.77	2.997	3.057	43.2
LRC-20/80	1.23	- 61.12	2.854	2.916	22.6

Наибольшее отклонение от теоретического значения наблюдается для оксида с большим содержанием моноклинной фазы. В совокупности с данными ПЭМ о присутствии Ni в этой фазе, это может свидетельствовать о наличии в оксиде Ni³⁺, что подтверждается данными РФЭС.

Кривые FC и ZFC расходятся в точке Нееля (T_N), соответствующей переходу от парамагнитного к антиферромагнитному упорядочению в решетке. Наблюдаемое упорядочение с большей вероятностью должно быть приписано присутствию моноклинной фазы, поскольку тригональная фаза характеризуется случайным

распределением металлов по позициям в слоях переходных металлов. Действительно, это расхождение тем больше, чем больше содержание $C2/m$ фазы (Рисунок 3.17).

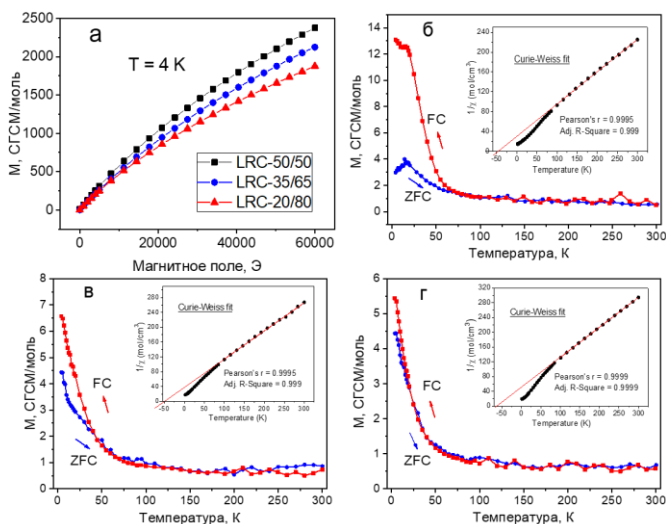


Рисунок 3.17 — Полевая зависимость намагниченности образцов (а) и температурная зависимость намагниченности (при $H = 100$ Э) для образцов LRC-50/50, LRC-35/65 и LRC-20/80 (б-г), соответственно. На вставках показана аппроксимация уравнения Кюри-Вейсса для зависимости $1/\lambda$ от температуры, где λ — магнитная восприимчивость.

T_N постепенно уменьшается при переходе от LRC-50/50 к LRC-20/80. Такая же тенденция наблюдается для зависимостей молярной намагниченности от магнитного поля, что также согласуется с содержанием Li_2MnO_3 в образцах.

Результаты ПЭМ с анализом данных локальной ЭД приведены на Рисунке 3.18, на котором представлены темнопольный снимок (3.18а) кристаллита в образце LRC-35/65, снятый от группы сверхструктурных рефлексов фазы Li_2MnO_3 и соответствующая ЭГ (Рисунок 3.18б).

На снимке видна густая сеть светлых плоских поворотных двойников от фазы Li_2MnO_3 , развернутых вокруг общей оси C и разделенных темными полосами — плоскими прослойками тригональной фазы, что доказывает образование структуры срастания на основе родственных фаз $C2/m$ и $R\bar{3}m$.

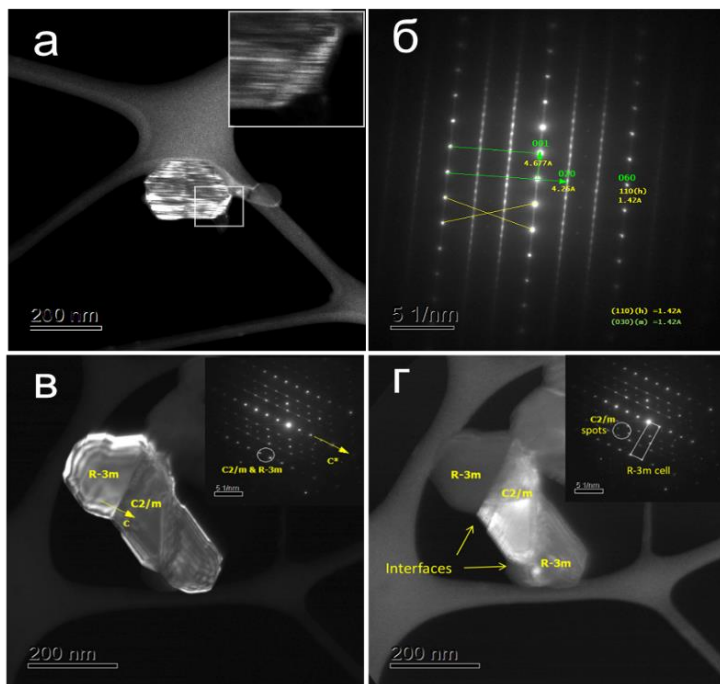


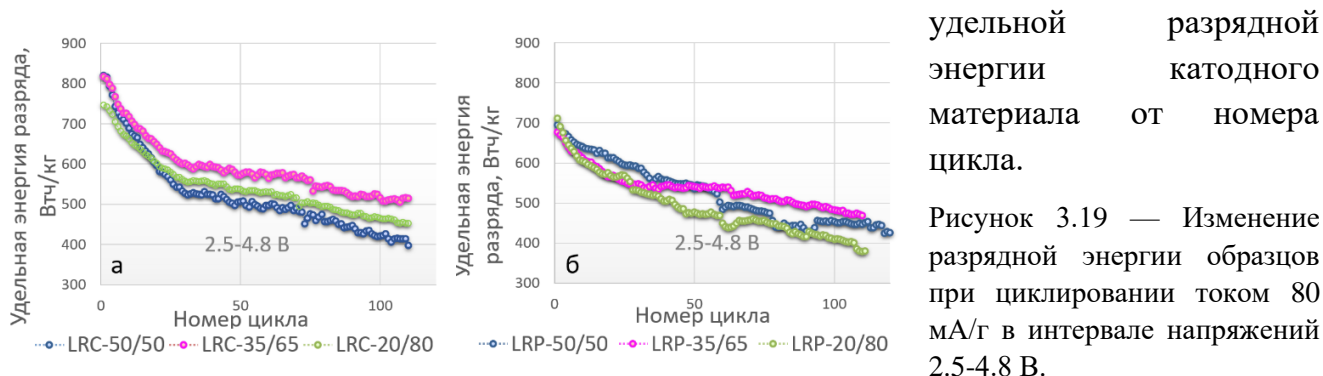
Рисунок 3.18 — Темнопольные снимки от кристаллитов в образцах LRC-35/65 (а) и LRC-50/50 (в, г) снятые в сверхструктурных рефлексах моноклинной фазы Li_2MnO_3 (а) и ЭГ от этих кристаллитов, приведены на Рисунке (б) и на вставках к Рисункам (в, г).

Расшифровка составной ЭГ для образца LRC-35/65 показала, что кристаллит состоит из 3-х разных типов поворотных двойников структуры Li_2MnO_3 , разделенных темными ультратонкими полосами $R\bar{3}m$ фазы. Наблюдаемые структуры срастания порождают

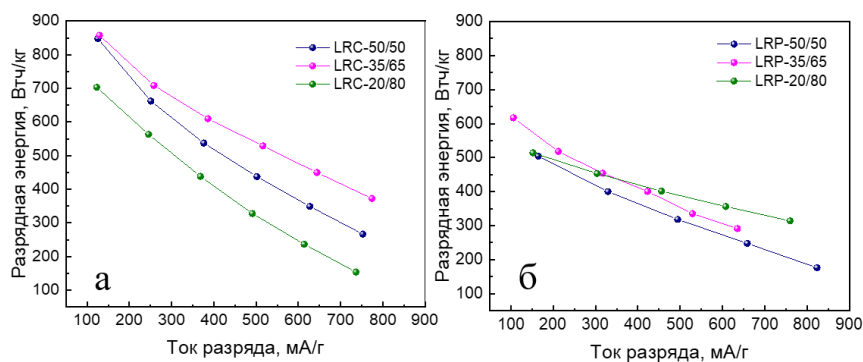
высокую плотность границ раздела доменов типа (0001), что должно способствовать быстрой диффузии ионов Li в кристаллах этого образца.

На этом же рисунке представлены снимки образца LRC-50/50. При внешней схожести картин микродифракции (Рисунок 3.18б и 3.18в – вставка) от зоны [100] в образцах LRC-50/50 и LRC-35/65, их темнопольные снимки (Рисунки 3.18 (а, в)) принципиально отличаются друг от друга. В отличие от образца LRC-35/65, в образце LRC-50/50 обнаруживается срастание больших блоков моноклинной и тригональной фаз, что ведет к более низкой плотности границ раздела фаз, а, следовательно, и к худшей диффузии ионов лития. В образце LRC-20/80 также наблюдали срастание крупных блоков кристаллов двух фаз с низкой плотностью границ раздела, и подвижность ионов Li в этом образце также должна быть ниже, чем в LRC-35/65.

Гальваностатическое циклирование всех образцов проведено в трех диапазонах напряжений. Результаты циклирования в широком диапазоне напряжений 2.5-4.8 В для образцов, полученных разными методами, приведены на Рисунке 3.19 в виде зависимости



Как видно из графиков, лучшей циклируемостью среди исследованных оксидов обладает состав $0.35 \text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.65 \text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, как в случае синтеза соосаждением, так и в случае процесса Печини. Образцы, содержащие 50% Li_2MnO_3 , циклируются примерно одинаково при обоих методах синтеза; их остаточная энергия составляет к 110-ому циклу $\approx 65\%$ для образца LRP-50/50 и 66% для LRC-50/50. Более существенное различие для образцов, полученных разными методами, наблюдается при концентрации $\text{Li}_2\text{MnO}_3 = 20\%$. Для образца LRP-20/80 снижение разрядной энергии больше, чем для LRC-20/80, полученного соосаждением. Результаты циклирования катодных материалов при разных токах разряда в том же диапазоне напряжений 2.5-4.8 В приведены на Рисунке



Как видно из рисунка, скоростные характеристики LRC-35/65 также лучше остальных образцов этой серии, в то же время для образцов серии LRP

циклирование при высоких токах отличается в меньшей степени. В качестве возможной причины лучших электрохимических характеристик образцов с содержанием моноклинной фазы 35% можно предположить оптимальное соотношение между моноклинной и тригональной фазами с точки зрения соотношения размеров и количества частиц фаз, что облегчает процесс диффузии ионов лития в этом составе. Этому, возможно, способствует и формирование микроструктур срастания (результаты ПЭМ), характерных для этого образца.

Предположение о лучшей диффузии лития в образцах, содержащих 35% Li_2MnO_3 , подтверждается результатами ЦВА. Для этого образца получены большие коэффициенты диффузии ионов лития (D_{Li^+}) (Таблица 3) для процессов деинтеркаляции и интеркаляции, рассчитанные из ЦВА кривых при разных скоростях развертки с использованием уравнения Рэндэлса-Шевчика.

Таблица 3 — Коэффициенты диффузии ионов лития на заряде и разряде ячеек, рассчитанные по данным ЦВА

Образец	D_{Li^+} на заряде	D_{Li^+} на разряде
LRC-50/50	$8.10 \cdot 10^{-11}$	$1.72 \cdot 10^{-11}$
LRC-35/65	$1.39 \cdot 10^{-10}$	$2.43 \cdot 10^{-11}$
LRC-20/80	$7.42 \cdot 10^{-11}$	$2.18 \cdot 10^{-11}$

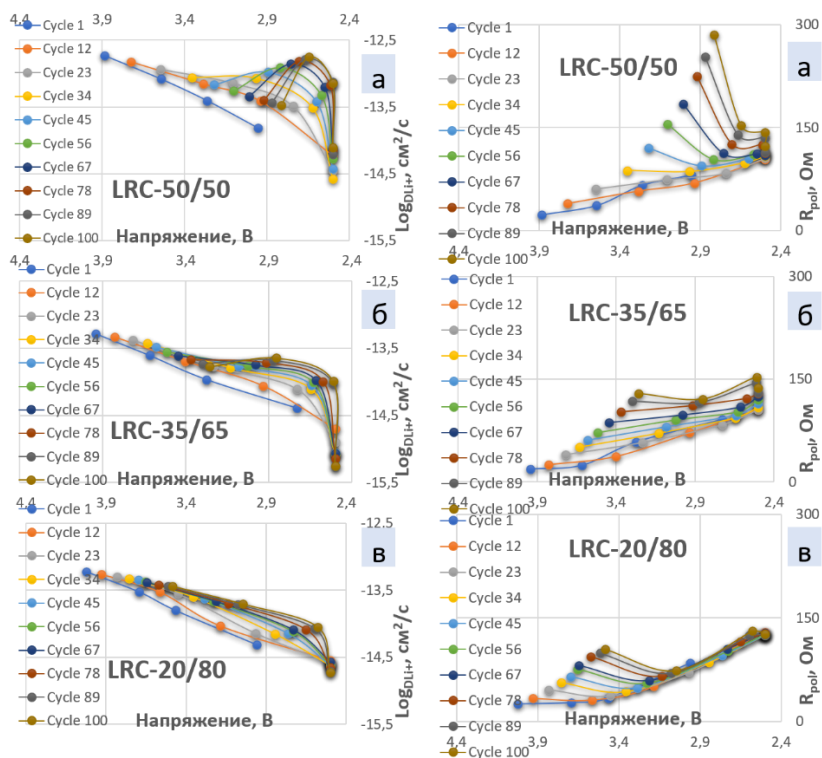
Коэффициенты диффузии ионов лития (D_{Li^+}) были оценены также методом гальваностатического прерывистого титрования (ГПТТ), результаты которого приведены на Рисунке 3.21. На этом же рисунке показаны изменения поляризационного

сопротивления в ходе циклирования в режиме ГПТТ.

Рисунок 3.21 — Зависимости коэффициентов диффузии ионов лития — левый столбец, и зависимости поляризационных сопротивлений — правый столбец от напряжения разряда образцов серии LRC.

Для образца с большим содержанием фазы Li_2MnO_3 в ходе циклирования D_{Li^+} заметно растет, напряжение при этом падает. Для LRC-35/65 и LRC-20/80 рост D_{Li^+} в процессе заряда/разряда не столь значителен. Все значения коэффициентов диффузии по

данным ГИТТ имеют величины $\approx 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$, что на 2 порядка меньше, чем полученные из



данных ЦВА. По литературным данным¹⁶ такое расхождение приемлемо с учетом допущений обоих методов расчета. Поляризационное сопротивление внутри каждого цикла разряда меньше всего меняется для образца LRC-35/65, что может говорить о большей структурной устойчивости этого оксида по сравнению с другими составами.

Этот факт, принимая во внимание ранее сделанный вывод о том, что лимитирующим является процесс деинтеркаляции лития из шпинелеподобной структуры, позволяет предположить, что она формируется из моноклинной фазы

После прохождения электрохимических испытаний (100 циклов заряда/разряда в диапазоне напряжений 2.5-4.8 В, ток 80 мА/г) оксиды разных составов также были проанализированы методом ПЭМ совместно с расшифровкой локальной ЭД. Во всех оксидах так же, как и в образцах до прохождения испытаний, наблюдаются структуры срастания двух фаз: тригональной и моноклинной. Однако, помимо этого, во всех образцах обнаружена третья фаза – шпинельной с пр.гр. $Fd\bar{3}m$ (Рисунок 3.22). На Рисунке 3.22 (а) видна типовая [110] зона от кубического кристалла, у которого рефлексы типа (220) (зеленые круги) практически погашены, что характерно для структуры обыкновенной шпинели.

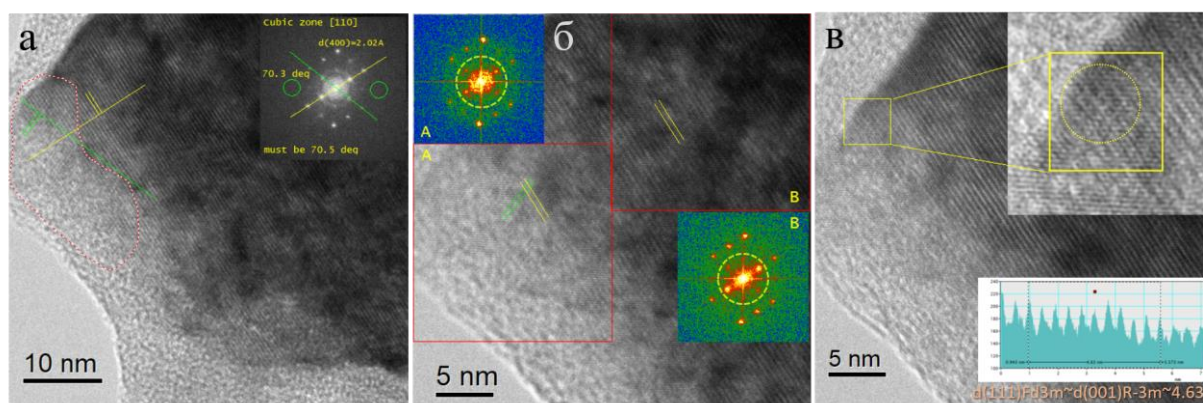


Рисунок — 3.22 HRTEM микроснимки типовой зоны от кубического кристалла в образце LRC-35/65, у которого погашены рефлексы типа (220).

На этом снимке видна двойная сетка (111) плоскостей – желтых для $R\bar{3}m$ фазы и зеленых от новой шпинельной фазы (желтые+зеленые сдвоенные линии), присутствующих только на краю кристалла в области розового контура. На Рисунке 3.22 (б) снимок HRTEM от соседней смежной области. Здесь хорошо виден процесс формирования шпинели на краю кристалла. Оптические дифракции сняты на краю кристалла (А) и в глубине кристалла (В). Отметим, центральная часть дифракции В ассиметрична, что характерно как для тригональной, так и для моноклинной фазы. Вместе с тем, центральная часть дифракции А выглядит намного симметричнее, что характерно для [110] зоны кубического кристалла типа шпинели $LiMn_2O_4$. В области А этот факт отражен прямым наблюдением скрещенных зеленых и желтых плоскостей типа (111) шпинели. В области В они отсутствуют. Увеличенный фрагмент HRTEM снимка (Рисунок

¹⁶ Capron O., Gopalakrishnan R., Jaguemont J. et. al. // Materials. 2018. V. 11. P. 176

3.22 (в)) показывает образование кубической фазы шпинели с ориентацией зоны [110] и параметром решетки $a=8.14(4)$ Å. Отметим, что для области шпинели $d(111) Fd\bar{3}m = d(001) R\bar{3}m \approx 4.63$ Å. Измеренное межплоскостное расстояние $d(111)_{\text{cub}} = 4.63(6)$ Å.

Формирование шпинельной фазы под воздействием циклирования катода прогрессирует с края кристалла, где миграция Li-ионов, а, следовательно, и последующая миграция ионов ПМ наиболее интенсивна, что свидетельствует в пользу механизма деградации катодного материала путем миграции ионов ПМ в слои лития¹⁷. Шпинельная фаза на краях кристаллов обнаружена во всех трех составах.

Результаты ПЭМ исследования материалов разного состава после циклирования и данные анализа электрохимических показателей, в том числе допированных оксидов, свидетельствуют в пользу того, что основным механизмом постепенной деградации обогащенных литием материалов, снижения их емкости и напряжения при циклировании является миграция ПМ на свободные литиевые позиции, что ведет к формированию шпинелеподобной фазы с более низкими редокс-потенциалами ПМ в этой фазе. Образующаяся шпинельная фаза лимитирует кинетику процесса при высоких удельных токах, особенно при деинтеркаляции лития.

Выводы по работе:

1) Определены оптимальные условия синтеза обогащенных литием оксидов $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ($x = 0.2-0.5$) методами соосаждения и модифицированным процессом Печини для достижения высокой разрядной емкости и стабильной циклируемости.

2) Показано, что тригональная LiMO_2 и моноклинная Li_2MO_3 фазы в структуре обогащенных литием оксидов формируют нанодоменную структуру, а также наноструктуры срастания. Обнаружено, что в обеих фазах присутствуют все три ПМ (никель, кобальт и марганец). Таким образом, впервые показано, что при разных способах синтеза моноклинная фаза в оксидах исследованных составов является ограниченным твердым раствором $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_3$ ($x+y+z=1$), концентрации металлов в котором близки к заложенным в синтезе соотношениям.

3) На основании анализа электрохимических данных установлена зависимость между деградацией обогащенных литием оксидов и формированием дефектной шпинельной фазы, которая дает дополнительную емкость при циклировании малыми токами. Вместе с тем, кинетика процесса электрохимической деинтеркаляции лития в этой фазе затруднена при больших токах заряда/разряда.

4) Установлено, что основным механизмом, способствующим формированию структуры шпинели при циклировании является процесс миграции ионов ПМ. Данные электрохимического исследования допированных оксидов свидетельствуют в пользу того, что ключевым фактором улучшения стабильности циклирования материалов является энергия связи элемента с кислородом. Введение Mg с меньшей энергией связи

¹⁷ Boulineau A., Simonin L., Colin J.-F. et al. // Chem. Mater. V. 24, P. 3558

по сравнению с Cr и Zr, усиливает связь ПМ с кислородом, затрудняя их миграцию и подавляя фазовый переход в шпинельную структуру.

5) Введение допантов с большим ионным радиусом на позиции Li способствует лучшим скоростным характеристикам катодных материалов за счет увеличения параметров кристаллической решетки и лучшей диффузии ионов Li. Введение ионов магния в слой лития, в отличие от его внедрения на позиции ПМ, ослабляет связь ПМ с кислородом и способствует их миграции, поскольку E_{M-O} лития меньше, чем E_{M-O} магния. Кроме того, большой заряд Mg^{2+} , может затруднять процесс интеркаляции ионов Li при разряде аккумулятора.

6) Найден оптимальный фазовый состав оксида в ряду исследованных, с точки зрения его функциональных характеристик в качестве катодного материала ЛИА. Большая удельная разрядная емкость, лучшие циклируемость и скоростные характеристики оксида, содержащего 35% моноклинной фазы, $0.35 Li_2MnO_3 \cdot 0.65 LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ объяснены оптимальным соотношением между размерами и количеством частиц моноклинной и тригональной фаз, объяснены оптимальным соотношением между моноклинной и тригональной фазами, с точки зрения соотношения размеров и количества частиц фаз, что облегчает процесс диффузии ионов лития в этом составе. Этому способствует большое число наноструктур срастания с ультратонкими слоями двух фаз, характерных для этого образца.

7) Результаты ЦВА показали, что состав, содержащий 35% моноклинной фазы в составе оксида, имеет больший коэффициент диффузии лития при интеркаляции/деинтеркаляции. Испытания оксидов в режиме ГПТТ обнаружили также меньшее изменение поляризационного сопротивления в ходе циклирования этого образца, что свидетельствует о его большей структурной устойчивости.

Основные публикации по теме диссертации

Публикации в ведущих периодических изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ:

1. Makhonina, E.V. Li rich and Ni-rich Transition Metal Oxides: Coating and Core-Shell Structures / E.V. Makhonina, **L.S. Maslennikova**, V.V. Volkov, A.E. Medvedeva, A.M. Rumyantsev, Yu.M. Koshtyal, M.Yu. Maximov, V.S. Pervov, I.L. Eremenko // Applied Surface Science. – 2019. – V.474. – P. 25-33, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.159>.

2. **Печень, Л.С.** Влияние метода синтеза на функциональные свойства обогащенных по литию сложных оксидов состава $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ / **Л.С. Печень**, Е.В. Махонина, А.М. Румянцев, Ю.М. Коштыл, В.С. Первов, И.Л. Еременко // Журнал Неорганической Химии. – 2018. – Т.63. – №12. – С. 1522–1529, DOI: 10.1134/S0044457X18120176.

3. **Печень, Л.С.** Влияние состава на электрохимические свойства катодных материалов $xLi_2MnO_3 \cdot (1-x)LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ для литий-ионных аккумуляторов / **Л.С. Печень**, Е.В. Махонина, А.М. Румянцев, Ю.М. Коштыл, В.В. Волков, А.С. Головешкин, В.С. Первов, И.Л. Еременко // Известия Академии Наук Серия химическая. – 2019. – №2. – С. 293-300, <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2385-7>.

4. Махонина, Е.В. Синтез, микроструктура и электрохимические свойства катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов на основе слоистых оксидов, обогащенных литием / Е.В. Махонина, **Л.С. Печень**, В.В. Волков, А.М. Румянцев, Ю.М. Коштыл, А.О. Дмитриенко, Ю.А. Политов, В.С. Первов, И.Л. Еременко // Известия Академии Наук Серия химическая. – 2019. – №2. – С. 301-312, <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2386-6>.

5. **Печень, Л.С.** Влияние допантов на функциональные свойства катодных материалов с высоким содержанием лития для литий-ионных аккумуляторов / **Л.С. Печень**, Е.В. Махонина, А.Е. Медведева, А.М. Румянцев, Ю.М. Коштыл, Ю.А. Политов, А.С. Головешкин, И.Л. Еременко // Журнал Неорганической Химии. – 2021. – Т.66. – №5. – С. 1–13, DOI: 10.31857/S0044457X21050147.

Публикации по результатам международных конференций:

1. **Pechen, L.S.** Synthesis and electrochemical performance of Li-rich $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.2-0.5$) cathode materials for lithium-ion batteries / **L.S. Pechen**, E.V. Makhonina, A.M. Rummyantsev, Yu.M. Koshtyal, A.S. Goloveshkin, V.V. Volkov, Yu.A. Politov, I.L. Eremenko // IOP Conference Series: Materials Science & Engineering. – 2019. – V.525. – P. 012042, doi:10.1088/1757-899X/525/1/012042.

2. **Pechen, L.** Investigation of capacity fade and voltage decay in Li-rich cathode materials with different phase composition / **L. Pechen**, E. Makhonina, V. Volkov, A. Rummyantsev, Yu. Koshtyal, Yu. Politov, V. Pervov, I. Eremenko // Proceedings of the 11th International Conference on Nanomaterials – Research and Application (NANOCON 2019). – 2020., <https://doi.org/10.37904/nanocon.2019.8622>.

3. Makhonina, E. Electrochemical, structural and magnetic study of Li-rich cathode materials for Lithium-ion battery / E. Makhonina, **L. Pechen**, V. Volkov, A. Rummyantsev, Yu. Koshtyal, Yu. Politov, V. Pervov, I. Eremenko // Proceedings of the 11th International Conference on Nanomaterials – Research and Application (NANOCON 2019). – 2020., <https://doi.org/10.37904/nanocon.2019.8621>.

4. Korobov, D.D. Features of improved capacity at high discharge rate of K-doped Li-rich cathodes for LIBs / D.D. Korobov, I.V. Mitrofanov, K.A. Pushnitsa, A.E. Kim, Yu.M. Koshtyal, **L.S. Pechen**, A.A. Popovich, M.Yu. Maximov // Materials Today: Proceedings. 2020. – in press, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.566>.

Тезисы докладов конференций:

1. Makhonina, E.V. Complex lithium nickel cobalt manganese oxides: core-shell structures and Li-rich composites / E.V. Makhonina, **L.S. Maslennikova**, V.V. Volkov, A.E. Medvedeva, A. M. Rummyantsev, Yu. M. Koshtyal, V. S. Pervov, I.L. Eremenko // Book of Abstracts 2nd International Conference on Advanced Energy materials. September 11-13 2017. – Guildford, England. –2017. – Abstract ID 134.

2. Volkov, V.V. On the formation of epitaxial coating Al_2O_3 film leading to lifetime expansion for lithium-ion cathode material / V.V. Volkov, E.V. Makhonina, A.E. Medvedeva, **L.S. Maslennikova**, Yu. A. Politov, I.L. Eremenko On the formation of epitaxial coating Al_2O_3 film leading to lifetime expansion for lithium-ion cathode material // Book of Abstracts 2nd International Conference on Advanced Energy materials. September 11-13 2017. – Guildford, England. –2017. – Abstract ID 114.

3. Makhonina, E.V. Composite Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries / E.V. Makhonina, A.E. Medvedeva, **L.S. Maslennikova**, A.M. Rummyantsev, Yu.M. Koshtyal, Yu.A. Politov, V.V. Volkov, V.S. Pervov, I L. Eremenko // Book of Abstracts The 2017 E-MRS Fall Meeting. September 18-21 2017. – Warsaw, Poland. –2017. – A.P1.24.

4. Volkov, V.V. An epitaxial alumina coating helps to improve the lifetime of lithium-ion batteries / V.V. Volkov, E.V. Makhonina, A.E. Medvedeva, **L S. Maslennikova**, Yu.A. Politov, I.L. Eremenko // Book of Abstracts The 2017 E-MRS Fall Meeting. September 18-21 2017. – Warsaw, Poland. –2017. – A.P1.20.

5. **Печень, Л.С.** Обогащенные по литию сложные оксиды переходных металлов в качестве материала положительного электрода литий-ионного аккумулятора / **Л.С. Печень**, Е.В. Махонина, А.М. Румянцев, Ю.М. Коштыл, В.В. Волков // Сборник тезисов докладов VIII Конференции Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии. 10-13 апреля 2018. –Москва. – 2018. – С. 69-70.

6. Makhonina, E.V. Influence of synthesis conditions and post-synthesis treatment on the electrochemical performance of Li-rich NMC/ E.V. Makhonina, **L.S. Pechen**, A.M. Rummyantsev, Yu.M. Koshtyal, V.V. Volkov, Yu.A. Politov, V.S. Pervov, I.L. Eremenko // Book of Abstracts XV International Conference Topical problems of energy conversion in lithium electrochemical systems. 17-20 сентября 2018. – Санкт-Петербург. – 2018. – С. 169-171.

7. Волков, В.В. Нанокompозитные катоды, обогащенные литием и марганцем. Анализ структуры методами электронной микроскопии / В.В. Волков, Е.В. Махонина, **Л.С. Печень**, А.М. Румянцев, Ю.М. Коштыл, И.Л. Еременко // Book of Abstracts XV International Conference Topical problems of

energy conversion in lithium electrochemical systems. 17-20 сентября 2018. – Санкт-Петербург. – 2018. – С. 77-80.

8. **Печень, Л.С.** Синтез и электрохимические свойства катодных материалов $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ для литий-ионных аккумуляторов / **Печень Л.С.**, Махонина Е.В., Румянцев А.М., Коштыл Ю.М., Волков В.В., Еременко И.Л. // Сборник материалов Четвертого Междисциплинарного Научного Форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». 27-29 ноября 2018. – Москва. – 2018. – Т.2. – С. 574-576.

9. **Печень, Л.С.** Синтез и исследование оксидов состава $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ в качестве катодного материала литий-ионного аккумулятора / **Печень Л.С.**, Махонина Е.В., Румянцев А.М., Коштыл Ю.М., Волков В.В., Политов Ю.А., Еременко И.Л. // Сборник тезисов докладов IX Конференции Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии. 9-12 апреля 2019. – Москва. – 2019. – С. 109-110.

10. **Pechen, L.** Investigation of capacity fade and voltage decay in Li-rich cathode materials with different phase composition / **L. Pechen**, E. Makhonina, V. Volkov, A. Rumyantsev, Yu. Koshtyal, Yu. Politov, V. Pervov, I. Eremenko // Book of Abstracts 11th International Conference on Nanomaterials – Research and Application (NANOCON 2019). October 16-18 2019. – Brno, Czech Republic. – 2019. – P. 41-42.

11. Volkov, V. Electrochemical, structural and magnetic study of Li-rich cathode materials for Lithium-ion battery / V. Volkov, **L. Pechen**, E. Makhonina, A. Rumyantsev, Yu. Koshtyal, Yu. Politov, V. Pervov, I. Eremenko // Book of Abstracts 11th International Conference on Nanomaterials – Research and Application (NANOCON 2019). October 16-18 2019. – Brno, Czech Republic. – 2019. – P. 41.

12. **Печень, Л.С.** Исследование процессов деградации катодных материалов состава $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ для литий-ионного аккумулятора / **Печень Л.С.**, Махонина Е.В., Медведева А.Е., Румянцев А.М., Коштыл Ю.М., Волков В.В., Политов Ю.А., Еременко И.Л. // Сборник тезисов докладов X Конференции Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии. 6-10 апреля 2020. – Москва. – 2020. – С. 66-67.

13. **Печень, Л.С.** Эффект допирования натрием и калием обогащенных литием катодных материалов для литий-ионного аккумулятора / **Печень Л.С.**, Махонина Е.В., Медведева А.Е., Политов Ю.А., Румянцев А.М., Коштыл Ю.М., Еременко И.Л. // Сборник тезисов докладов XI Конференции Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии. 6-9 апреля 2021. – Москва. – 2021– С. 177.

Благодарности

Автор диссертации выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. Махониной Елене Вячеславовне за безмерную помощь на протяжении выполнения всей научной работы, включающую в себя постановку задач, помощь при проведении экспериментов, а также обработке данных, обсуждении результатов и постоянную поддержку.

Благодарность коллегам: к.х.н. Медведевой Анне Евгеньевне, Политову Юрию Алексеевичу, профессору д.х.н. Первову Владиславу Серафимовичу за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов. Особая благодарность заведующему лабораторией, академику Еременко Игорю Леонидовичу за помощь в проведении исследований.

Благодарность к.ф.-м.н. Волкову Вячеславу Владимировичу за помощь в проведении РФА, снятия и расшифровке данных СЭМ и ПЭМ, а также в обсуждении полученных результатов. Отдельная благодарность коллегам из Физико-технического института имени А.Ф. Иоффе к.х.н. Румянцеву Александру Михайловичу и к.х.н. Коштылу Юрию Михайловичу за помощь в проведении электрохимических испытаний материалов, измерения размера частиц, а также обсуждении полученных результатов.

Благодарность к.х.н. Жилкову В.И. (ИОНХ РАН) за помощь в проведении элементного анализа методом ICP-MS, к.х.н. Ефимову Н.Н., Бабешкину К.А. и Васильеву П.Н. (ИОНХ РАН) за проведение магнитных измерений, а также к.х.н. Баранчикову А.Е. (ИОНХ РАН) за измерения удельной поверхности методом БЭТ, Филипповой Т.В. (МГУ им. М.В. Ломоносова) и Головешкину А.С. (ИНЭОС РАН) за помощь в проведении РФА, Скрылевой Е.А. (МИСИС) за помощь в проведении РФЭС.