

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»

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Махонина Елена Вячеславовна

Москва — 2021

Оглавление

	Стр.
Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	10
1.1 Историческая справка. Принцип работы литий-ионного аккумулятора	10
1.2 Обзор широко используемых катодных материалов ЛИА	12
1.3 Методы улучшения материалов положительного электрода: покрытия, структуры «ядро-оболочка», композиты, допирование	23
1.4 Обогащенные литием оксиды переходных металлов общей формулы $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$, (M = Mn, Ni, Co)	33
1.4.1 Влияние метода и условий синтеза на электрохимические показатели обогащенных литием оксидов	35
1.4.2 Влияние фазового состава на электрохимические показатели обогащенных литием оксидов	46
1.5 Заключение к литературному обзору	49
Глава 2. Экспериментальная часть	51
2.1 Синтез исследуемых оксидов	51
2.2 Методы исследования полученных материалов	54
2.2.1 Методы исследования химического состава и структуры оксидов	54
2.2.2 Электрохимические исследования оксидов в качестве катодного материала ЛИА	56
Глава 3. Обсуждение результатов	62
3.1 Влияние метода синтеза на свойства обогащенных литием оксидов	62
3.2 Влияние допирующих добавок на структуру и свойства обогащенных литием оксидов	77
3.3 Влияние фазового состава обогащенных литием оксидов на их структуру и функциональные свойства	92

	Стр.
Заключение	118
Благодарности	120
Список сокращений и условных обозначений	121
Список литературы	123
Список рисунков	142
Список таблиц	151
Приложение А. Дополнительный иллюстративный материал . .	153
Приложение Б. Дополнительные табличные данные	164

Введение

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) уже 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 литий-ионных аккумуляторов.

Первые производители ЛИА использовали в качестве анода кобальтат лития (LiCoO_2 , LCO) — «Sony Energetic Inc.» [1], литий-марганцовую шпинель (LiMn_2O_4 , LMO) — «Bell Communications Research» [2] и никелат лития (LiNiO_2 , LNO) — «Moli Energy Ltd.» [3]. В последующие годы большое количество исследований было направлено на такие анодные материалы, как слоистые оксиды LiMeO_2 на основе различных переходных металлов (ПМ), в первую очередь Co, Ni и Mn [4], допированные соединения на основе LMO [5], литий-железо фосфат LiFePO_4 (LFP) со структурой оливина [6] и т.д. Помимо этого, ведутся работы по модификации поверхности (покрытия, формирование градиентных структур, «ядро-оболочка») уже используемых анодных материалов, поскольку строение поверхности электродов является одним из значимых аспектов при работе ЛИА [7].

Обогащенные литием оксиды переходных материалов (Li-rich oxides), впервые предложенные командой Майкла Тэккерея [8; 9], заинтересовали ученых более высокими электрохимическими показателями по сравнению с используемыми материалами анода. Разрядная емкость таких материалов может достигать > 250 мАч/г при среднем напряжении разряда ≈ 3.5 В. Также их преимуществами являются более низкая стоимость за счет большого содержа-

ния марганца и меньшая токсичность за счет снижения содержания кобальта 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 их структуру, как 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 [10].

Однако, данный тип катодных 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 катодами на их основе. В литературе подчеркивается большая роль исходной структуры оксидов с избытком лития, поскольку их активация при заряде до высокого напряжения сопровождается структурной перестройкой. Достоверно не установлено являются ли материалы твердым раствором или композитом на уровне нанодоменов [11; 12]; 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 литий-ионных батарей.

Объектом настоящего исследования выбраны обогащенные литием оксиды переходных металлов 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 полужайках с литиевым анодом. Определение оптимальных параметров синтеза оксидов с точки зрения разрядной емкости и ресурса катодов на их основе.
2. Определение влияния катионного замещения по позициям переходных металлов и лития 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 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c$, $a+b+c=1$, $x=0.2-0.5$).
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 переходных металла. Таким образом, впервые показано, что при разных способах синтеза моноклинная фаза в оксидах исследованных составов формируется в виде ограниченного твердого раствора Li_2MO_3 , ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$).
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, способствующим формированию шпинелеподобной структуры при циклировании, является процесс миграции ионов переходных металлов. 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 срастания 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 осуществляли методами: 1) соосаждения карбонатных (гидроксидных) прекурсоров переходных металлов с последующей твердофазной реакцией с гидроксидом лития; 2) горения растворов (модифицированный метод Печини).

Структуру соединений определяли методом рентгенофазового анализа (РФА, XRD). Химический состав соединений определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС, ICP-MS). Химическое состояние металлов определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, XPS). 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, SEM) и просвечивающей (ПЭМ, TEM) микроскопии в комплексе с локальной электронной дифракцией (ЭД, ED) и энергодисперсионной рентгеновской спек-

троскопией (ЭДС, EDX). Проведен анализ распределения частиц по размерам с помощью лазерного анализатора. Изучены магнитные свойства образцов. Константы Кюри (С) и температуры Кюри-Вейсса (θ) определяли с использованием закона Кюри-Вейсса. Электрохимические испытания образцов в качестве катодного материала проводили в литиевых полуячейках с металлическим литием в качестве анода на зарядно-разрядных стендах в режиме гальваностатического циклирования и в режиме гальваностатического прерывистого титрования (ГПТТ, ГИТТ). Циклическую вольтамперометрию (ЦВА, СВА) проводили в трехэлектродных ячейках при разных скоростях развертки.

Положения, выносимые на публичное представление

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 ($M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$) в виде ограниченного твердого раствора.
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 об-

суждение 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).

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Историческая справка. Принцип работы литий-ионного аккумулятора

Точкой отсчета в исторических координатах развития литий-ионных аккумуляторов можно считать март 1800 года, когда Алессандро Вольта представил свое открытие — Вольтов столб или элемент Вольта на научную арену Королевского химического общества. Вольта обнаружил, что при погружении в кислоту двух металлических пластин: цинковой и медной, соединенных между собой проволокой, образуется электричество [13]. Свои исследования Вольта проводил, вдохновившись другим не менее известным первооткрывателем — физиологом, профессором медицины Луиджи Гальвани, который увидел, что при прикосновении стального скальпеля к лягушачьей лапке, подвешенной на медном крючке, мышца содрогается [14]. Данное явление Гальвани назвал «животное электричество». Этот термин и вложенный в него смысл, как доказал Вольта, были ошибочны, однако нельзя недооценивать вклад экспериментов, поставленных Гальвани, в открытие Вольта. Оба этих ученых по праву могут считаться родоначальниками электрохимии и в частности гальванического элемента, при работе которого химическая энергия преобразуется в электрическую — этот принцип лежит в основе химических источников тока, к классу которых относятся литий-ионные аккумуляторы.

Вдаваясь в истоки, нельзя не упомянуть и другого выдающегося ученого 19-20 веков Майкла Фарадея, который заложил фундаментальные законы электролиза, создал первую модель электродвигателя и ввел такие термины, как ион, катод, анод и электролит [15].

Вскоре за открытиями Фарадея последовали изобретения перезаряжаемых аккумуляторов с водным электролитом: свинцово-кислотные (Гастон Планте, 1859 год), никель-кадмиевые (Вальдемар Джангер, 1899) и железо-никелевые (Томас Эдисон, 1901) [16]. Эти разработки уже тогда создавали предпосылки к использованию аккумуляторов в средствах передвижения, однако потребовался практически целый век, чтобы в полной мере осуществить эту идею и создать первый сначала гибридный, а затем и электромобиль.

Первый автомобиль с гибридным силовым двигателем был произведен в 1989 году фирмой Тайота (Приус), в его составе помимо бензинового двигателя находился электрический мотор, работающий на никель-металлогидридных аккумуляторах. К тому моменту уже были испробованы так называемые натриевые аккумуляторы (Na-S, Na-NiCl₂ системы) с твердым электролитом на основе β -Al₂O₃, а также полностью твердотельные литиевые аккумуляторы (ТЛИА) с металлическим литием в качестве анода, LiV₃O₈ в качестве катода и полимерным электролитом, но эти системы не оправдывали себя с точки зрения энергоемкости и мощности, и что более важно, как в случае ТЛИА, были взрыво- и пожароопасными, поскольку работали на металлическом литии.

Коммерциализация ЛИА с обратимо работающей электрохимической системой интеркаляционного типа началась с 1990 года, когда компания Сони Корпарэйшен произвела первый литий-ионный аккумулятор «нового поколения» [1]. В основе работы тех первых аккумуляторов лежали достижения японских ученых, которые показали, что некоторые формы углерода, в частности графит, способны обратимо внедрять и отдавать ионы лития при работе аккумулятора [17–19]. С тех пор графит используется в большинстве промышленно выпускаемых ЛИА.

Первоначально принцип работы таких аккумуляторов условно был назван «кресло-качалка», что отражало повторяющиеся процессы интеркаляции-деинтеркаляции ионов лития в процессе работы аккумулятора. На Рисунке 1.1 представлено схематическое изображение принципа работы: в качестве материала отрицательного электрода (анода) ЛИА — графит, в качестве положительного электрода (катода) — кобальтат лития LiCoO₂.

При заряде ЛИА происходит процесс извлечения (деинтеркаляции) ионов лития из структуры LCO, перенос их через электролит, который находится между двумя электродами, и внедрение (интеркаляция) в структуру графита с соответствующими процессами окисления/восстановления на обоих электродах. При разряде, наоборот, ионы лития извлекаются из структуры графита и, проходя через электролит, интеркалируются в структуру LCO.

В качестве катода Сони Корпарэйшен использовала кобальтат лития (LiCoO₂), примерно в то же время другие компании стали использовать в качестве катода никелат лития (LiNiO₂) [3] и литий-марганцевую шпинель (LiMn₂O₄) [2]. Именно этот период можно считать зарождением эпохи ЛИА.

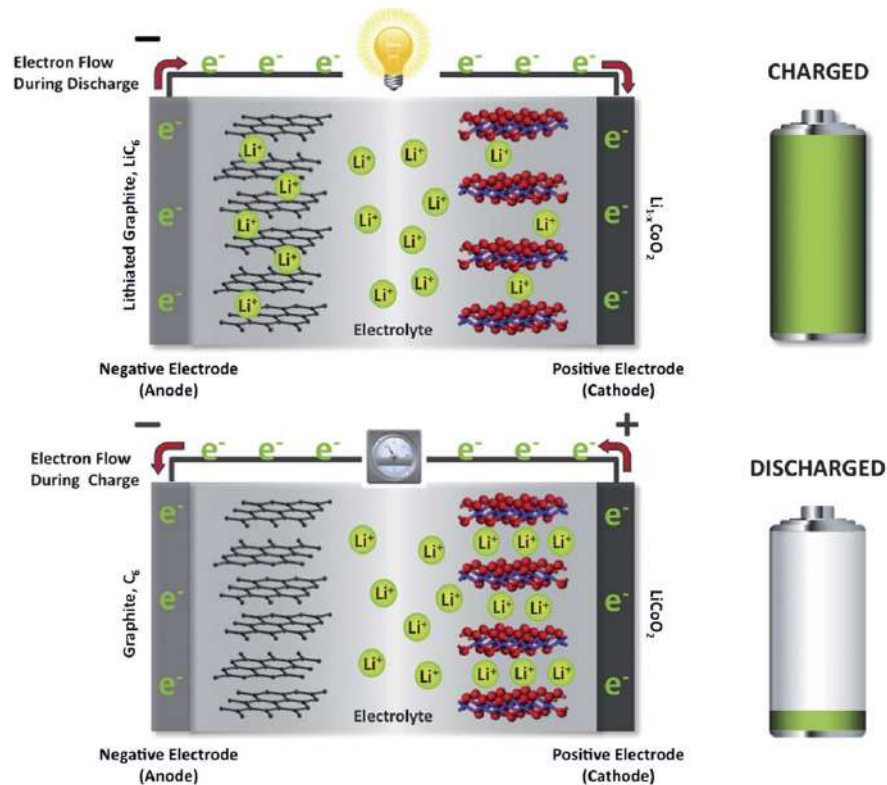


Рисунок 1.1 — Схематическое представление принципа работы литий-ионного аккумулятора на примере $\text{Li}_x\text{C}_6/\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ системы [16]

В то же время начался всплеск исследований по усовершенствованию материалов катода, анода, электролита, и остальных комплектующих ЛИА.

На сегодняшний день исследования по тематике ЛИА насчитывают тысячи статей в год. За последние три года было опубликовано более 53 тысяч статей [20], половина из которых посвящена исследованиям катодного материала. Такую тенденцию задает быстро развивающаяся область энергетики. Общество вплотную подошло к критической необходимости хранения энергии, и соответственно, необходимости создания систем, которые требуют более высокоэффективных аккумуляторов с более энергоемкими катодами.

1.2 Обзор широко используемых катодных материалов ЛИА

Изначально наиболее удачной разработкой катодного материала оказалась кобальтат лития LiCoO_2 , который до сих пор используется в большей части выпускаемых промышленностью ЛИА. Это соединение представляет собой слоистую структуру типа каменной соли $\alpha\text{-NaFeO}_2$ [21; 22]. Кобальтат

имеет плотноупакованную структуру атомов кислорода с попеременно расположенными вдоль плоскости (111) слоями из ионов лития (Li^+) и кобальта (Co^{3+}), Рисунок 1.2. Такое (111) упорядочение вносит небольшое искажение в гексагональную симметрию решетки, поэтому LiCoO_2 кристаллизуется в пространственной группе $R\bar{3}m$ с параметрами ячейки $a \approx 2.816 \text{ \AA}$, $c \approx 14.08 \text{ \AA}$.

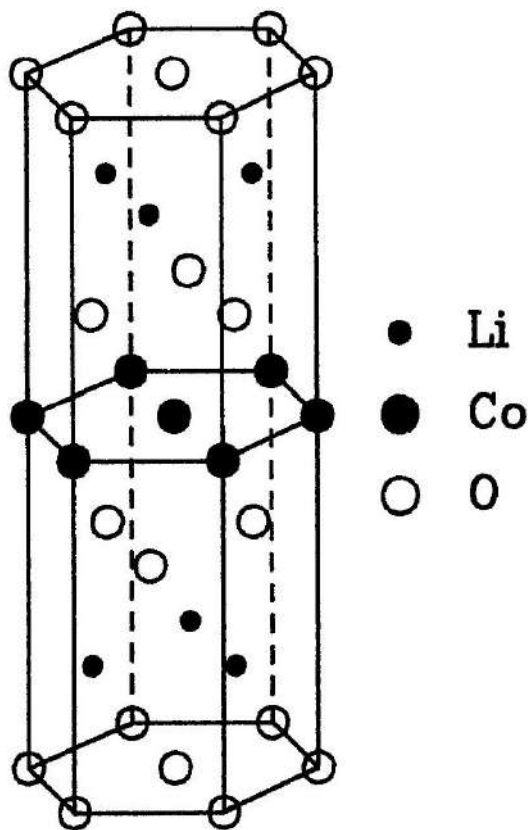


Рисунок 1.2 — Схематическое представление структуры LiCoO_2 [21]

Теоретическая емкость кобальтата лития при электрохимическом циклировании в диапазоне напряжений 2.5-4.3 В составляет 274 мА·ч/г. Однако данный материал имеет существенный недостаток — его практическая емкость далека от теоретически возможной, поскольку $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ структурно не стабилен при деинтеркаляции лития до $x > 0.5$. Это ограничение, а также высокая стоимость кобальта привели к огромному количеству усилий, направленных на поиск альтернативного катодного материала, чтобы производить ЛИА с большими электрохимическими емкостью, энергией, а также более безопасные и устойчивые к процессу циклирования.

Одной из следующих удачных разработок явилась литий-марганцевая шпинель — LiMn_2O_4 . Отметим, что система Li-Mn-O намного сложнее, чем система с Co, и насчитывает более десяти стабильных соединений с различной структурой и степенью окисления марганца [17].

На Рисунке 1.3 показано изотермическое сечение фазовой диаграммы в системе Li-Mn-O (а) и ее увеличенный фрагмент, показывающий положение стехиометрических составов со структурой каменной соли, шпинели и дефектной шпинели (б) [23].

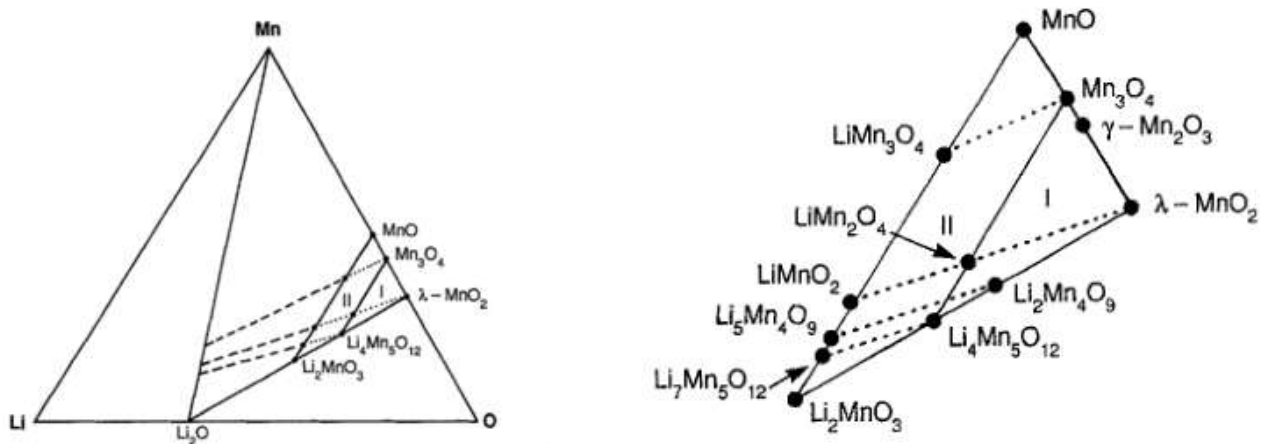


Рисунок 1.3 — Изотермическое сечение фазовой диаграммы Li-Mn-O [23]

Стехиометрические и дефектные шпинели в данной системе характеризуются треугольником $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot \text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12} \cdot \lambda\text{-MnO}_2$ (Рисунок 1.3). Стехиометрические шпинельные структуры представлены общей формулой $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.33$) и находятся на фазовой диаграмме на линии между Mn_3O_4 ($x = 0$) и $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ($x = 1.33$). Оксиды марганца со структурой дефектной шпинели $\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) расположены между составами Mn_3O_4 и $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$. Литированные оксиды марганца со структурой дефектной шпинели общей формулы $\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{MnO}_2$ ($y > 2.5$) расположены на сечении между $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ и $\lambda\text{-MnO}_2$; эта линия также определяет постоянную валентность иона Mn — 4+. Фазы со структурой каменной соли $\text{Li}_z\text{Mn}_{3-z}\text{O}_3$ ($0 \leq z \leq 2$) расположены на линии между MnO ($z = 0$) и Li_2MnO_3 ($z = 2$).

Изначально наибольшее внимание ученых в качестве катодного материала привлекло соединение LiMn_2O_4 . Оно интересно как с точки зрения стоимости, так и меньшей токсичности по сравнению с LCO.

Кристаллическая структура шпинели LiMn_2O_4 образует плотнейшую кубическую упаковку анионов, а катионы локализованы в тетраэдрических и октаэдрических позициях (Рисунок 1.4) [17].

Возможны два предельных типа размещения катионов. В нормальных шпинелях катионы А занимают тетраэдрические позиции (8a), а катионы В — октаэдрические (16d). В обращенных шпинелях катионы А и половина катионов

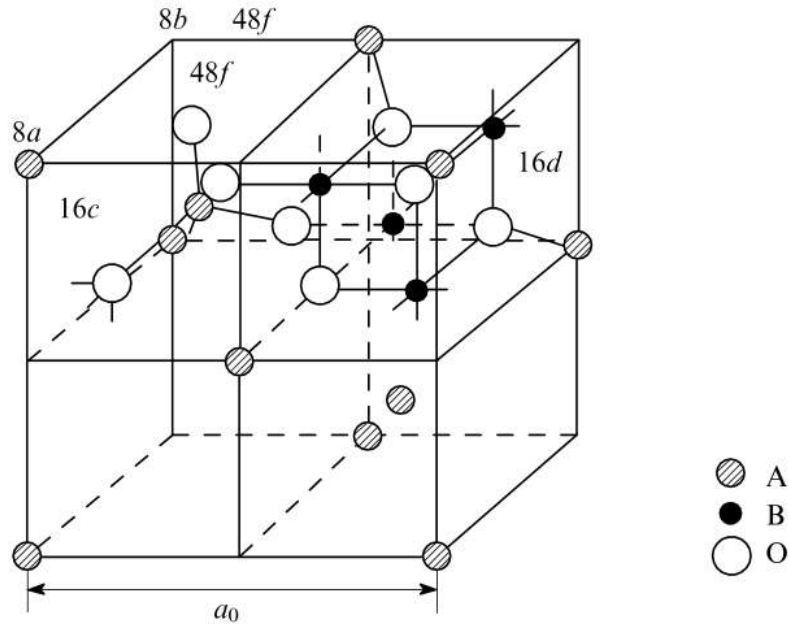


Рисунок 1.4 — Схематическое представление структуры шпинели типа $A[B_2]O_4$ [17]

В находятся в октаэдрических позициях, остальные катионы В — в тетраэдрических. Между этими двумя вариантами может существовать непрерывный ряд промежуточных структур, что дает возможность размещения разных катионов с переменной валентностью в различных положениях. Однако у данного соединения есть недостаток в виде возможной структурной перестройки шпинели в $LiMnO_2$ со слоистой ромбоэдрической структурой.

К недостаткам данного соединения также нужно отнести его низкую теоретическую разрядную емкость — $148 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$, что соответственно позволяет максимально получать на практике только $100\text{-}140 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$.

С точки зрения разрядной емкости удачным катодным материалом оказался никелат лития $LiNiO_2$, способный отдавать около $200 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$. Однако есть ряд трудностей с получением данного соединения.

Структура $LiNiO_2$, также как и $LiCoO_2$, кристаллизуется в пространственной группе $R\bar{3}m$ (Рисунок 1.2), где ионы лития и никеля расположены соответственно в октаэдрических позициях 3(a) и 3(b) в кубическом плотноупакованном кислородном окружении [24]. Однако существует принципиальное отличие между этими двумя соединениями. Ионы Ni^{3+} подвержены эффекту Яна-Теллера, что приводит к искажению октаэдров NiO_6 в структуре никелата. Помимо этого, стехиометрический и просто воспроизводимый состав $LiNiO_2$ очень трудно получить, что является следствием того, что никель в трехвалент-

ном состоянии нестабилен при высоких температурах [17], и двухвалентные ионы никеля занимают позиции лития в структуре оксида. Более корректно формулу никелата, отражающую занимаемые ионами позиции, можно записать в общем виде, как $[\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z^{2+}]_{3a}[\text{Ni}_{1-z}^{3+}\text{Ni}_z^{2+}]_{3b}[\text{O}_2]_{6c}$. Таким образом, эти два фактора — искажение Яна-Теллера и частичная миграция ионов никеля в позиции лития приводят к постепенному понижению симметрии решетки от ромбоэдрической до моноклинной при $0.4 < x < 0.75$ для Li_xNiO_2 . Ромбоэдрическая фаза существует в диапазоне $0.75 < x < 1$. Помимо этого, никелат лития термически недостаточно устойчив и быстро деградирует из-за побочных реакций с электролитом [25]. Поэтому данный катодный материал не нашел широкого промышленного применения.

Однако никель в слоистых структурах типа LiMO_2 , где $M=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ отвечает за высокие значения разрядной емкости, поэтому множество исследований связано с получением таких составов на основе никеля, допированных кобальтом, марганцем и некоторыми другими металлами, которые легко доступны в плане синтеза, при этом обладают хорошими электрохимическими показателями.

Отметим, что помимо того, что никель ответственен за увеличение емкости в соединениях, исследователи связывают присутствие марганца с увеличением термической устойчивости, а присутствие кобальта — со стабилизацией структуры. Основываясь на этих фактах, полученных в ходе изучения отдельных оксидов LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , исследователи стали подробно изучать, что происходит в смешанных системах на основе данных оксидов кобальта, никеля и марганца.

Оксиды в системе Li-Co-Ni-O способны образовывать практически идеальные твердые растворы, поскольку структуры LiCoO_2 и LiNiO_2 относятся к одной пространственной группе (что обсуждалось выше). Впервые твердый раствор $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ был предложен к использованию и запатентован в качестве катодного материала в 1989 году [26; 27]. Исследован большой ряд различных составов на основе кобальта и никеля $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 1$). Твердые растворы на основе этих металлов могут быть синтезированы в широком диапазоне температур ($500 - 1000^\circ\text{C}$) [28–30], в зависимости от этого, твердые растворы в этой системе также могут существовать в виде слоистой или шпинельной (пр. гр. $\text{Fd}3\text{m}$) структуры. Шпинельные структуры $\text{LiNi}_y\text{Co}_{2-y}\text{O}_4$ характеризуются значительно более низким напряжением плато заряда-разряда и меньшим коэф-

фициентом диффузии лития, чем в слоистой матрице того же состава, поэтому последняя является более привлекательной для использования в качестве катодного материала.

Структура твердого раствора на основе LiNiO_2 и LiCoO_2 является более устойчивой, чем структура LiCoO_2 при деинтеркаляции лития вплоть до значений концентрации лития $x = 0.3$ (структура типа O3) [31], что позволяет получать более высокие емкостные характеристики. Более того, вплоть до $x = 0$, структура остается практически той же, только с несколько измененными параметрами решетки (кристаллическая структура O3') [31]. Вместе с тем в соединениях $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ наблюдается и меньшая степень катионного смещения, столь характерная для LiNiO_2 . В оксидах $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ степень катионного смещения увеличивается с увеличением концентрации никеля [32]. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ резко меняет свой характер при содержании никеля больше 0.8, что объясняется появлением двухвалентного никеля [33], что неизбежно приводит к увеличению степени катионного смещения. Вместе с тем удельная емкость твердых растворов в системе Li-Co-Ni-O также несколько возрастает с повышением содержания никеля. Именно поэтому наиболее эффективными считают соединения $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ с $y = 0.7-0.8$.

Многие ученые исследовали различные составы в этой системе [32–34], используя разные методы синтеза. Среди них: твердофазный, соосаждение, вариации золь-гель метода и т.д. Анализ этих данных показывает, что метод и условия синтеза очень сильно влияют на размеры образующихся частиц, морфологию, текстуру, плотность и конечные электрохимические свойства соединения. Помимо этого, исследовано большое количество соединений в системе Li-Ni-Co-O, допированных другими элементами.

Двойные системы с марганцем Li-Co-Mn-O и Li-Ni-Mn-O существуют преимущественно в структуре шпинели, т.к. в отличие от кобальтата и никелата лития, слоистая структура типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$ не является основным состоянием для LiMnO_2 [35], структура литированного оксида марганца слоистая орторомбическая (пр. гр. Pmmn).

Вследствие различия структур кобальтата (никелата) и манганата лития в этих системах необходимы или особые пути их получения или стабилизация структуры, например, путем допирования. Поэтому довольно долго не удавалось синтезировать твердые растворы на основе марганца со слоистой

структурой. Большое количество работ появилось после того, как Макимура и Озуку [36] предложили использовать для синтеза двойной гидроксид лития марганца: $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Mn}(\text{OH})_2$ в соотношении 1 : 1. Слоистые соединения с большим содержанием марганца в этих системах удается получить путем ионного обмена [37] или гидротермального синтеза [38].

В отличие от твердых растворов замещения, которые образуются в системе Li–Co–Ni–O практически при идеальном смешивании Co и Ni [39], в системе Li–Co–Mn–O практически никому не удалось получить хорошо закристаллизованные образцы. Как показали результаты теоретического исследования [39], энергия образования $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ со слоистой структурой положительна по сравнению с энергиями образования LiMnO_2 и LiCoO_2 во всем диапазоне концентраций, что означает нестабильность данной структуры. Данные были получены для двух типов слоистой структуры (ромбоэдрической и моноклинной). Расчеты в системе Li–Ni–Mn–O, напротив, дали значительные отрицательные величины разницы энергий с ярко выраженным минимумом при $x = 0.5$. Кроме того, наблюдали также сильную зависимость от модели, выбранной для расчета. Зависимости параметров решетки от концентрации x также не подчинялись закону Vegarda и резко менялись при той же величине x . Поскольку химический состав при этом значении x может быть записан и как эквимольная смесь NiO и Li_2MnO_3 , разница в энергиях может быть обусловлена образованием последних, т.е. окислением марганца и восстановлением никеля и образованием нового соединения. Соответственно для величин меньших x образуются твердые растворы между этим новым соединением $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ и LiNiO_2 . Обобщенный результат этих исследований системы LiCoO_2 – LiNiO_2 – LiMnO_2 представлен на Рисунке 1.5 [39].

На практике получаемые в этой системе составы обычно содержат небольшие количества трехвалентных марганца и никеля. Вместе с тем шпинельные структуры достаточно устойчивы в обеих рассматриваемых системах в области высоких концентраций марганца. Шпинели на основе марганца и кобальта могут рассматриваться как допированная структура литий-марганцевой шпинели, однако кобальт в этом соединении не проявляет электрохимической активности, что приводит к улучшению циклируемости, но снижению удельной емкости материала [40; 41]. В системе Li–Ni–Mn–O чаще используют состав $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [42–44]. Однако это соединение имеет очень высокий потенциал

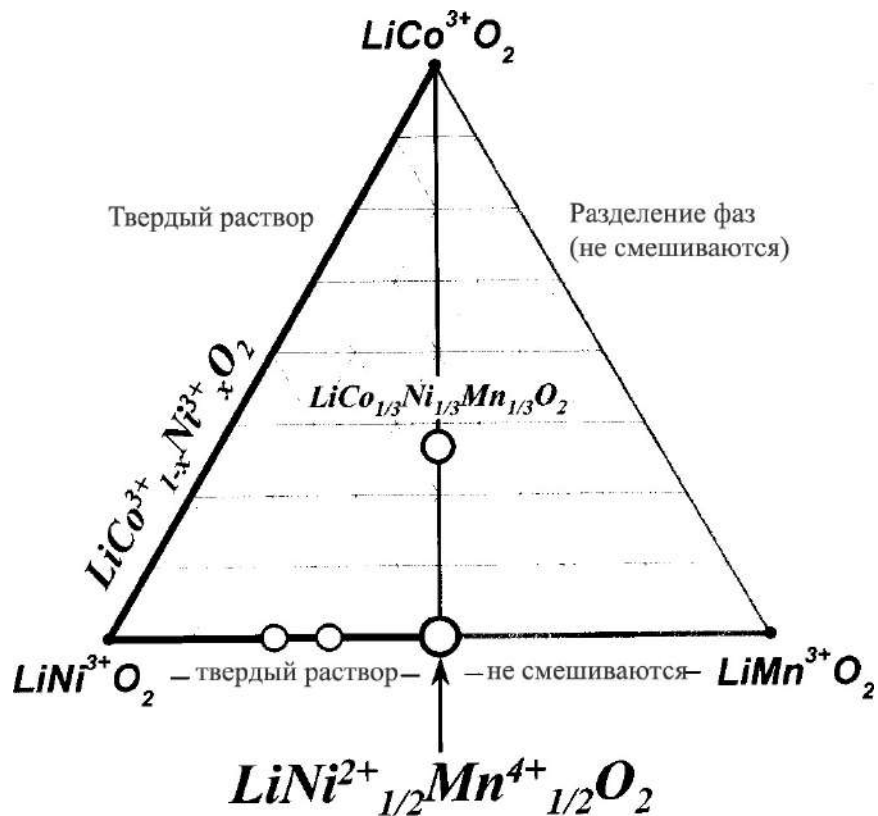


Рисунок 1.5 — Фазовая диаграмма в тройной системе LCO, LMO, LNO [39]

окисления–восстановления, что ограничивает его применение и требует электролита с более высокой границей окна стабильности.

Твердые растворы в системе Li–Co–Ni–Mn–O были следующим этапом в развитии катодных материалов на основе литированных оксидов переходных металлов. Первыми такого рода соединения ($LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$) синтезировали Озука и Макимура [45] используя смешанный гидроксид переходных металлов и гидроксид лития. Практически одновременно с ними соединения состава $Li[Ni_xCo_{1-2x}Mn_x]O_2$ ($x = 1/4$ и $3/8$) предложила группа Дана [46].

Идея введения марганца в твердые растворы Li–Co–Ni–O кажется весьма привлекательной, поскольку его наличие уменьшает стоимость материала и повышает его термическую стабильность и безопасность. Действительно, соединения более устойчивы при циклировании по сравнению с $LiCoO_2$ и смешанными оксидами системы Li–Co–Ni–O. Как уже обсуждалось выше, при образовании твердых растворов в системах с одновременным присутствием никеля и марганца встает вопрос об их степенях окисления. Было надежно доказано с использованием метода РФЭС [47], что в оксиде $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ степени окисления Co, Ni и Mn +3, +2 и +4, соответственно.

Твердые растворы в системе Li–Co–Ni–Mn–O очень активно исследовались. В работе Нукуда с соавторами [48] исследован широкий ряд составов методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и гальваностатического циклирования. Все полученные образцы были однофазны, со слоистой структурой типа α -NaFeO₂. На основании анализа величины емкости, циклирования, и термической устойчивости авторы делают вывод о предпочтении состава с использованием одинакового соотношения между компонентами LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂.

На Рисунке 1.6 представлена модель кристаллической структуры оксида LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂, состоящей из Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ слоев со сверхструктурой $[\sqrt{3} \times \sqrt{3}]R30^\circ$.

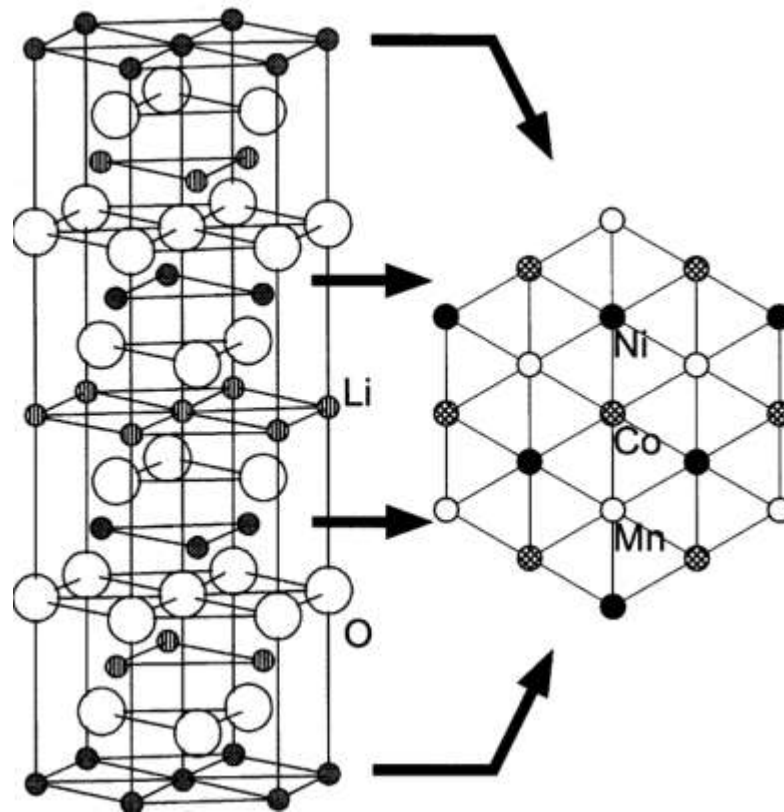


Рисунок 1.6 — Модель кристаллической структуры оксида LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ [49]

Многие авторы полагают, что соединение LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ с точным соотношением между компонентами является наиболее сбалансированным составом твердого раствора в системе Li–Co–Ni–Mn–O с точки зрения оптимального соотношения между емкостью, мощностью, временем жизни, термической стабильностью, безопасностью и ценой. Исследованию этого соединения посвящено очень много работ [4; 50–52], и интерес к ним не уменьшается. Однако

помимо этого состава промышленного применения достигли и некоторые другие составы в этой триаде переходных металлов. На Рисунке 1.7 представлена фазовая диаграмма в системе $\text{LiCoO}_2\text{--LiNiO}_2\text{--LiMnO}_2$, на которой отмечены составы, используемые при промышленном производстве катодов для аккумуляторов [53].

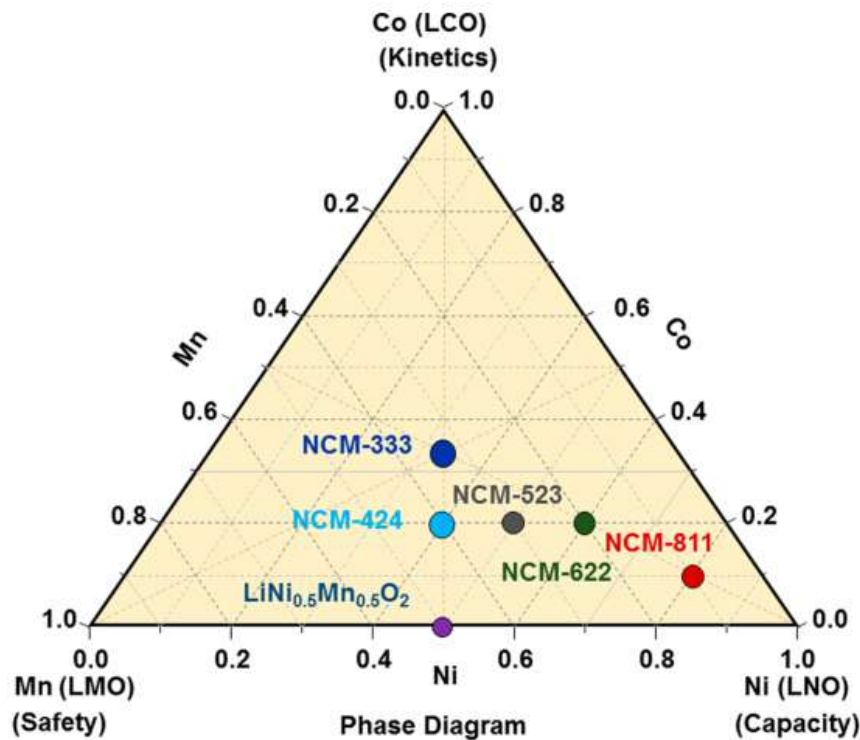
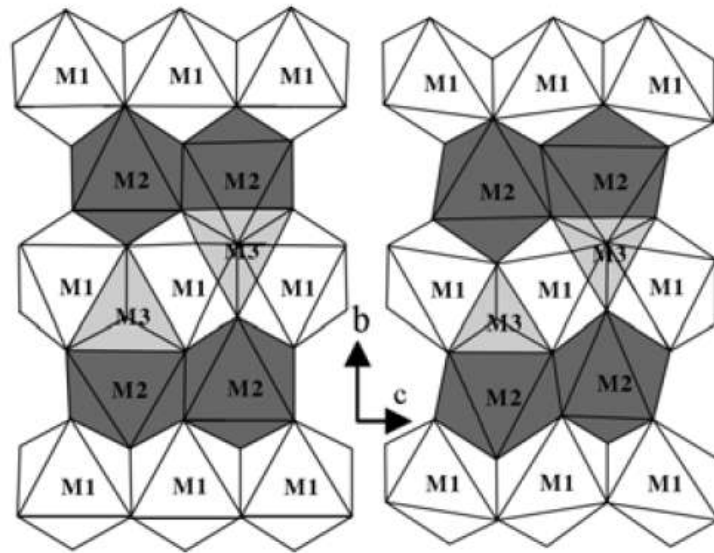


Рисунок 1.7 — Фазовая диаграмма в тройной системе LCO, LMO, LNO. Точками отмечены составы, используемые в промышленном масштабе [53]

Электроды на основе трифилиита LiFePO_4 даже более устойчивы к извлечению ионов лития, как термически, так и структурно, по сравнению с электродами на основе марганец- и никельсодержащих соединений.

Литий-железо фосфат имеет структуру оливина с орторомбической пространственной группой Pnma [54; 55]. Параметры решетки данной структуры: $a = 1.033$, $b = 0.601$, $c = 0.4693$ мкм соответственно. На Рисунке 1.8 показано схематическое изображение идеальной и реальной кристаллических структур LFP.

Каркасная структура LFP состоит из октаэдров FeO_6 и тетраэдров PO_4 , которые соприкасаются кислородными вершинами в b - c плоскостях и общим ребром. Все тетраэдры PO_4 не соприкасаются друг с другом. Атомы лития расположены в междоузлиях, формируя цепочку вдоль оси c , чередуясь в a - c плоскостях. Атомы железа занимают зигзагообразные звенья в вершинах октаэдров, расположенных параллельно оси c в a - c плоскостях. Атомы лития



(а) идеальная структура (б) реальная структура

Рисунок 1.8 — Схематическое изображение идеальной (а) и реальной (б) структур LiFePO_4 [54]

занимают M1 позиции, а атомы железа — M2. Кислород имеет гексагональную плотноупакованную структуру с небольшим искажением. Сильные P–O ковалентные связи образуют 3-D делокализованные химические связи, поэтому LiFePO_4 остается термодинамически стабильным даже при температуре 200°C .

На Рисунке 1.9 показана кристаллическая структура LiFePO_4 в сравнении со структурой FePO_4 . Орторомбические структуры данных соединений

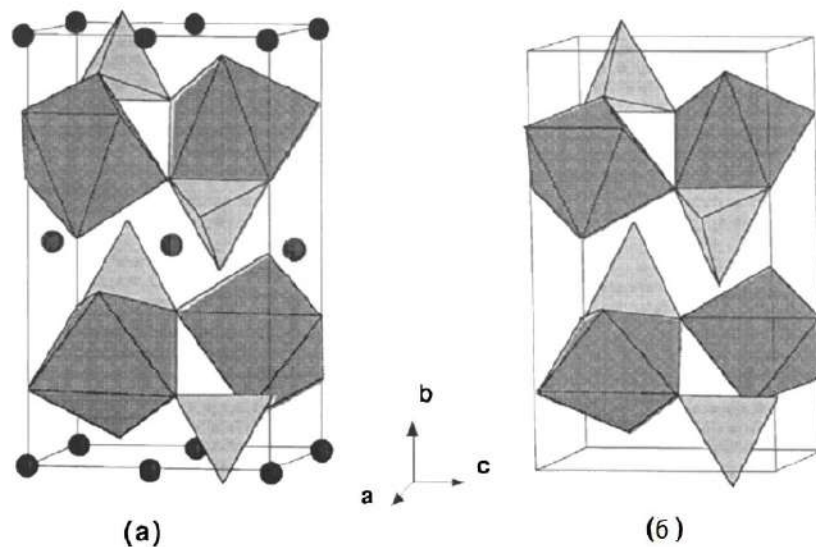


Рисунок 1.9 — Схематическое изображение кристаллической структуры LiFePO_4 (а) и FePO_4 (б) [54]

практически идентичны. Таким образом, при интеркаляции-деинтеркаляции

лития в процессе работы аккумулятора с таким катодным материалом, изменение объема решетки будет минимально. Этот фактор благоприятно влияет на стабильность LiFePO_4 при циклировании. Достоинством данного катодного материала является именно уникальное сохранение емкости во время длительного заряда-разряда ЛИА, а также относительная дешевизна и нетоксичность. Однако теоретическая емкость этого материала невелика — около $170 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$. Кроме того, существенный недостаток LFP — низкая электронная проводимость, около 10^{-9} См/см [56]. Эту проблему решают несколькими способами. Наиболее популярный — создание материала с очень мелким размером частиц, равномерно покрытый углеродом [56; 57].

Улучшению электрохимических показателей уже известных катодных материалов посвящено большое количество исследований. Поскольку все деградационные процессы катодных материалов (особенно содержащих высоко-реакционноспособный никель) начинаются с поверхности, создание покрытий является одной из актуальных исследовательских задач. Среди распространенных способов улучшения электрохимических показателей не только применение покрытий, но также создание структур «ядро-оболочка», композитов, допирование различными элементами и некоторые другие способы.

1.3 Методы улучшения материалов положительного электрода: покрытия, структуры «ядро-оболочка», композиты, допирование

Покрытие частиц активного материала катода устраняет ряд факторов, неблагоприятно влияющих на стабильность циклирования, скоростные характеристики, а также термические свойства аккумуляторов [58]. По-видимому, первое покрытие катодных материалов было запатентовано Аматуччи и Тарасконом для литий-марганцевой шпинели [59]. После этого проводили довольно большое количество исследований по нанесению покрытий на такие катодные материалы как LiCoO_2 [60; 61], LiNiO_2 [62], LiMn_2O_4 [63; 64], $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{0.5-x})\text{O}_2$ [65], $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [66] и другие с целью большего сохранения разрядной емкости в процессе циклирования и повышения рабочего диапазона напряжения.

Чаще всего материалами покрытий выступают: углерод, оксиды, карбонаты, алюминаты, фосфаты, фториды, оксифториды и гидроксиды металлов [61; 66—70].

Покрyтия защищают катодный материал от растворения металлов в электролите, от нежелательных побочных реакций с органическими компонентами электролита, предотвращая выделение HF и образование слоя побочных продуктов на поверхности электрода. Побочные процессы, происходящие на электродах, ухудшают функциональные характеристики ячейки, повышают ее сопротивление, нарушают электрический контакт между активным материалом и проводящей подложкой [71].

В работе [72] авторы предложили наносить углеродное покрытие на катодный материал состава $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, используя резорцин-формальдегид как источник углерода при синтезе. При сравнении циклируемости покрытых и непокрытых катодных материалов в диапазоне напряжений 2.75-4.25 В — первые дают выигрыш по значению удельной разрядной емкости на $\approx 20\%$, а также показывают заметно лучшие скоростные характеристики. Авторы объясняют это увеличением электронной проводимости материала и уменьшением поляризации ячейки, что предотвращает выделение кислорода из катодного материала. Эта работа [72] является одной из первых по нанесению покрытий на катодные материалы на основе литированных оксидов никеля, марганца, кобальта, однако спектр исследований на эту тему крайне широк.

Так, например, многие авторы используют в качестве покрытия оксид алюминия Al_2O_3 [68; 73—77]. В работе [76] авторы наносили оксид алюминия на катодный материал состава $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ методом атомно-слоевого осаждения (ALD), что улучшило циклируемость материала в диапазоне напряжений 2.0-4.8 В практически на 20% при скорости тока 1 C. Комплексное исследование по изучению влияния покрытия Al_2O_3 , нанесенного методом ALD на поверхность катода состава $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, проведено в работе [77]. Методами импедансной спектроскопии, рентгеновской абсорбционной спектроскопии вблизи края структуры и рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения авторы показали, что покрытие подавляет побочные реакции между компонентами электрода и электролита при высоких потенциалах, при этом не мешая обратимой интеркаляции ионов лития (Рисунок 1.10).

Покрyтие оксидом алюминия также испробовано и на обогащенных литием оксидах состава $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.305}\text{Mn}_{0.565}]\text{O}_2$ [78]. Покрyтие наносили методом

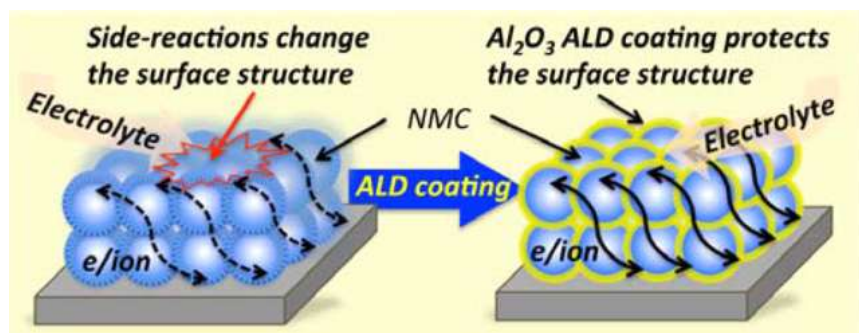


Рисунок 1.10 — Действие покрытия Al_2O_3 на катодный материал [77]

распылительной сушики. По результатам электрохимического циклирования ячеек в диапазоне напряжений 2.0-4.8 В при скорости тока 1 С, авторами получено, что лучшей циклируемостью обладает образец, покрытый 10 слоями Al_2O_3 . Сохранение емкости для него после 500 циклов заряда-разряда составляет 86% в сравнении с 73% для того же состава катода без покрытия.

Однако помимо оксида алюминия исследователи используют и другие оксидные материалы в качестве покрытий частиц катодных материалов. Так, например, в работе [79] авторы наносили на поверхность частиц $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) нанопокрывтие из титаната лития (Li_2TiO_3). Исходный NCA материал авторы получали соосаждением гидроксидов с последующей твердофазной реакцией с источником лития. Для нанесения покрытия отдельно синтезировали золь-гель методом нанопорошок Li_2TiO_3 . Исходными соединениями для получения титаната служили LiNO_3 , $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ и CH_3COOH . После получения титанат смешивали с изопропанолом при ультразвуковом воздействии, в полученную суспензию добавляли необходимое количество NCA материала и перемешивали на магнитной мешалке при температуре 95°C до полного испарения изопропанола и получения порошка. После этого порошок отжигали при температуре 600°C в течение 1.5 ч (образец NLTO-NCA). Помимо этого авторы получили материал (обозначение SLTO-NCA), покрытый титанатом другим способом. Для этого исходный гидроксидный прекурсор для образца NCA авторы смешивали с $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ и спиртом, и также перемешивали при 80°C до испарения спирта. Полученное соединение смешивали с гидроксидом лития в нужных соотношениях и отжигали при 750°C 20 ч в потоке кислорода. Результаты циклирования полученных покрытых материалов и исходного NCA оксида показаны на Рисунке 1.11. По результатам исследований образец SLTO-NCA показал плохие электрохимические характеристики из-за допирования ионов титана в ядро NCA материала

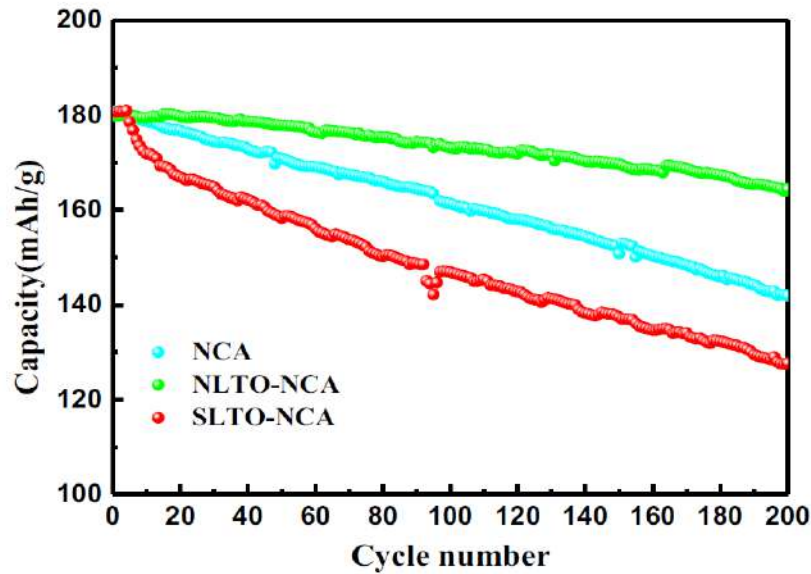


Рисунок 1.11 — Циклируемость материалов NCA (исходный), NLTO-NCA и SLTO-NCA после 200 циклов при скорости разряда $1C$ и температуре 60°C [79]

в процессе синтеза, что в дальнейшем при работе аккумулятора на его основе способствовало увеличению катионного смешения ионов лития и никеля. При исследовании образца, покрытого нанотитанатом лития (NLTO-NCA), наблюдается практически неизменное «ядро» NCA оксида, этот образец показывает большее сохранение емкости после 200 циклов заряда-разряда в диапазоне напряжений 3.0-4.3 В (91.3% в сравнении с NCA — 78.5, SLTO-NCA — 70.5) во время циклирования, а также лучшие скоростные характеристики среди полученных образцов.

Похожая работа проведена авторами [80]. Наносили покрытие Li_2TiO_3 на поверхность оксида состава $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$. По результатам исследований авторы также получают лучшую циклируемость покрытого материала (98% сохранение емкости после 170 циклов при скорости тока $1C$ в диапазоне напряжений 2.8-4.3 В) в сравнении с непокрытым. Авторы объясняют это тем, что покрытие предотвращает взаимодействие активного материала катода с компонентами электролита, а также улучшает диффузию ионов лития.

Методом ALD в работе [81] авторы наносили на катодный материал состава $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ покрытие оксидом циркония ZrO_2 . Покрытие в 5 слоев улучшает как разрядную емкость и циклируемость при постоянном токе, так и скоростные характеристики катодного материала. Так при скорости тока $5C$

авторы говорят о сохранении 88% разрядной емкости после 60 циклов заряда-разряда при 55°C. В сравнении с материалом без покрытия, который при тех же условиях сохраняет 78% емкости.

Еще одним довольно широко используемым материалом покрытия является алюминат лития LiAlO_2 [82–85]. В работе [84] авторы синтезировали соосаждением карбонатный прекурсор $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$, далее этот прекурсор помещали в этанольный раствор изопророксида алюминия, полученную суспензию сушили при температуре 80°C в течение 5 ч. После чего карбонат, покрытый $\text{Al}(\text{OH})_3$, смешивали с карбонатом лития и отжигали при высоких температурах. Полученный катодный материал состава $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$, покрытый LiAlO_2 , при циклировании в диапазоне напряжений 2.0–4.6 В (Рисунок 1.12) при скорости тока 0.2C сохраняет 90% разрядной емкости к 100 циклу. Катодный материал того же состава без покрытия при тех же условиях сохраняет только 65% емкости.

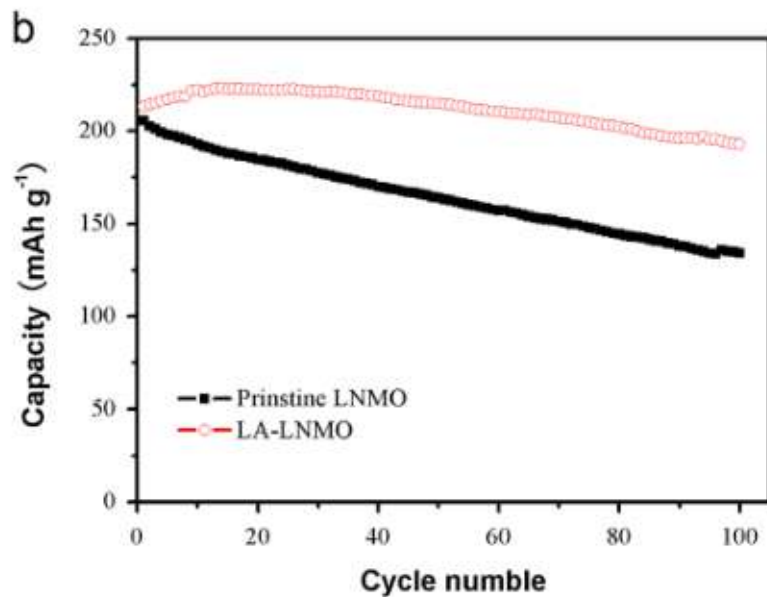


Рисунок 1.12 — Циклический ресурс исходного (черная кривая) и покрытого LiAlO_2 (красная кривая) катодных материалов в интервале 2.0–4.8 В при скорости тока 0.2C [84]

Несмотря на то, что покрытия улучшают циклируемость катодных материалов и повышают термическую стабильность их структуры, существует трудность в получении активных частиц с тонким гомогенным покрытием без разрывов покрывающего слоя. В связи с этим авторами [86] был предложен новый метод модификации поверхности на примере никель-содержащих катодных

материалов. Они разработали концепцию «ядро-оболочка», где в ядре материала находятся обогащенные никелем оксиды, а в оболочке — обогащенные марганцем (Рисунок 1.13).

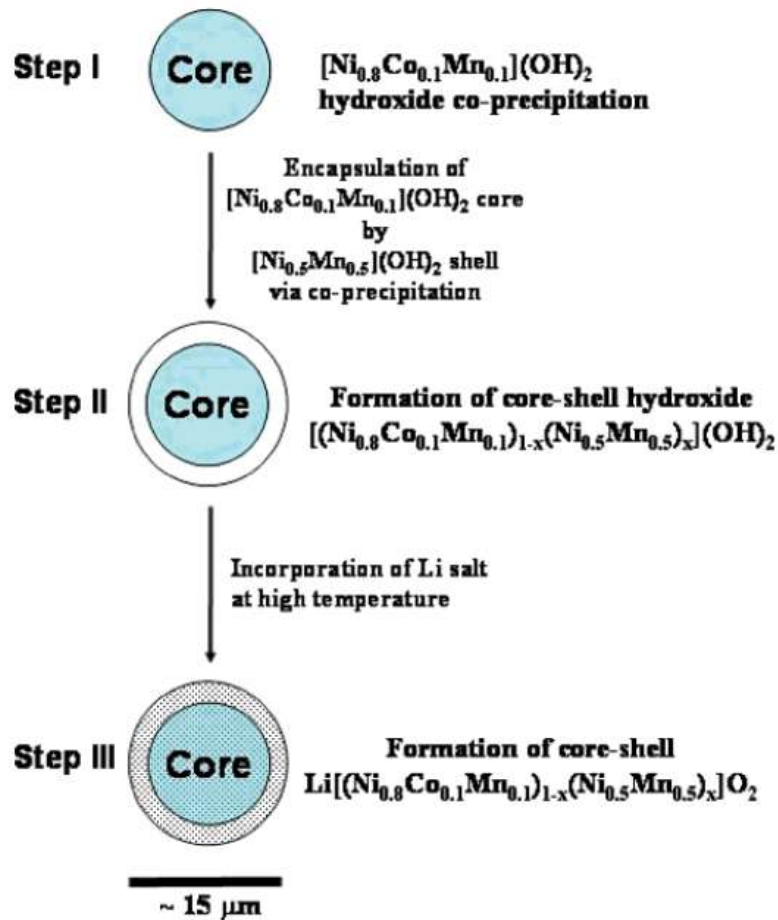


Рисунок 1.13 — Схематическое изображение формирования структуры «ядро-оболочка» катодного материала состава $\text{Li}[(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.8}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.2}]\text{O}_2$ [86]

Состав, находящийся в ядре — $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$, дает высокую разрядную емкость, но низкую стабильность структуры при циклировании из-за побочных реакций с электролитом, а состав оболочки — $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ имеет высокую структурную и термическую стабильность, но низкую емкость и скоростные характеристики. Таким образом эти два состава компенсируют негативные характеристики друг друга, и полученный катодный материал показывает высокие электрохимические показатели. Такой подход лежит в основе создания систем со структурой «ядро-оболочка», составы в некоторых пределах могут варьироваться, в данном случае формула соединения выглядит, как $\text{Li}[(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.8}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.2}]\text{O}_2$. Материалы с подобной структурой показывают сохранение емкости в процессе долгого циклирования при постоянном

токе, что обусловлено стабильностью структуры за счет обогащения состава оболочки марганцем (Mn^{4+}) [86].

Однако за счет разных составов ядра и оболочки возникает вероятность образования трещин на границе раздела, что происходит из-за разницы в изменениях объема кристаллических решеток в процессе деинтеркаляции-интеркаляции ионов лития.

Для преодоления этой трудности был предложен подход к созданию градиентной структуры оболочки, где состав монотонно меняется от края оболочки зерна катодного материала к ядру. В работе [87] авторы синтезировали методом соосаждения катодный материал состава $\text{Li}[\text{Ni}_{0.67}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.18}]\text{O}_2$, ядро зерен которого имеет состав $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}]\text{O}_2$, а оболочка имеет градиентный состав с постепенно уменьшающимся содержанием никеля и увеличивающимся содержанием марганца, внешний слой оболочки имеет состав $\text{Li}[\text{Ni}_{0.67}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.18}]\text{O}_2$. Электрохимические свойства полученных материалов авторы сравнивают со свойствами дополнительно синтезированного катодного материала, имеющего чистый состав ядра $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}]\text{O}_2$. На Рисунке 1.14 показана циклируемость полученных катодных материалов. По

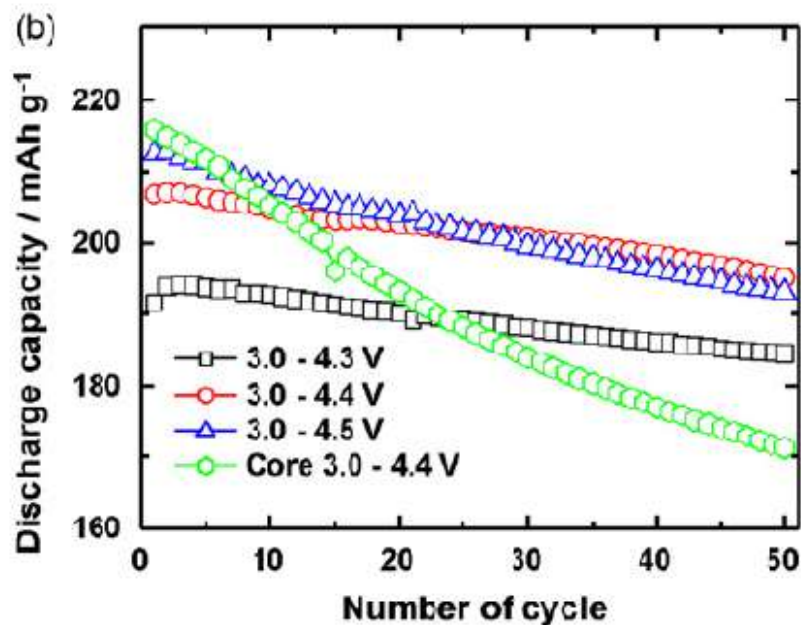


Рисунок 1.14 — Разрядная емкость катодного материала с градиентной структурой оболочки в разных диапазонах напряжений в зависимости от цикла (для сравнения зеленая кривая — катодный материал с составом ядра



результатам исследований, состав с градиентной оболочкой сохраняет 94% раз-

рядной емкости к 50-ому циклу заряда-разряда в диапазоне напряжений 3.0-4.4 В. Помимо этого, данный состав по результатам ДСК показал намного лучшие термические свойства по сравнению с составом ядра.

Более сложный подход к формированию структур «ядро-оболочка» использован в работе [88]. Авторы синтезировали полностью градиентный состав катодного материала $\text{Li}[\text{Ni}_{0.84}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.09}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$ (образец TSFCG-Al) по следующей методике. В первом реакторе осаждали смешанный гидроксид никеля и кобальта, обедненный по никелю, а во втором смешивали сульфаты никеля, кобальта, марганца, также с недостатком никеля. Далее раствор сульфатов из второго реактора и осадитель постепенно добавляли в первый, тем самым осаждая гидроксид, содержащий марганец, на уже сформированный гидроксид никеля/кобальта. В итоге получали гидроксидный прекурсор состава $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$, который смешивали с гидроксидом лития и алюминия и отжигали до получения конечного состава. Полученный градиентный катодный материал авторы сравнивают с составом $\text{Li}[\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.11}\text{Al}_{0.04}]\text{O}_2$ (образец NCA), который также получали соосаждением гидроксидов Ni, Co и дальнейшим отжигом с гидроксидами Li и Al. Помимо того, что катодный материал TSFCG-Al показывает большую разрядную емкость, его остаточная емкость к 100 циклу заряда-разряда в диапазоне напряжений 2.7-4.5 В составляет 89% в сравнении с 65% для катодного материала NCA (Рисунок 1.15).

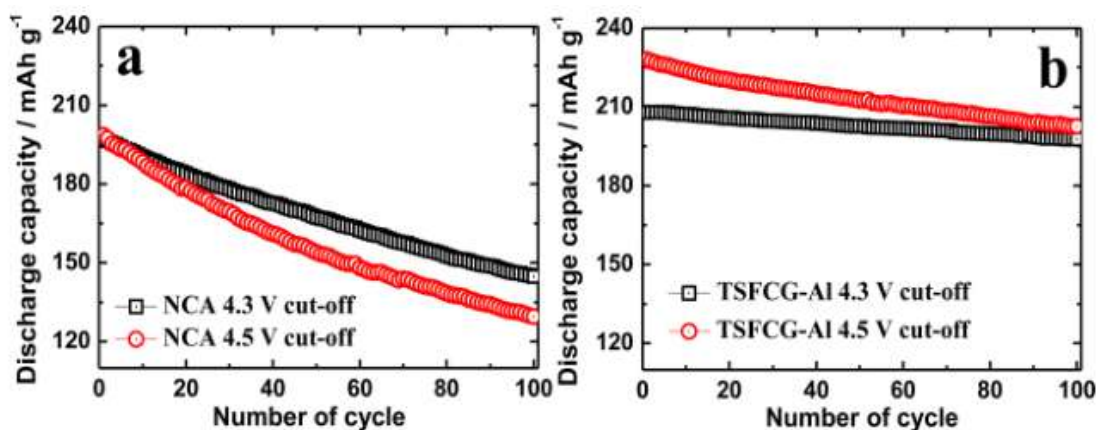


Рисунок 1.15 — Циклический ресурс материала сравнения (а) и катодного материала с градиентной структурой (б) в разных диапазонах напряжения при скорости тока $0.5 C$ [88]

Еще одним интересным подходом к улучшению функциональных свойств известных катодных материалов является создание композитов на основе

нескольких электрохимически активных фаз. Поскольку, как уже было описано выше, разные используемые материалы имеют те или иные достоинства и недостатки, подбор материалов композита и их соотношение могут нивелировать недостатки друг друга и увеличить как разрядную емкость и энергию катодного материала, так и интервал напряжений, в котором он может стабильно циклироваться. В работе [89] методом распылительной сушки с последующей твердофазной реакцией синтезированы композиты $x\text{LiMnPO}_4 \cdot y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ с разными соотношениями $x:y = 1:0, 8:1, 4:1, 2:1, 1:1, 0:1$. Среди всех полученных композитов состав при $x:y = 2:1$ показал наибольшую разрядную емкость — 148 мА·ч/г в сравнении с 105 мА·ч/г для LiMnPO_4/C .

Создание композитов на основе LiMn_2O_4 и LiCoO_2 проведено в работах [90–92]. С применением ультразвуковой обработки (УЗ) в работе [93] синтезированы композиты $\text{LiFePO}_4\text{–LiMn}_2\text{O}_4$ и $\text{LiFePO}_4\text{–LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$. Для всех полученных композитов получены лучшие скоростные характеристики и уникально низкий процент падения емкости в сравнении с отдельными составляющими композитов и композитами, синтезированными без ультразвукового воздействия. Такой результат авторы объясняют, по-видимому, не только лучшей гомогенизацией компонентов под действием УЗ, но и формированием межзеренных структур с повышенной ионной проводимостью.

Обширный спектр работ по изучению влияния катионного/анионного замещения или допирования различными элементами, как один из методов улучшения функциональных свойств, проведен для большинства известных катодных материалов.

Что касается обогащенных литием оксидов, преимущественно допирование проводят по катионным позициям Mn, Ni и Co в тригональной фазе. Замещение проводят как за счет уменьшения концентрации отдельного металла, так и за счет уменьшения концентрации суммы металлов.

В работе [94] авторы синтезировали золь-гель методом оксид состава $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.125}\text{Co}_{0.125-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ с разной концентрацией меди ($x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$). По результатам исследований до $x = 0.075$ в структуре не наблюдается примеси CuO. Все допированные оксиды имеют меньшую разрядную емкость (Рисунок 1.16 слева), однако для оксида с содержанием меди $x = 0.05$ заметно улучшается стабильность циклирования и скоростные характеристики (Рисунок 1.16 справа), что авторы связывают с увеличением параметра кристаллической ячейки и уменьшением сопротивления переносу заряда.

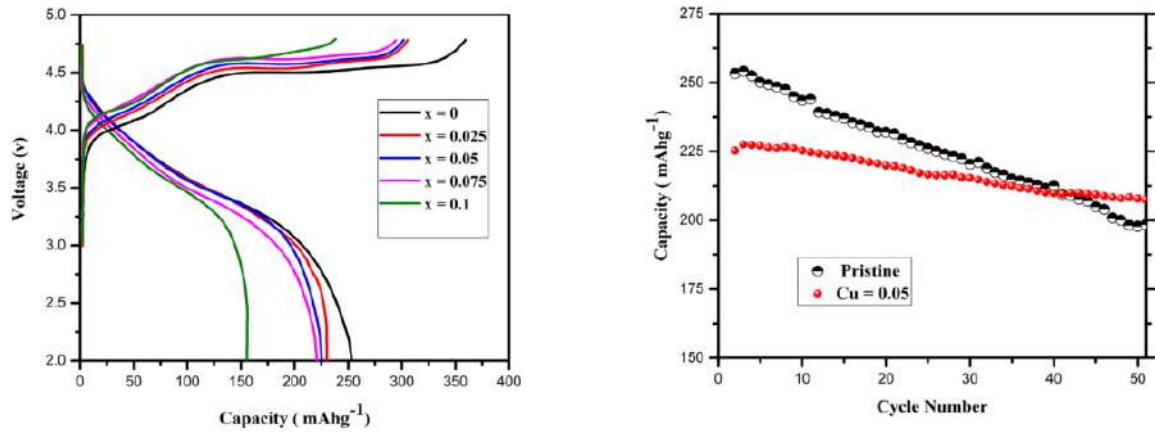


Рисунок 1.16 — Удельная разрядная емкость на первом цикле для материала сравнения и допированных медью оксидов (слева) и циклируемость материала сравнения и оксида допированного медью при $x = 0.05$, скорость тока $0.1C$ (справа) [94]

Авторы работы [95] синтезировали оксид состава $\text{Li}_{1+x}[(\text{Ni}_{0.225}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.625})_{1-y}\text{V}_y]$, $x = 1.148$ и 1.51 ; $y = 0.0025$, допированный ванадием, и утверждают, что образование дополнительной фазы V_2O_5 при синтезе способствует лучшим электрохимическим характеристикам допированного оксида в сравнении с исходным недопированным. Такие результаты авторы связывают с вероятным подавлением структурных перестроек в процессе циклирования, связанное с тем, что ванадий занимает позиции марганца.

В работе [96] авторы проводили допирование фтором оксида состава $\text{Li}_{1.2-x}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$, $x = 0, 0.02, 0.05, 0.08$ и подобрали оптимальную концентрацию фтора при $x = 0.05$, способствующую лучшим электрохимическим характеристикам получаемого допированного материала. Авторы также связывают положительное влияние введения фтора с предотвращением фазовых перестроек материала.

Интересно то, что практически все работы (например, [97–104]) по замещению катионов и анионов в обогащенных литием оксидах показывают положительное влияние на электрохимическое поведение материалов, что само по себе является несколько противоречивым результатом и требует дальнейшего исследования.

1.4 Обогащенные литием оксиды переходных металлов общей формулы $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$, ($M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$)

Одним из наиболее перспективных материалов катода на сегодня являются сложные литированные оксиды никеля-кобальта-марганца с избытком лития от стехиометрии LiMO_2 , в англоязычной литературе — Li-rich оксиды, впервые предложенные командой Майкла Тэккерея из Аргоннской Национальной лаборатории [8; 9; 105]. Их структуру можно условно рассматривать как интегрированную из двух соединений, манганата лития Li_2MnO_3 с моноклинной структурой (пространственная группа $C2/m$) и оксида LiMO_2 , ($M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$, и т.д.) с тригональной структурой (пространственная группа $R\bar{3}m$), а их формула может быть записана как $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$, ($M = \text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z$, $x+y+z=1$). Формально этот состав может быть записан в других нотациях как $\text{Li}_{(1+y)}\text{M}'_{(1-y)}\text{O}_2$ или $\text{Li}[\text{Li}_y\text{M}'_{(1-y)}]\text{O}_2$ с избытком лития от стехиометрии металлов [10]. Их главными преимуществами являются высокая разрядная емкость (более 250 мА·ч/г) по сравнению с хорошо известными материалами катодов LCO (140 мА·ч/г), LMO (120-140 мА·ч/г), NCM (160 мА·ч/г), LFP (160-170 мА·ч/г) и, соответственно, высокая удельная мощность (> 950 Вт·ч/кг) при среднем напряжении разряда 3.5-3.6 В. Еще одним положительным качеством является их более низкая стоимость и токсичность за счет снижения содержания Co и большого содержания Mn. На Рисунке 1.17 приведено сравнение теоретических и практических разрядных емкостей для широко используемых катодных материалов в сравнении с обогащенными литием оксидами.

Входящие в состав обогащенных литием материалов структуры (Рисунок 1.18) Li_2MnO_3 (моноклинная, пр. гр. $C2/m$) и LiMO_2 (тригональная, пр. гр. $R\bar{3}m$) содержат слои с плотной гранецентрированной кубической упаковкой с межслоевым расстоянием порядка 4.7 Å между плоскостями (001) в моноклинной структуре Li_2MnO_3 и (003) в тригональной LiMO_2 . Благодаря этому они могут легко интегрироваться одна в другую.

Соединение Li_2MnO_3 при циклировании до напряжения 4.4 В электрохимически неактивно, и при таком напряжении, по мнению [97], стабилизирует структуру всего материала. Значительное увеличение удельной емкости материалов при циклировании до высокого напряжения (до 4.6-4.8 В) приписывают активации моноклинной структуры с удалением лития и кислорода и вовлече-

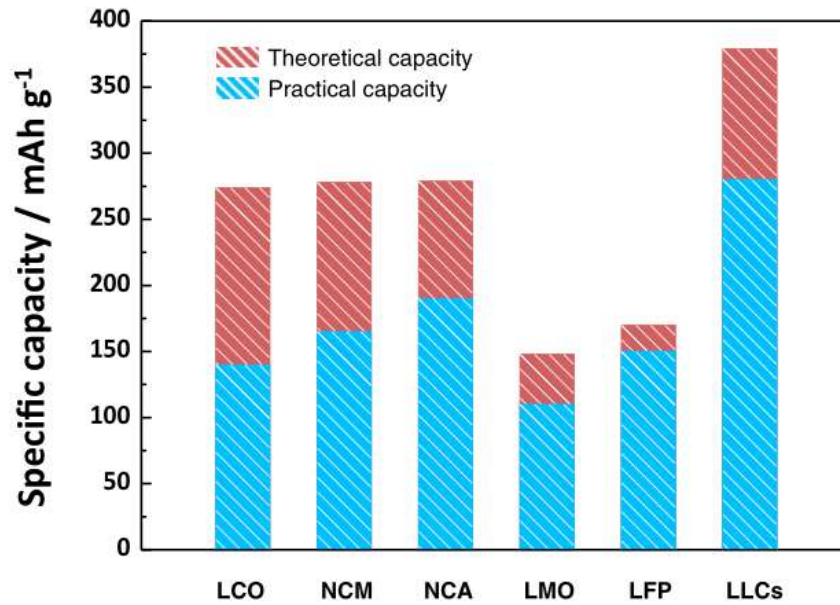


Рисунок 1.17 — Сравнение удельных разрядных емкостей для LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , LiFePO_4 и обогащенных литием оксидов [106]

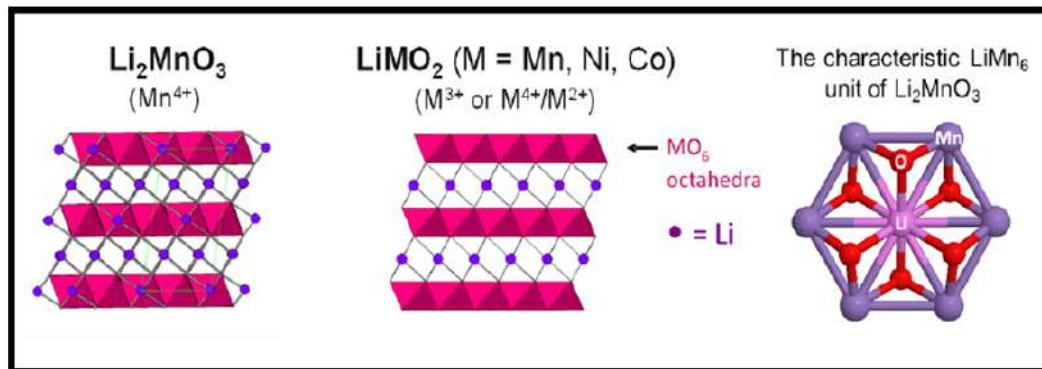


Рисунок 1.18 — Схематическое изображение структур моноклинной фазы (Li_2MnO_3) и тригональной фазы (LiMO_2) [9]

нием в редокс процесс аниона кислорода ($\text{O}^{2-} - \text{O}^{2n-}$) [107; 108]. Не исключен также процесс более глубокого окисления-восстановления катионов переходного металла [108]. Как причины экстремально высокой емкости материалов, так и наблюдаемое падение емкости при циклировании по-разному объясняются в литературе [107–110].

Основными проблемами, которые необходимо решить для обогащенных по литию соединений, являются, прежде всего, падение емкости и напряжения при циклировании, большая необратимая емкость первого цикла и плохие скоростные характеристики. Несмотря на большое количество исследований, пока не получены материалы, в которых эти недостатки устранены. Ввиду сложно-

сти рассматриваемых систем, до сих пор однозначно не установлены и причины такого поведения этих материалов [58; 111; 112]. Падение емкости при циклировании относят как к формированию доменов со шпинелеподобной структурой внутри слоистой фазы [113; 114], так и к побочным реакциям поверхности с электролитом и продуктами его разложения [115]. При этом существенную роль играет выделение Li_2O с образованием кислорода, гидроксида и карбоната лития [109].

В литературе подчеркивается большая роль исходной структуры оксидов с избытком лития, поскольку их активация при циклировании до высокого напряжения, как уже отмечено выше, сопровождается структурной перестройкой, механизм которой также до конца не выяснен. В настоящий момент нет полного понимания взаимосвязи микроструктуры исходного материала и его электрохимических свойств [116; 117]. До сих пор достоверно не выяснено, являются ли обогащенные литием структуры твердым раствором или композитом на уровне нанодоменов [11; 12; 105; 112; 118; 119]. В ряде последних работ приводятся данные, полученные в основном методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов, которые больше свидетельствуют в пользу нанодоменной структуры [112]. Большое влияние при этом должен оказывать метод и условия синтеза материалов, а также, безусловно, состав соединений.

1.4.1 Влияние метода и условий синтеза на электрохимические показатели обогащенных литием оксидов

Формирование исходной структуры обогащенных литием соединений в виде твердого раствора или в виде композита с нанодоменной структурой, их морфология и электрохимические характеристики зависят от состава, способа и условий синтеза, параметров температурной обработки (времени и скорости нагрева и охлаждения), и эти данные в литературе весьма противоречивы [120].

Больше всего для данных структур исследован метод соосаждения (Рисунок 1.19). Метод является высокоэкологичным, однако подразумевает необходимость контроля большого числа параметров в ходе синтеза.

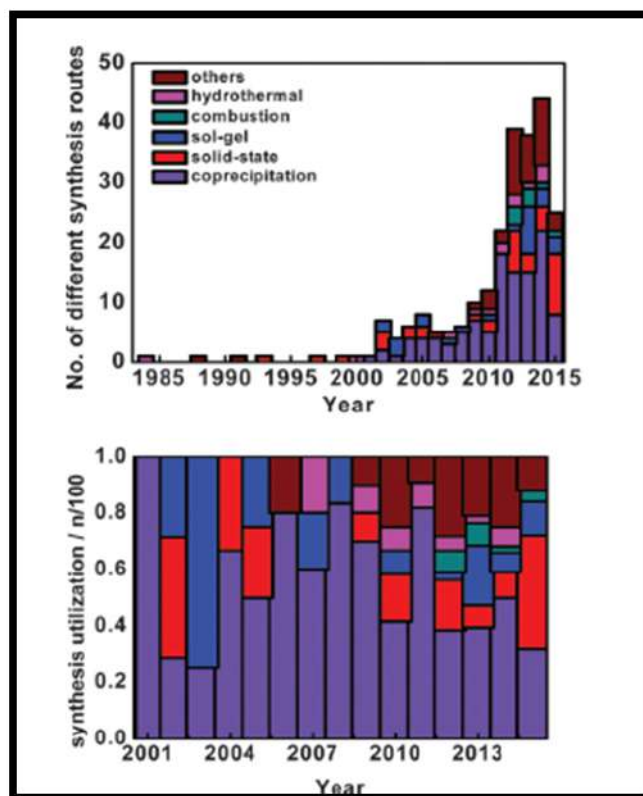


Рисунок 1.19 — Используемые методы получения обогащенных литием оксидов. Распределение по годам [120]

Процесс заключается в совместном осаждении смешанных гидроксидов или солей переходных металлов с последующей твердофазной реакцией с источником лития. В качестве исходных реагентов для соосаждения используют сульфаты [121–123], нитраты [124] и ацетаты металлов [125]. В качестве осадителя используют в основном карбонаты, оксалаты или гидроксиды щелочных металлов, как правило натрия. Обычно к осадителю добавляют хелатирующий агент, чаще в виде гидроксида аммония [126; 127].

Метод достаточно хорошо изучен при получении слоистых оксидов типа NCM, и позволяет получать образцы с высокой насыпной плотностью в виде шарообразных агломератов с узким распределением частиц по размерам. Эта морфология по мнению многих исследователей является предпочтительной с точки зрения функциональных свойств получаемых материалов [121–126].

Основные отличия условий синтеза методом соосаждения касаются в основном времени осаждения прекурсора, параметров температурной обработки на стадии твердофазной реакции с реагентом — источником лития и природы используемого литиевого реагента.

В работе [128] подробно исследовали состав и морфологию смешанных карбонатов заложенного состава $\text{Ni}_{0.667}\text{Co}_{0.133}\text{Mn}_{0.133}\text{CO}_3$. Исходными соединениями являлись сульфаты переходных металлов и карбонат натрия. Было показано, что уже через 50 мин осаждения достигается формирование конечного желаемого состава, однако порошки неоднородны и состоят из бесформенных и отдельных сферических частиц, причем последние растут за счет малых, предполагая Оствальдское созревание (Рисунок 1.20). По данным этих авторов

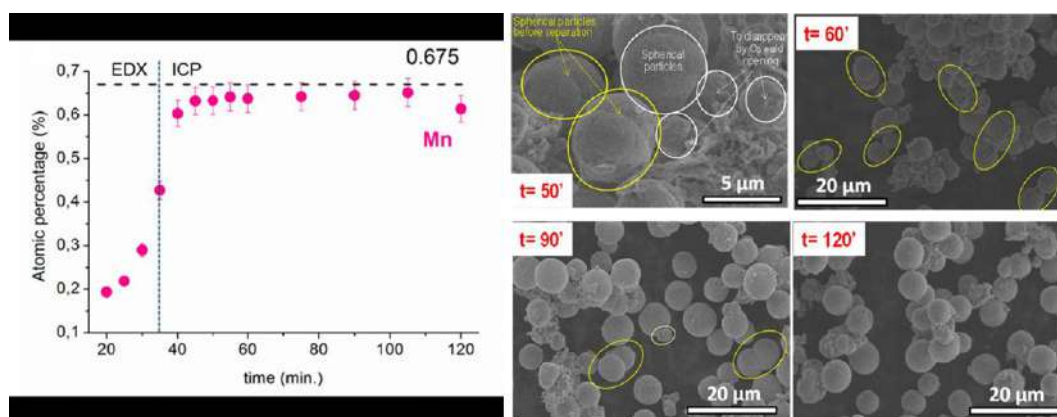


Рисунок 1.20 — Содержание марганца (в ат. %) в полученном прекурсоре, измеряемое каждые 20 мин (слева); рост сферических частиц в процессе синтеза (справа) [128]

минимальное время созревания получаемого осадка должно составлять 4 часа, чтобы получить монодисперсные сферические частицы заданного элементного состава. При этом такие параметры синтеза, как температура, значение pH и скорость перемешивания оставались постоянными — 55°C, 7.5/8, 1000 об/мин, соответственно.

Вместе с тем, согласно другим работам, это время значительно больше. Например, авторы [129], использовавшие тот же метод синтеза карбонатного прекурсора для получения оксида состава $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Ni}_{0.20}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$, показали, что оптимальное время осаждения составляет 16 часов.

Получение карбонатных прекурсоров обычно выгоднее с точки зрения морфологии, однако при неправильно выбранных условиях, может быть получена низкая насыпная плотность таких порошков и слишком большой размер частиц [130]. При использовании гидроксида в качестве осадителя, как правило, получается большая насыпная плотность, но существует серьезная проблема, связанная с расчетом стехиометрии добавляемого лития на следующей стадии синтеза, обусловленная трудностью контроля состава получаемых оксидов, особенно никеля и марганца [131].

В работе [132] был проведен теоретический расчет остаточных концентраций переходных металлов в растворе в процессе совместного осаждения карбоната состава $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{CO}_3$. На Рисунке 1.21 приведена зависимость остаточной концентрации никеля и марганца в зависимости от pH раствора. Авторы

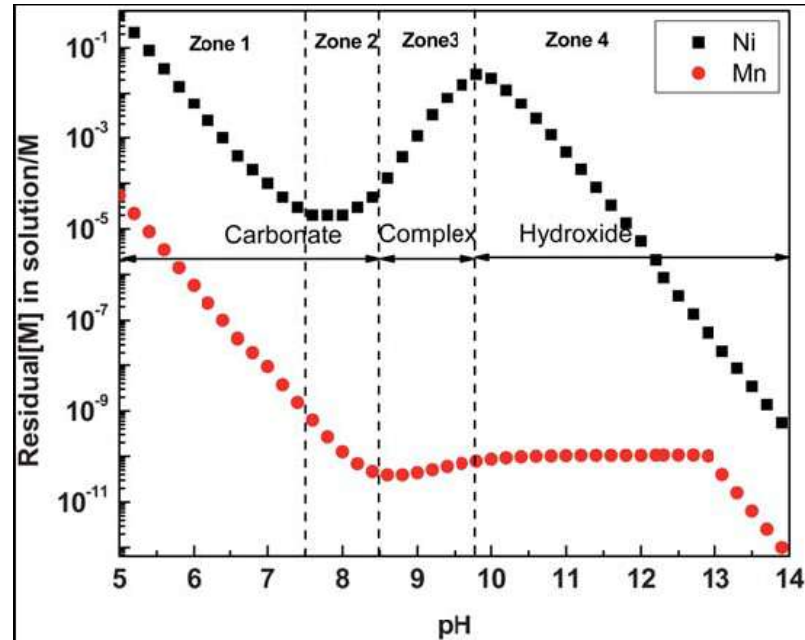


Рисунок 1.21 — Остаточная концентрация Ni и Mn в растворе после синтеза карбоната $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{CO}_3$ при разных значениях pH [132]

определили, что зона 2 ($\text{pH} = 7.5-8.5$) оптимальна для получения смешанных карбонатов, поскольку конкурирование процессов соосаждения карбонатов и гидроксидов сводит к минимуму остаточные концентрации металлов в растворе.

Одним из ключевых моментов соосаждения смешанных гидроксидов является контроль значения pH раствора. В работе [133] Дан и коллеги исследовали влияние значения pH на формирование частиц в процессе совместного осаждения гидроксидов никеля и марганца из соответствующих сульфатов. Температура и скорость перемешивания в процессе поддерживались постоянными — 60°C и 1000 об/мин. Авторами показано, что при значениях pH равном и больше 11.4 насыпная плотность полученных образцов уменьшается, что говорит не в пользу образования плотных порошков со сферическими частицами. На Рисунке 1.22 приведена зависимость насыпной плотности гидроксидов от значения pH, а на Рисунке 1.23 приведены микрофотографии для гидроксида никеля — при pH 11.8 образования сферических частиц уже полностью не наблюдается.

Однако в работе [134] для системы $\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}(\text{OH})_2$ при тех же режимах температуры и скорости перемешивания, что и в [133] авторы находят опти-

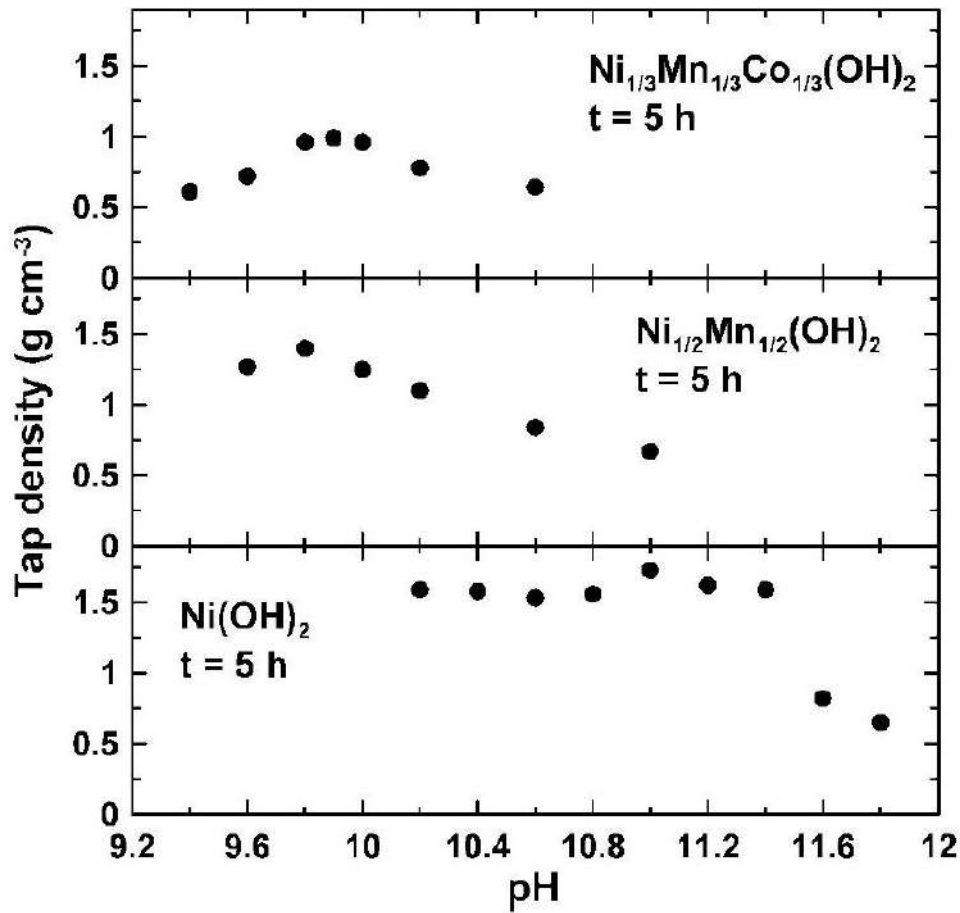


Рисунок 1.22 — Насыпная плотность полученных гидроксидов при разных значениях pH [133]

мальное значение pH равным 10.0, а при значении pH = 11 уже не наблюдают образования сферических частиц.

Помимо метода соосаждения для получения обогащенных литием структур используют твердофазный метод синтеза, гидротермальный, золь-гель процесс и некоторые другие методы. Этими методами довольно трудно получить шарообразные агломераты с узким распределением, поэтому ведется много работ по исследованию влияния именно формы частиц (и агломератов) на конечные свойства оксидов.

Интересная работа по этой теме проведена авторами [135]. Используя метод соосаждения и гидротермальный синтез, они рассматривали получение различных типов агломератов: микросферы, микростержни, нанопластины и частицы без определенной формы. Эта работа возвращает нас к вопросу о влиянии исходной структуры обогащенных литием материалов. В их исследованиях лучшими результатами обладали образцы с частицами в виде микростержней (состоящие из наночастиц) (Рисунок 1.24). Авторы предполагают, что, возмож-

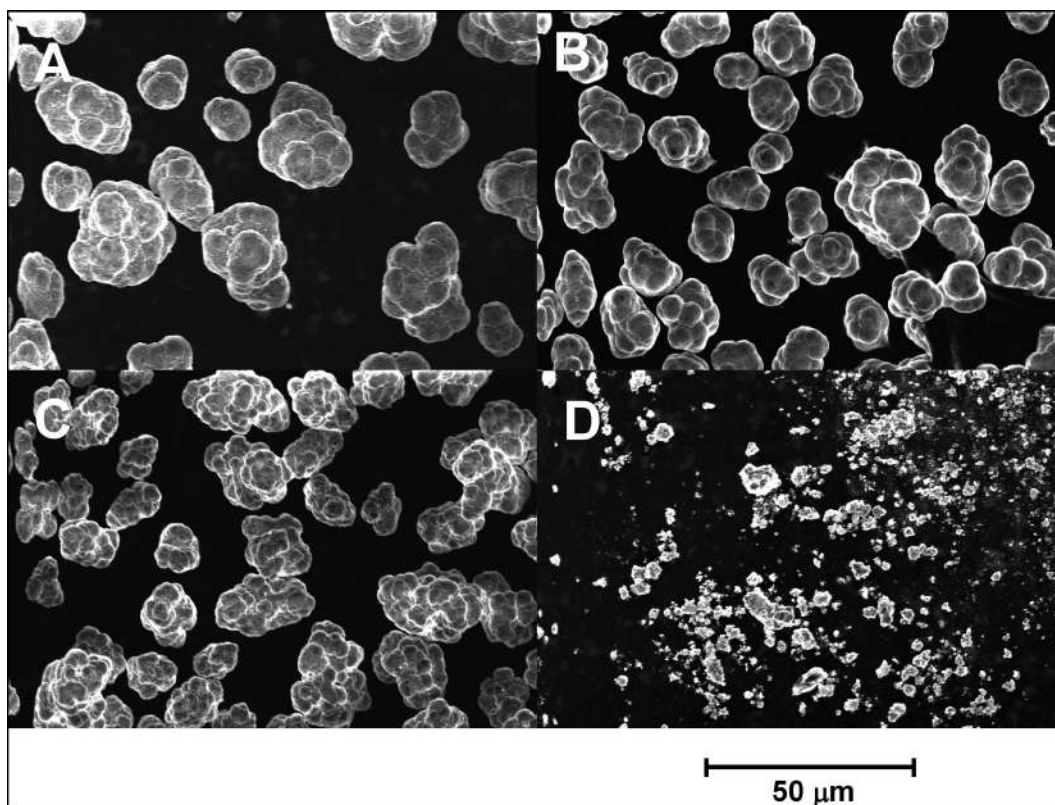


Рисунок 1.23 — Микрофотографии $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (время синтеза 5 ч) при значениях pH: (A) 10.6; (B) 11; (C) 11.4, (D) 11.8 [133]

но, лучшие характеристики образцов с таким типом частиц связаны с пористой иерархической структурой материала, что приводит к лучшему контакту электролита с катодом, а также большему числу каналов для переноса ионов.

В работе [136] также получены обогащенные литием оксиды со стержневой структурой методом сокристаллизации в обратной мицеллярной эмульсии. Однако в отличие от предыдущей работы, частицы почти не агломерированы (отметим, что температура конечной стадии синтеза была 750°C), поэтому частицы охарактеризованы авторами как «наностержни». Эти образцы показывают лучшие электрохимические характеристики (Рисунок 1.25) в сравнении с твердофазным методом синтеза, где макроразмерные частицы сильно агломерированы (температура конечной стадии 900°C). Преимущества иерархической структуры соединений на примере состава $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ продемонстрировали также авторы [137], по данным которых ее существование способствует значительному улучшению функциональных свойств обогащенных литием оксидов.

Ли и коллеги в работе [138] получали оксиды $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ с полыми сферическими частицами. Для этого они использовали гидротермальный метод с полиэтиленгликолем. Авторы полагают, что такая структура благоприятно

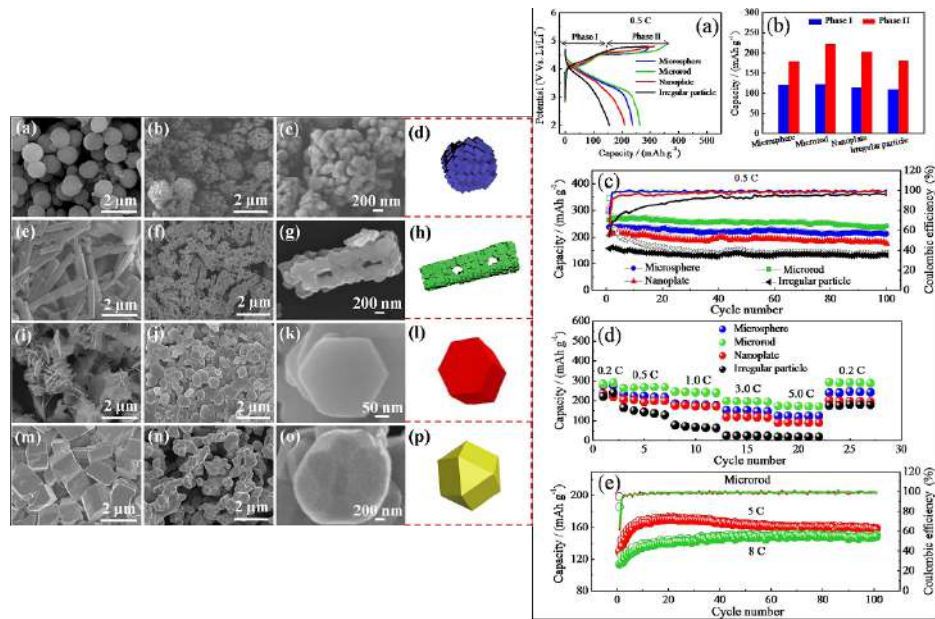


Рисунок 1.24 — Микрофотографии оксидов состава $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ с различной формой частиц (слева) и сравнение их электрохимических характеристик (справа) [135]

ятна не только с точки зрения ионной и электронной проводимости, но и с точки зрения сохранения исходного объема структуры во время циклической работы аккумулятора (интеркаляции-деинтеркаляции ионов лития).

Что касается твердофазного метода синтеза, данным методом довольно сложно получить однородное распределение элементов, что крайне важно для таких сложных смешанных оксидов, как обогащенные литием системы. Поэтому чаще всего образцы, полученные этим методом, обладают не лучшими электрохимическими характеристиками. Так, в работе [139] авторы использовали в качестве исходных солей всех металлов (Li, Ni, Mn, Co) для твердофазного синтеза — ацетаты. Соли в нужном соотношении растворяли в этаноле при нагревании и интенсивном перемешивании в течение 30 мин. После сушки под вакуумом при 120°C полученный смешанный ацетат измельчали в шаровой мельнице и отжигали в две ступени — 4 ч при 400°C и 6 ч при 800°C . Полученные образцы состоят из частиц неправильной формы со средним размером 80-240 нм и довольно низкой разрядной емкостью при скорости тока $0.5C$ — $170 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ (Рисунок 1.26).

Ченг с соавторами исследовали несколько методов синтеза в своей работе [140]: соосаждение, золь-гель и гидротермальный синтез. По их мнению именно гидротермальный процесс приводит к лучшему распределению никеля по объему частицы. Авторы говорят, что данный факт должен благоприятно ска-

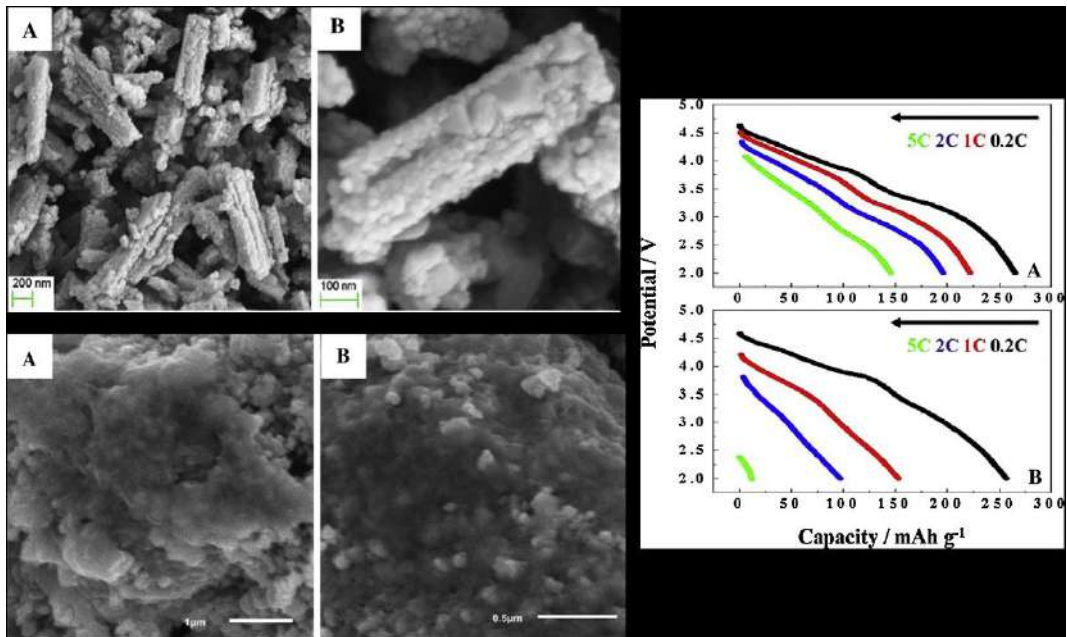


Рисунок 1.25 — Микрофотографии образцов, полученных методом сокристаллизации в обратной мицеллярной эмульсии (сверху) и твердофазным методом (снизу) и их разрядные емкости при разных скоростях тока, соответственно [136]

зывать на стабильности структуры и тем самым препятствовать снижению напряжения в процессе циклирования (Рисунок 1.27). Однако авторы ничего не говорят о влиянии различной морфологии полученных образцов.

Перспективными методами синтеза обогащенных литием оксидов являются золь-гель метод, методы горения раствора (solution-combustion synthesis, SCS) и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (self-propagating high-temperature synthesis, SHS) или просто процесс горения (combustion synthesis, CS) [142], которые условно можно отнести к одному типу синтезов. Исходные компоненты для этих методов получения в основном классифицируют по типу топлива, окислителя и растворителя в системах. В качестве топлива используют различные органические вещества, такие как сахароза, мочевины, глицин, лимонная кислота и другие [141; 143–145]. В идеале топливный компонент должен иметь хорошую растворимость в растворителе и низкую температуру разложения. В большинстве работ в качестве растворителя используют воду. В качестве окислителя выступают соли металлов, чаще нитраты, а также азотная кислота [146].

Для получения обогащенных литием оксидов используют также различные модификации метода Печини [147], в ходе которого для формирования геля используют этиленгликоль и лимонную кислоту [148; 149]. В раствор лимон-

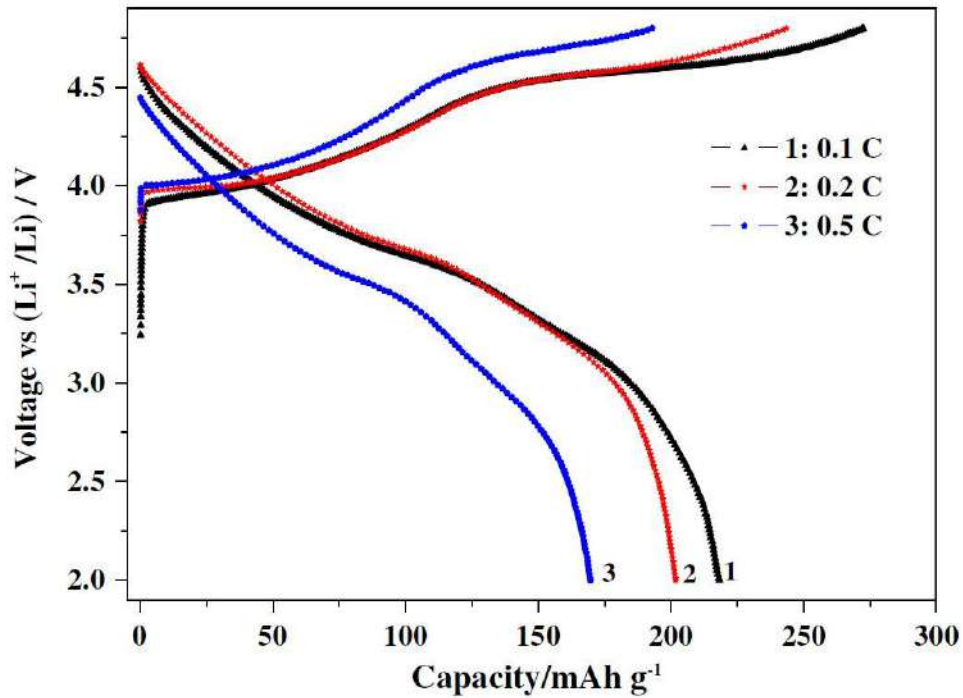


Рисунок 1.26 — Разрядные кривые при разных скоростях тока для оксида состава $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}]\text{O}_2$, полученного твердофазным методом [139]

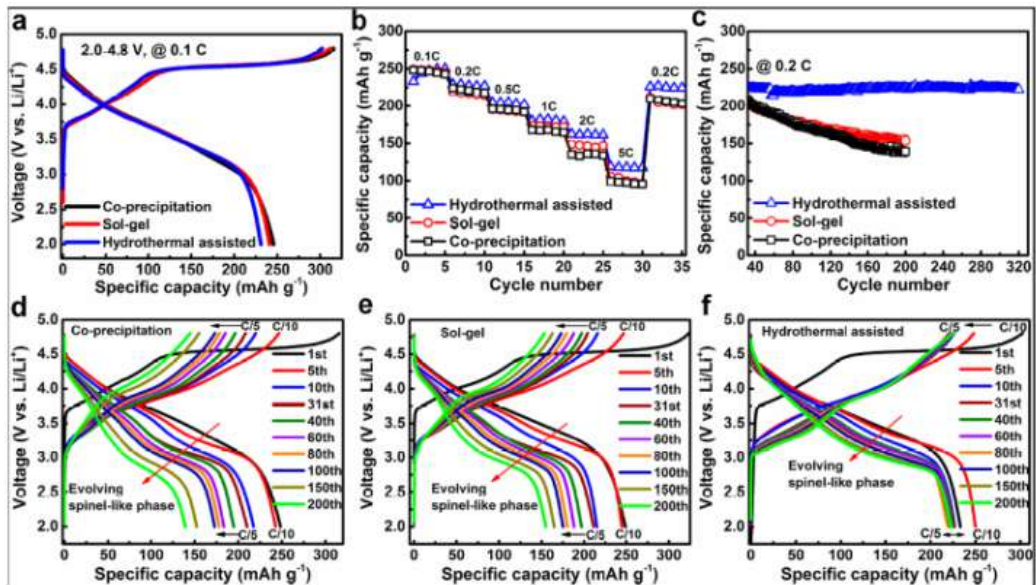


Рисунок 1.27 — Сравнительные электрохимические характеристики обогащенных литием образцов, полученных разными методами [141]

ной кислоты в этиленгликоле добавляют соли переходных металлов и лития; раствор нагревают для инициации реакции этерификации и последующего образования полимерной пены, которую сжигают до образования целевого оксида.

Все эти методы привлекательны с точки зрения получения гомогенного состава и быстроты процесса получения, что, безусловно, выгодно для промыш-

ленного масштаба производства. Однако есть ряд вопросов, которые не до конца решены для данного процесса, и также связаны со сложностью получаемого состава обогащенных литием материалов.

Метод горения растворов отличается от всех остальных методов горения тем, что исходные компоненты для него смешиваются на молекулярном уровне, в то время как для всех остальных процессов смешение идет на микроуровне. Также SCS процесс сопровождается большим выделением газов. Однако, как и все процессы горения SCS процесс может протекать в двух режимах: 1) горение в объеме, т.е. равномерный подогрев системы до температуры кипения растворителя, 2) локальный нагрев, что приводит к самораспространяющейся произвольной реакции.

В работе [141] смешивали нитраты никеля, кобальта, марганца с глицином или глицином и лимонной кислотой в качестве комплексообразующих агентов и восстановителя (топлива), далее выпаривали и сжигали полученный раствор для получения смешанного оксида переходных металлов. После этого полученный порошок пропитывали нитратом лития и проводили ступенчатый высокотемпературный отжиг. В качестве комплексообразующих агентов в таких методах используют широкий спектр органических соединений. В работе [150] ацетаты переходных металлов и лития смешивали с щавелевой кислотой с последующим образованием геля и его сжиганием.

В работе [151] сравнивают свойства оксидов $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$, полученных путем смешения нитратов переходных металлов и лития с лимонной кислотой с последующим образованием геля и его сжиганием, и того же оксида, синтезированного методом горения раствора, в котором использовали нитраты солей и сахарозу. Для сравнения в этой работе оксид состава $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ был синтезирован также методом соосаждения. При использовании сахарозы в качестве топлива получали образцы с наименьшим размером частиц 100-200 нм, что, по мнению авторов, благоприятно влияет на диффузию ионов лития в процессе циклирования, за счет чего емкость материала получается больше, чем при других методах получения. Однако маленький размер частиц плохо сказывается на циклируемости таких материалов (Рисунок 1.28), возможно, из-за более активного формирования непроводящего слоя на границе раздела фаз электролит/электрод (SEI) [151].

Отметим, что использование любого метода синтеза предполагает дополнительную температурную обработку, даже в том случае, когда речь идет о

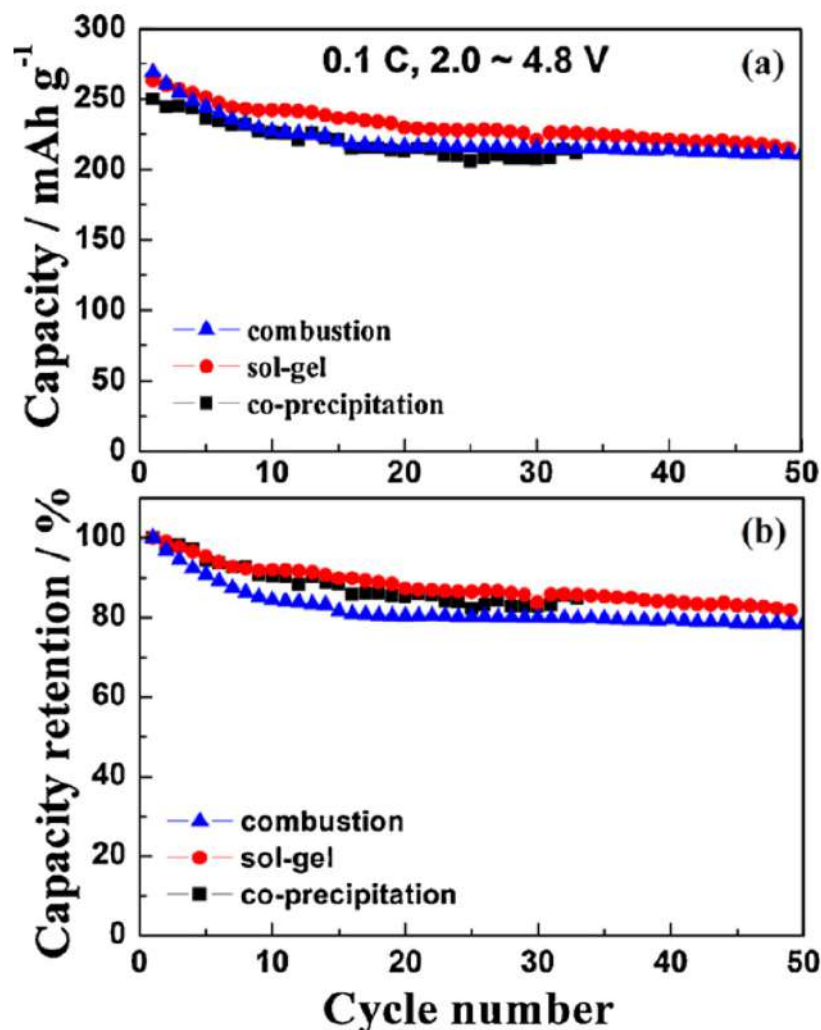


Рисунок 1.28 — Циклируемость оксидов $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$, полученных авторами [151] разными методами

высокотемпературных методах горения раствора/золя, т.к. в последнем случае в конечном продукте возможно наличие органических остатков или углерода.

Как правило, такие литированные оксиды подвергаются конечной температурной обработке при $850 - 950^\circ\text{C}$, что по мнению большинства исследователей [102; 129; 152; 153] является оптимальным значением для этих структур. Авторы [154] на примере композита состава $x\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{Li}[\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}]\text{O}_4$ ($0 < x < 1$) показали, что температура конечного отжига не влияет на состав образующейся структуры, но оказывает значительное влияние на электрохимические свойства материала. Авторы [92] при исследовании оксидов состава $\text{Li}[\text{Li}_{x/3}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_{2x/3}]\text{O}_2$ ($x = 0.5$,

0.6, 0.69, 0.78, 0.86 и 0.93) показали, что оптимальная температура синтеза зависит от состава получаемого материала.

Что касается режима нагрева-охлаждения, результаты работ [155; 156] свидетельствуют в пользу необходимости закалки обогащенных литием оксидов в системах Li-Ni-Mn-O и Li-Co-Mn-O для уменьшения необратимой емкости первого цикла, в то время как в других работах (например, [157]) аналогичные результаты с увеличением Кулоновской эффективности первого цикла в системе Li-Ni-Co-Mn-O были получены при медленном охлаждении синтезируемых образцов.

1.4.2 Влияние фазового состава на электрохимические показатели обогащенных литием оксидов

Задача выбора метода и условий синтеза обогащенных литием оксидов безусловно осложнена подбором химического состава: соотношения и природы переходных металлов и отношения лития к сумме переходных металлов, т.е. отношения моноклинной фазы к тригональной в составе сложного оксида.

Авторы [158] синтезировали методом соосаждения и исследовали различные соотношения фаз обогащенных литием оксидов общего состава: $x\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, где $x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$ и их влияние на локальную структуру и электрофизические свойства катодов на их основе. Так, анализируя dQ/dV (первая производная электрохимической емкости по напряжению) кривые для всех составов в диапазоне напряжений 2.5-4.6 В при токе разряда 20 мА/г, авторы наблюдают окислительно-восстановительные пики при 3.5 В на заряде и при 3.0-3.5 В на разряде. Эти пики соотносят с окислительно-восстановительным потенциалом марганца $\text{Mn}^{3+/4+}$. В образце при $x = 0.2$ этих пиков не наблюдается вплоть до 50 цикла заряда-разряда, при $x = 0.3$ пики сначала не наблюдаются, однако образуются и становятся более интенсивными в процессе циклирования, а при $x = 0.6$ наблюдаются уже, начиная со второго цикла. Структурные изменения авторы отслеживали с помощью анализа нейтронной дифракции с уточнением методом Ритвельда. При моделировании кристаллической структуры обогащенных литием оксидов (Рисунок 1.29), авторы предполагали, что литий занимает 2с и

4h позиции в решетке, а избыток лития — 2b позиции, в то время как марганец занимает только 4g, а никель и кобальт — 4g и 2b. Однако по результатам

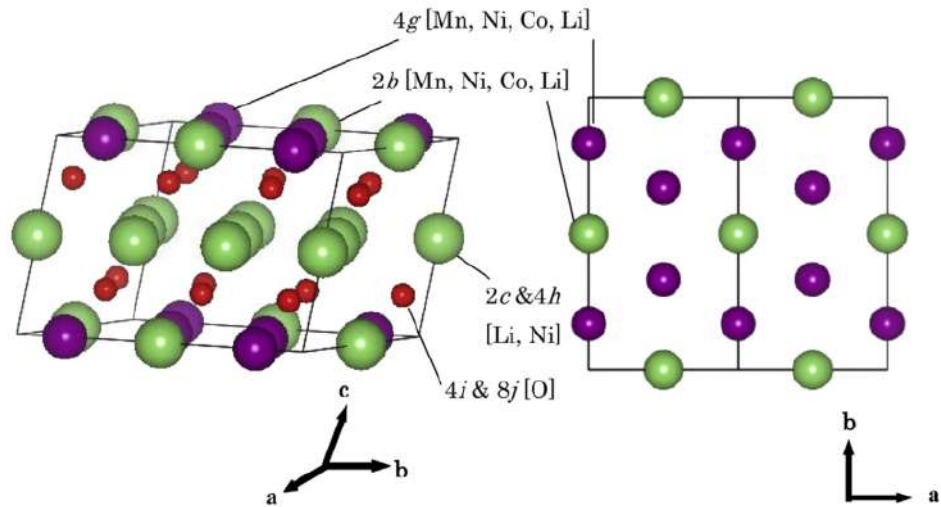


Рисунок 1.29 — Модель кристаллической структуры $x\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ оксида (слева) и расположение атомов металлов (справа) [158]

расчета методом валентных связей (BVS) состав при $x = 0.2$ сильно отличается от составов с большим содержанием Li_2MnO_3 . Так, для всех составов кроме $x = 0.2$ литий занимает 2b позиции, а марганец — 4g. Для состава при $x = 0.2$ литий занимает и 2b и 4g позиции. Этот же образец показывает худшую стабильность при циклировании. Лучший циклический ресурс показал образец, содержащий 30% Li_2MnO_3 . Таким образом, авторы делают вывод о большом влиянии состава на локальную структуру оксидов, а также электрохимические показатели.

В работе [159] авторы синтезировали различными методами три состава сложных оксидов: $0.3 \text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7 \text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $0.5 \text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5 \text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $0.7 \text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.3 \text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Для синтеза были использованы метод соосаждения из карбонатного и гидроксидного прекурсора, а также метод синтеза в расплаве KCl. Состав, содержащий 50% Li_2MnO_3 , был синтезирован всеми тремя способами, а остальные составы только методом соосаждения гидроксидов. В результате анализа электрохимических показателей полученных соединений, а также просвечивающей микроскопии и рентгенофазовых данных, авторы пришли к тому, что состав оксида при $x = 0.5$ является оптимальным с точки зрения сохранения стабильности циклирования и высокой разрядной емкости материала катода.

В работе [160] исследованы различные составы обогащенных литием оксидов, полученные методом распылительной сушки. Общая формула полученных в работе соединений — $\text{Li}_{(2x+2)/(2+x)}\text{Ni}_{(2-2x)/(6+3x)}\text{Co}_{(2-2x)/(6+3x)}\text{Mn}_{(2+4x)/(6+3x)}\text{O}_2$, где $x = 0, 0.1, 0.2 \dots 1$. Все соединения авторы описывают на базе тригональной (при $x = 0$) и моноклинной (при $x = 1$) структур. Методом ПЭМ авторы доказывают срастание этих двух фаз для состава с $x = 0.5$.

Авторы работы [161] синтезировали обогащенные литием оксиды составов $\text{Li}[\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}\text{Ni}_x]\text{O}_2$, где $0 < x \leq 1/2$, таким образом в оксидах варьировали состав как по марганцу и литию, так и по никелю. Для получения использовали золь-гель метод с использованием лимонной кислоты и этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), а также метод соосаждения гидроксидов переходных металлов с последующей твердофазной реакцией с гидроксидом лития. Авторы проводят обширные исследования полученных материалов методом просвечивающей микроскопии и делают вывод о том, что независимо от метода синтеза при увеличении содержания лития в составе оксидов и снижении соотношения Ni:Mn уменьшается катионное смешение между ионами никеля в слоях переходных металлов и ионов лития в литиевых слоях. Также авторы говорят о том, что с увеличением содержания лития в составе оксидов увеличивается упорядочение лития в слоях переходных металлов. В пределах составов $\text{Li}[\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}]\text{O}_2$ и $\text{Li}[\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}]\text{O}_2$ оксиды содержат как тригональную фазу с пр. гр. $R\bar{3}m$, так и моноклинную с пр. гр. $C2/m$. Состав $\text{Li}[\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}]\text{O}_2$ содержит $R\bar{3}m$ фазу и малое количество ионов лития в слоях переходных металлов, а состав $\text{Li}[\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}]\text{O}_2$ содержит только моноклинную фазу ($C2/m$). Более того, увеличение содержания лития и уменьшение соотношения Ni:Mn приводит к большей потере кислорода в течение первого цикла заряда и большей разрядной емкости. Однако главным и неочевидным, по мнению авторов статьи, выводом явилось то, что независимо от метода синтеза катионные слои упорядочиваются в разных $111NaCl$ семействах плоскостей внутри одного кристаллита (Рисунок 1.30).

Золь-гель методом авторы [162] синтезировали обогащенные литием оксиды разных составов: $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ при $x = 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 0.9$. По результатам электрохимических исследований состав при $x = 0.5$ показал большую разрядную емкость, лучшую стабильность циклирования, а также большие коэффициенты диффузии ионов лития по сравнению с остальными исследуемыми составами.

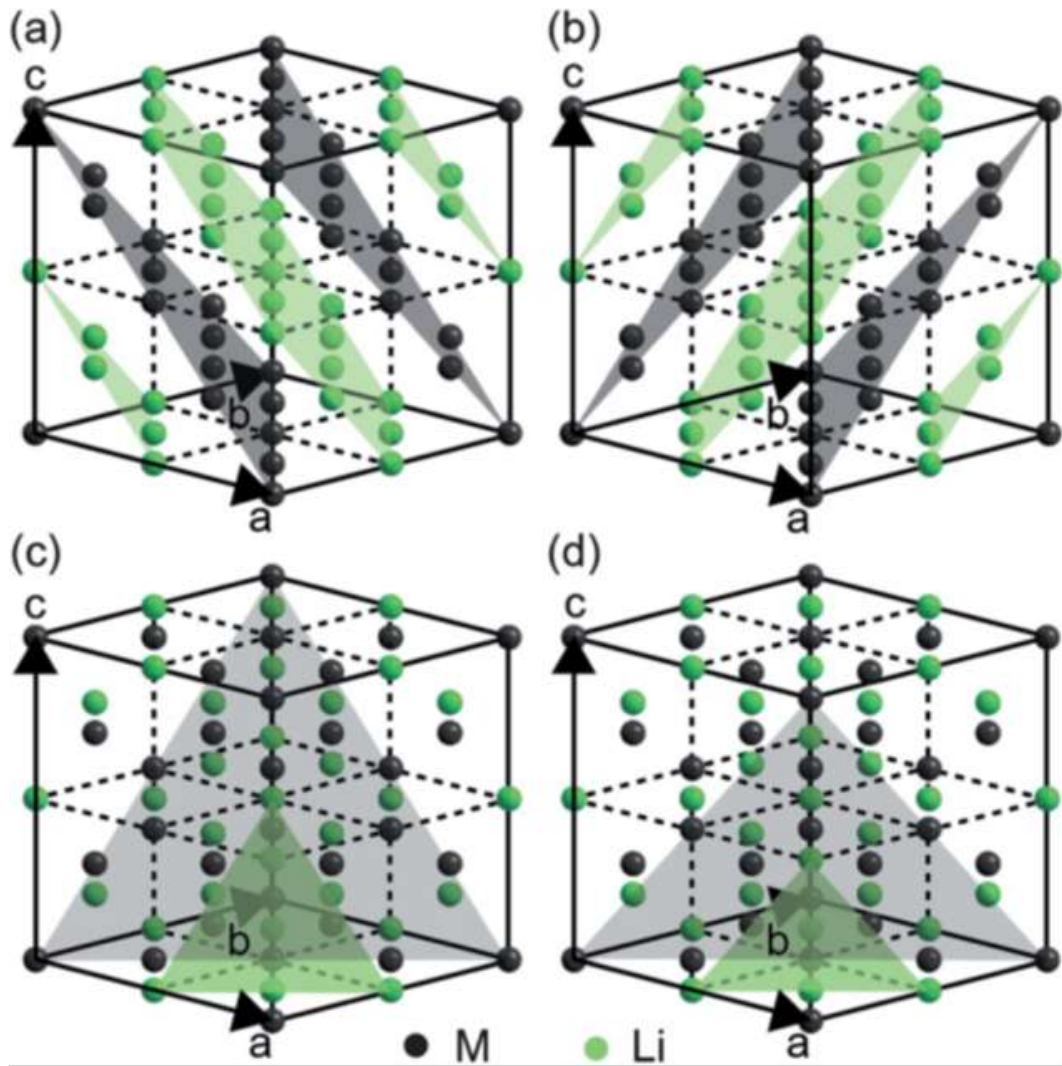


Рисунок 1.30 — Трехмерные атомные модели LiMO_2 , показывающие различные плоскости типа NaCl 111, в которых могут находиться слои металла M и Li на (а) (111) NaCl, (б) $(11\bar{1})$ NaCl, (в) $(\bar{1}11)$ NaCl, (г) $(\bar{1}\bar{1}1)$ NaCl [161]

1.5 Заключение к литературному обзору

В литературном обзоре рассмотрено современное состояние развития литий-ионных аккумуляторов, в котором основное внимание уделено материалам положительного электрода, подходам к их созданию и усовершенствованию.

На сегодняшний день все материалы катода, используемые в промышленных масштабах, не удовлетворяют новым потребностям энергетики, особенно в тех областях, которые требуют повышенной емкости и мощности аккумуляторов. Обогащенные литием оксиды относятся к наиболее перспективным катодным материалам с этой точки зрения. Однако присущие им недостатки не позволяют в настоящий момент использовать их в промышленном масштабе.

Следует отметить, что, несмотря на большое количество работ, посвященных их исследованию, часть которых изложена в настоящем обзоре, имеющиеся данные часто противоречат друг другу. Это касается как влияния метода и различных параметров синтеза, состава соединений, так и приемов, направленных на модификацию обогащенных литием оксидов, таких как допирование и модифицирование поверхности. Отмечаемые противоречия объясняются, прежде всего, сложностью выбранной для исследования системы. Структурные преобразования, являющиеся неотъемлемой стадией функционирования обогащенных литием оксидов, обуславливают сложность анализа протекающих в них процессов. Это накладывает высокие требования к методам исследования, среди которых наиболее востребованы методы *in situ* и *operando*, с одной стороны, и требует комплексного подхода к исследованию, с другой. Существует необходимость более комплексного исследования влияния различных факторов на конечные функциональные характеристики катодных материалов: метода и условий синтеза, состава, микро- и наноструктуры, фазовых переходов и кинетики диффузионных процессов во время работы аккумуляторов. В настоящей диссертационной работе предпринята попытка такого исследования с целью прояснения ключевых факторов, влияющих на работоспособность обогащенных литием оксидов в качестве катодного материала ЛИА и поиска путей уменьшения их деградации.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Синтез исследуемых оксидов

Синтез обогащенных литием оксидов различного состава осуществляли методами: 1) соосаждения карбонатных (гидроксидных) прекурсоров переходных металлов с последующей твердофазной реакцией с источником лития; 2) горения растворов (модифицированный метод Печини).

В качестве исходных реагентов для обоих методов использовали нитраты переходных металлов: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (99.9%, ABCR), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (99%, Acros Organics) и $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (98%, Alfa Aesar), гидроксид лития моногидрат $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99+%, Sigma-Aldrich и «ХЧ»), ацетат лития CH_3COOLi (99%, Alfa Aesar), карбонат натрия Na_2CO_3 («ХЧ»), гидроксид натрия NaOH («ХЧ»), гидроксид аммония NH_4OH («ОСЧ»), этиленгликоль $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ («ЧДА»), лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ («ХЧ»). При допировании основного состава другими катионами дополнительно использовали: нитрат хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (99%, Acros Organics), нитрат цирконила $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ («ЧДА»), нитрат магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, оксид магния MgO («ХЧ»), гидроксид калия KOH («ЧДА»). Также для синтезов использованы: этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, изопропиловый спирт $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, диэтиловый эфир $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, соляная кислота HCl («ОСЧ» ГОСТ 14261-77), азотная кислота HNO_3 («ОСЧ» ГОСТ 11125-84), деионизированная вода, аргон высокой чистоты (сорт высший, ГОСТ 10157-79), углекислота (сорт высший, ГОСТ 8050-85).

При синтезе оксидов методом соосаждения карбонатных прекурсоров предварительно готовили смешанный водный раствор нитратов никеля, кобальта, марганца (при допировании добавляли также соль допирующего элемента) с общей концентрацией 2 моль/л и раствор осадителя — Na_2CO_3 (2 моль/л) с добавкой NH_4OH (0.3 моль/л). Затем в стеклянном реакторе с использованием специально разработанной программы производили осаждение карбонатного прекурсора. Подача растворов нитратов и осадителя производилась одновременно с помощью перистальтических насосов со скоростью ≈ 1 мл/мин. Скорость перемешивания поддерживалась автоматически на уровне 1000 об/мин. Синтез проводили в атмосфере углекислого газа. После того, как

заканчивали подачу растворов, синтез выдерживали в течение 15-16 часов. Оптимальное время выдержки (15-16 ч) было определено в ходе исследования.

При соосаждении гидроксидных прекурсоров также исходили из нитратов переходных металлов, в качестве осадителя был использован NaOH (4 моль/л) с добавлением NH_4OH (0.3 моль/л). Скорости подачи реагентов и перемешивания были теми же, что и при соосаждении карбонатов. Синтез проводили в атмосфере аргона. Температуру синтеза в обоих вариациях синтеза поддерживали равной 50 – 60°C. После проведения испытаний в качестве оптимальной была выбрана температура 60°C.

Полученные осадки промывали большим количеством (5-7 л) деионизированной воды, ацетоном и диэтиловым эфиром, и сушили в токе аргона при температуре 105 – 110°C в течение 16-20 часов. Высушенные прекурсоры смешивали с гидроксидом лития и тщательно гомогенизировали, перетирая в агатовой ступке в спиртовой среде, после чего отжигали в муфельной печи на воздухе при температуре 480°C в течение 6 часов. Затем образец снова тщательно перетирали и отжигали при температуре 900°C в течение 12 часов, в процессе отжига смеси неоднократно гомогенизировали.

Для получения допированных образцов использовали метод соосаждения карбонатных прекурсоров. При введении допанта на позиции переходных элементов соответствующую соль допирующего элемента добавляли к солям никеля, кобальта, марганца. При введении на позиции лития допант добавляли в виде оксида или гидроксида на стадии твердофазной реакции с источником лития. При расчете добавляемого лития на стадии твердофазной реакции образца LR-Cr учитывали то, что карбонат хрома подвергается быстрому гидролизу до гидроксида хрома, а при синтезе образца LR-Zr — тот факт, что использование нитрата цирконила ведет к образованию ZrO_2 .

При синтезе модифицированным процессом Печини в кварцевый стакан с предварительно приготовленным раствором лимонной кислоты в этиленгликоле одновременно покапельно вводили раствор гидроксида или ацетата лития и раствор нитратов марганца, никеля, кобальта при интенсивном перемешивании и подогреве. Полученный раствор нагревали примерно до 140°C для инициации реакции этерификации и испарения избытка воды и этиленгликоля, что приводило к увеличению вязкости раствора и образованию геля. Полученный гель нагревали в открытой металлической емкости на воздухе до 180 – 200°C до формирования органической полимерной пены и ее последующего сгорания с

образованием целевого оксида. Готовые образцы получены последующим отжигом порошков в муфельной печи на воздухе при температуре 480°C в течение 6 часов, а затем при 900°C в течение 12 часов. При получении образцов этим методом исследовали влияние отношения органического топлива, а именно лимонной кислоты (ЛК) и этиленгликоля (ЭТГ) к нитратам металлов (φ) на их функциональные свойства.

Заложенные мольные доли металлов во всех образцах приведены в Таблице 1¹.

Таблица 1 — Заложенные мольные доли металлов во всех синтезированных оксидах

Образец	Мольные доли металлов в соединениях					
	Li	K/Na/Mg	Mn	Ni	Co	Cr/Mg/Zr
LR-CC, LR-CH, LR-P0, LR-P1 LR-P2, LRC (LRP)-50/50	1.200	-	0.534	0.133	0.133	-
LRC (LRP)-35/65	1.150	-	0.482	0.184	0.184	-
LRC (LRP)-20/80	1.090	-	0.424	0.242	0.242	-
LR-K-ТВ	1.176	0.024	0.534	0.133	0.133	-
LR-Na-ТВ	1.176	0.024	0.534	0.133	0.133	-
LR-Mg-ТВ	1.176	0.024	0.534	0.133	0.133	-
LR-Cr	1.2	-	0.534	0.133	0.117	0.016
LR-Mg	1.2	-	0.534	0.133	0.117	0.016
LR-Zr	1.2	-	0.534	0.133	0.117	0.016

¹Обозначения образцов расшифровываются в Главе 3

2.2 Методы исследования полученных материалов

2.2.1 Методы исследования химического состава и структуры оксидов

Морфологию и микроструктуру, а также равномерность распределения элементов по составу полученных оксидов изучали с помощью сканирующей (микроскоп NVision-40 (Carl Zeiss))² и просвечивающей (микроскоп JEM-2100 (Jeol)) микроскопии в комплексе с локальной электронной дифракцией и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией³.

Измерение распределения размеров частиц проводили с использованием лазерного анализатора размеров частиц Analysette 22 MicroTec Plus⁴. Диспергирование порошков проводили в ультразвуковой ванне ячейки мокрого диспергирования (Analysette 22 Wet Dispersion Unit). Для проведения нескольких параллельных измерений использовали одну навеску порошка или полный объём приготовленной суспензии. В качестве среды измерения использовали дистиллированную воду. Частота УЗ-колебаний составляла 40 кГц; мощность ультразвука при измерениях варьировали в диапазоне 25-50 Вт. Для проверки адекватности измерений использовали эталон F500 (Fritsch). При расчете распределений частиц по размерам была выбрана модель Фраунгофера.

Химическое состояние и концентрации металлов определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на приборе PHI5500VersaProbeII⁵. В качестве источника возбуждения использовали монохроматизированное Al K α излучение ($h\nu = 1486.6$ эВ) мощность 50 Вт, диаметр 200 мкм. Область анализа составляла 800·500 мкм². Атомные концентрации определяли по обзорным спектрам методом факторов относительной элементной чувствительности. Концентрации определяли по измеренным интегральным интенсивностям следующих линий: C1s, O1s, Mn2p, Co2p₃, Ni2p₃, Li1s, Na1s и Hf4d. Энергии связи фотоэлектронных линий определяли по спектрам высокого разрешения C1s, O1s, Mn3s, снятым при энергии пропускания анализатора 23.5 эВ и плот-

²ЦКП ИОНХ РАН, Медведева А.Е., Волков В.В.

³ЦКП МИСИС, измерения и расшифровку проводили Волков В.В. и Табачкова Н.Ю.

⁴ФТИ им. А. Ф. Иоффе, Коштыл Ю.М.

⁵ЦКП МИСИС, Скрылева Е.А.

ности сбора данных 0.2 эВ/шаг, и спектрам Mn2p, Co2p3 и Ni2p3, снятым при 29.35 эВ и 0.25 эВ/шаг. Аппроксимацию спектров выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса-Лоренца с добавлением (или без добавления) асимметрии. Калибровка шкалы энергии связи проведена по Au4f — 84.0 эВ и Cu2p3 — 932.6 эВ. Шкалу энергий связи корректировали по энергии связи спектра C1s адсорбированных углеводородов (284.9 эВ). Погрешность определения энергий связи составляет $\pm 0.05-0.30$ эВ. Степень окисления марганца определяли по спектрам Mn3s.

Содержание металлов в полученных образцах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на приборе Agilent 7500ce («Agilent Technologies Inc.»)⁶. Погрешность измерения составляла 2-3 %. Пробоподготовку образцов проводили по следующей методике: точную навеску оксида растворяли в свежеприготовленной царской водке (из азотной и соляной кислот 3:1) кипячением с обратным холодильником в течение 15-30 мин. Далее раствор количественно переносили в колбу на 1000 мл и производили разбавление до концентрации металлов, необходимой для проведения количественного анализа (0.1-1 мг/л по каждому металлу).

Дифрактометрические исследования проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (Cu K α излучение, $\lambda = 0.15418$ нм, 45 кВт/250 мА) в режиме $\theta/2\theta$ сканирования в интервале углов 5°-80° с шагом 0.02°^{2,7}. Также исследования проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance Vario (медное излучение Cu K α 1) с Ge монохроматором и позиционно-чувствительным детектором LynxEye, $\theta/2\theta$ геометрия, с вращением⁸. Сбор данных осуществляли с помощью программного комплекса «Bruker DIFFRACplus», анализ — с помощью программ EVA, TOPAS. Методом Ритвельда проводили уточнение дифрактограмм, что позволило оценить соотношение фаз в обогащенных литием оксидах. Размеры кристаллитов определяли методом Вильямсона-Холла.

Удельная поверхность ($S_{уд}$) образцов была измерена методом БЭТ с использованием низкотемпературной адсорбции азота на приборе АТХ-06 (Каткон, Россия)⁹. Образцы дегазировали в токе азота (1 атм) при 200°С в течение 1 часа. Основываясь на полученных данных, удельная поверхность образцов

⁶ЦКП ИОНХ РАН, Жиллов В.И.

⁷ЦКП МГУ, Филиппова Т.В.

⁸ИНЭОС РАН, Головешкин А.С., Дмитриенко А.О.

⁹ЦКП ИОНХ РАН, Баранчиков А.Е.

была определена с использованием модели Бранауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) пятиточечным методом в диапазоне парциальных давлений 0.05-0.25. Навеска исследуемого оксида ≈ 500 мг, температура дегазации — 200°C , время — 1 час.

Магнитные свойства образцов были изучены с использованием системы измерения физических свойств Quantum Design (PPMS-9) при температурах от 4 до 300 К в статическом поле 100 Э (7960 А/м) в режиме охлаждения образца до температуры жидкого гелия без магнитного поля (ZFC режим) и в магнитном поле (FC режим)¹⁰. Изотермы намагниченности были получены при изменении напряженности магнитного поля до $H = 4.78 \cdot 10^6$ А/м (60 кЭ). Температуру спинового замораживания оценивали по максимуму на температурной зависимости начальной намагниченности образцов в режиме ZFC. Константы Кюри (С) и температура Кюри-Вейсса (θ) рассчитывали путем линейной аппроксимации температурной зависимости обратной магнитной восприимчивости постоянного тока от температуры с использованием закона Кюри-Вейсса.

2.2.2 Электрохимические исследования оксидов в качестве катодного материала ЛИА

Определение электрохимической активности полученных материалов осуществляли в дисковых корпусах габарита CR2032, не менее чем в 3-5 на синтезированный образец в заданном интервале напряжений¹¹. Электроды для исследований изготавливали из активного материала (92 мас. %), поливинилиденфторида Solef 5130 (Solvay, 3 мас. %) в качестве связующего и сажи Super C65 (Timcal) в качестве электропроводной добавки 5 мас. %. В смесь диспергированного электродного материала и сажи вводили растворенный в N-метилпирролидоне поливинилиденфторид, полученную массу тщательно перемешивали и наносили на алюминиевую фольгу с помощью намазочной машины (AFA 1, МТИ) и приспособления DrBlade, обеспечивающего постоянный зазор и равномерность наносимого слоя. Сушку электродов проводили при температуре 110°C сначала на воздухе, а затем под вакуумом. Количество активной массы в

¹⁰ЦКП ИОНХ РАН, Ефимов Н.Н., Бабешкин К.А., Васильев П.Н.

¹¹Совместно с Лабораторией литий-ионных технологий, ФТИ им. А. Ф. Иоффе (Румянцев А. М., Коштыл Ю.М)

электроде составляло в среднем 8-12 мг. Сборку макетов аккумуляторов в дисковых корпусах осуществляли в перчаточном боксе Omni-Lab (VAC), в атмосфере сухого аргона. В качестве сепаратора использовали Celgard 2325 (2 слоя), в качестве отрицательного электрода — фольгу из металлического лития, в качестве электролита — TC-E918 (Tinci). Содержание воды в электролите, определенное по методу Фишера (Mettler Toledo, C20, Швейцария), составляло менее 25 мд.

Конструкция дискового макета показана на Рисунке 2.1. Электрохи-

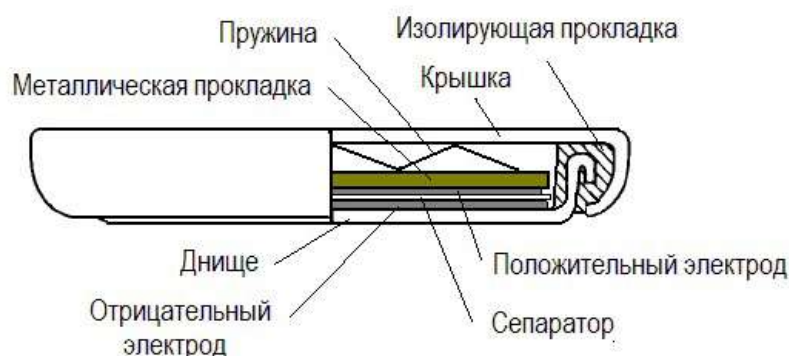


Рисунок 2.1 — Конструкция дискового макета для электрохимических испытаний

мические испытания полученных материалов проводили с использованием зарядно-разрядных стендов Neware BTS CT-3008W-5V10mA или Neware BTS CT-4008W-5V10mA (Neware, Китай). Типичная схема испытаний представляла из себя 2 цикла заряда-разряда в диапазоне напряжений 2.5-4.2 В, 2 цикла — в диапазоне 2.5-4.4 В, далее электрохимическая активация в диапазоне напряжений 2.5-4.8 В. После активации проводили 5-6 циклов заряд-разряд в том же диапазоне напряжений 2.5-4.4 В, что и до нее, для того, чтобы оценить пригодность конкретного образца для дальнейшей работы. После прохождения первичных испытаний (формировки), проводили гальваностатическое циклирование с выдержкой при постоянном напряжении в конце заряда в различных диапазонах в среднем по 50-300 циклов.

Для большинства оксидов, полученных в ходе исследования, проводили электрохимическое тестирование в трех диапазонах напряжения с целью изучения влияния различных факторов на деградацию материалов. Диапазон 3.0-4.8 В показывает влияние на ресурс глубоких зарядов, что, как предполагалось, может способствовать структурным и фазовым переходам. Диапазон 2.5-4.3 В показывает влияние роста сопротивления за счет глубоких разрядов, при этом

сопротивление может увеличиваться за счет роста омической и поляризационной составляющих, связанного с кинетикой реакции и диффузией лития. При циклировании в диапазоне напряжений 2.5-4.8 В емкость вначале должна быть максимальной, но негативные факторы описанных выше интервалов должны суммироваться и давать максимальное снижение напряжения и ресурса.

Скоростные характеристики (измерение емкости при разных удельных токах) исследовали в диапазоне напряжений 2.5-4.8 В на разряде литиевых полужеек. Скорость заряда при этом была $\approx 80-100$ мА/г, плотность тока на разряде варьировали от 10 до 1000 мА/г.

Обработку результатов гальваностатического циклирования проводили путем экспорта данных из программы BTSDA, сопряженной с испытательными стендами, и дальнейшей работой с ними в программах Microsoft Excel, Origin Pro и Python.

Гальваностатическое прерывистое титрование проводили на разряде аккумуляторных ячеек при удельном токе $\approx 80-100$ мА/г. Метод представляет собой чередование наложения и снятия (период релаксации) токовой нагрузки на электрод. С его помощью могут быть рассчитаны как значения коэффициентов диффузии ионов лития (с помощью математической обработки), так и значения омического и поляризационного сопротивлений ячеек (по закону Ома). В нашем эксперименте режим GITT подбирался для решения обеих задач одновременно.

Впервые уравнение для определения коэффициента диффузии лития (Уравнение 2.1) по данному методу было предложено Вэппнером [163; 164].

$$D = \frac{4}{\pi \cdot \tau} \cdot \left(\frac{m_b \cdot V_m}{M_b \cdot S} \right)^2 \cdot \left(\frac{\delta E_s}{\delta E_t} \right)^2, (\tau \ll L^2/D) \quad (2.1)$$

, где D — это коэффициент диффузии ионов лития ($\text{см}^2/\text{с}$), τ — время разряда одной ступени (титра) (с), m — активная масса материала (г), V_m — молярный объем образца, который рассчитывали, исходя из рентгенографической плотности материала ($\text{см}^3/\text{моль}$), M — атомная масса материала (г/моль), S — площадь поверхности образец-электролит, которую рассчитывали, исходя из данных БЭТ (см^2), δE_s — изменение напряжения между начальным напряжением и напряжением после окончания релаксационного времени, δE_t — изменение напряжения за время одного титра, L — толщина образца (см).

В его работах предложено ограничиваться определением перепадов напряжений в период токовой нагрузки и в период без тока (δE_s), считая, что токовый участок линеен в координатах «напряжение – корень из времени токовой нагрузки». На Рисунке 2.2 приведен пример одного титра, который включает в себя период одного отрезка заряда/разряда и следующего за ним отрезка релаксационного времени/бестоковой нагрузки, а также визуальное отображение расчетных величин δE_s и δE_t .

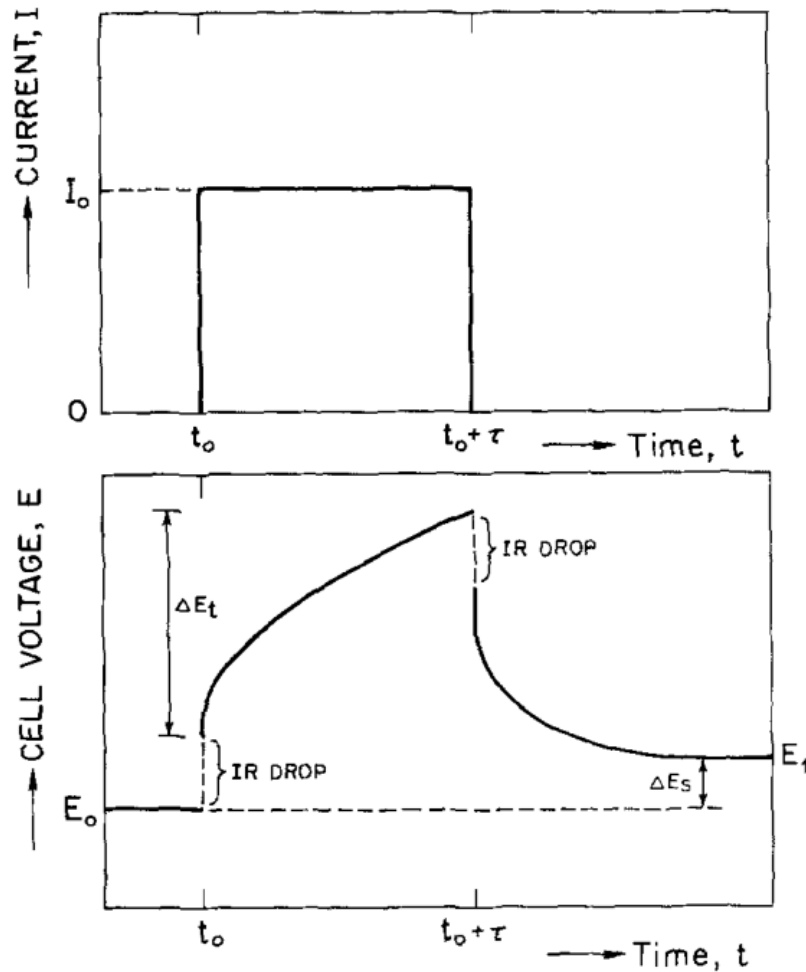


Рисунок 2.2 — Схематическая иллюстрация одной ступени/титра гальваностатического прерывистого титрования [163]

δE_t определяют разницей начального и конечного напряжения разряда внутри одной ступени заряда/разряда, пройденного за время τ , беря в расчет только те точки кривой, которые в этих координатах ложатся на прямую, т.е. принимая, что этот участок кривой определяется диффузией.

Значения сопротивлений были рассчитаны следующим образом. Омическое сопротивление определяют из разницы напряжений непосредственно перед отключением (U_2) и сразу после отключения (U_1) тока, отнесенной к величине

тока по Уравнению 2.2.

$$R_{ohm.} = \frac{(U2 - U1)}{I} \quad (2.2)$$

После этого напряжение асимптотически приближается к постоянному равновесному значению (U_3), которое определяет сумму омического и поляризационного сопротивления. Поляризационное сопротивление вычисляется по Уравнению 2.3.

$$R_{pol.} = \frac{(U3 - U2)}{I} \quad (2.3)$$

Для оценки необходимого времени паузы (релаксации) для определения поляризационного сопротивления был проведен эксперимент. После отключения тока макет с исследуемым электродом выдерживался на паузе в течение часа. Уже через 30 минут напряжение практически стабилизировалось. Поскольку при циклировании поляризационное сопротивление будет расти, целесообразно было выбрать время паузы равным 60 минут. Таким образом, первоначально было выбрано 30 мин токового воздействия с последующим периодом релаксации 60 мин. Такие ступени повторялись четыре раза внутри одного разряда в каждом десятом цикле (заряд снимали в обычном режиме).

Для расчета коэффициентов диффузии ионов лития по Уравнению 2.1 и значений сопротивлений по Уравнениям 2.2, 2.3 использовали специально разработанную программу, написанную на языке программирования python 3.6 с использованием библиотеки pandas.

Принцип работы программы:

1. Из экспериментальных данных, выгруженных из программы BTSDA, отбирали столбцы с циклом заряда/разряда, именем шага в цикле и напряжением.
2. С помощью функционала pandas отбирали циклы, проведенные в режиме ГИТТ.
3. В каждом цикле ГИТТ производили расчет $R_{ohm.}$ и $R_{pol.}$ в соответствии с Уравнениями 2.2, 2.3.
4. В каждом цикле ГИТТ производили расчет δE_s и δE_t .
5. Финальный расчет коэффициента диффузии ионов лития по Уравнению 2.1, остальные входные параметры для которого экспортируются из заранее подготовленного файла формата excel.

Циклическую вольтамперометрию проводили в трехэлектродных ячейках на приборе Metrohm Autolab Potentiostat–Galvanostat PGSTAT302N в диапазоне напряжений 2.5-4.8 В при скоростях развертки от 0.05 до 4 мВ/с ¹². Из данных ЦВА с помощью уравнения Рэндлса-Шевчика (Уравнение 2.4) также оценены коэффициенты диффузии ионов лития [165]. В контролируемом диффузией процессе величина тока анодного и катодного пиков пропорциональна квадратному корню из скорости развертки, что описывается уравнением Рэндлса-Шевчика:

$$i_p = 0.446 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot C \cdot \left(\frac{n \cdot F \cdot \nu \cdot D}{R \cdot T} \right)^{1/2} \quad (2.4)$$

, где i_p — пиковый ток, n — количество перенесенных электронов, C — концентрация ионов лития (моль/см³), A — площадь поверхности электрода, ν — скорость развертки (В/с), F — постоянная Фарадея (Кл/моль) и D — коэффициент диффузии ионов лития (см²/с), RT — произведение газовой постоянной R и температуры T (Дж/моль).

¹²Совместно с Лабораторией литий-ионных технологий, ФТИ им. А. Ф. Иоффе (Румянцев А. М., Коштыл Ю.А)

Глава 3. Обсуждение результатов

3.1 Влияние метода синтеза на свойства обогащенных литием оксидов

В начале работы была поставлена задача выбора оптимального метода и условий получения обогащенных литием оксидов на конкретном составе $0.5 \text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5 \text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (в другой нотации $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$). Такой состав тригональной фазы выбран, поскольку оксид состава $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ является широко используемым в промышленности катодным материалом. Считается, что именно такое соотношение $\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co} = 1:1:1$ в составе слоистого оксида является наиболее благоприятным с точки зрения стабильности и длительности циклирования, а также получаемой разрядной емкости и энергии катодного материала на его основе [48].

Для синтеза использовали метод соосаждения карбонатов и гидроксидов переходных металлов (никеля, кобальта, марганца) в инертной атмосфере с последующей твердофазной реакцией с моногидратом гидроксида лития, и метод горения (модифицированный процесс Печини).

Для получения промежуточных соединений (карбонатов и гидроксидов) методом соосаждения разработана лабораторная установка на основе кварцевого реактора и компьютерная программа, с помощью которой контролировали и поддерживали постоянными такие параметры процесса, как температура, рН, поток газа (аргон или двуокись углерода) и подача растворов исходных компонентов с помощью перистальтических насосов.

При синтезе методом осаждения исследовали влияние природы осадителя (карбонат натрия (образец LR-CC) и гидроксид натрия (образец LR-CH)). При получении оксидов методом соосаждения карбонатных прекурсоров в качестве осадителя использовали 2М раствор Na_2CO_3 с добавкой NH_4OH в качестве хелатирующего агента (0.3М). Скорость подачи растворов составляла ≈ 1 мл/мин; скорость перемешивания — 1000 об/мин; величина рН — 7.5.

При соосаждении гидроксидных прекурсоров в качестве осадителя использовали NaOH (4М) также с добавлением NH_4OH (0.3М). Скорости подачи

реагентов и перемешивания были теми же, что и при соосаждении карбонатов; значение рН поддерживали равным 11.0.

В обоих вариантах синтеза методом соосаждения исследовали влияние температуры синтеза ($50-60^{\circ}\text{C}$) и времени выдержки после осаждения, которое изменяли в интервале от 12 до 20 часов. На основании данных гальваностатического циклирования в интервале 2.5-4.8 В оксидов, полученных из карбонатных прекурсоров, синтезированных при температурах 50, 55 и 60°C с разным временем выдержки осадка (12, 16 и 20 ч), температура синтеза и время выдержки прекурсора, равные 60°C и 16 ч, соответственно, были выбраны в качестве оптимальных для дальнейшего синтеза, как методом осаждения карбоната, так и гидроксида.

Полученные прекурсоры тщательно промывали большим количеством деионизированной воды, ацетоном и диэтиловым эфиром и сушили в токе аргона. После сушки все образцы подвергали двухстадийному высокотемпературному отжигу.

На Рисунке 3.1(а,в) приведены микрофотографии карбонатного и гидроксидного прекурсоров образцов LR-CC и LR-CH, полученных при выбранных условиях синтеза. 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.

Дифрактограммы полученных прекурсоров, уточненные методом Ритвельда, приведены на Рисунках 3.2, 3.3. В случае карбонатного прекурсора дифрактограмма описана на базе гексагонально-ромбоэдрической кристаллической структуры карбоната марганца с пространственной группой $R\bar{3}c$ [166]. Параметры элементарной ячейки полученного смешанного карбоната: $a = 4.75405(14)$ Å, $c = 15.5027(6)$ Å, $V = 303.430$ Å³ несколько отличаются от параметров для чистого карбоната марганца, что, по-видимому, свидетельствует об образовании твердого раствора на основе карбонатов никеля, кобальта, марганца (параметры элементарных ячеек для карбонатов Ni, Co, Mn приведены в Приложении Б, Таблица 16). Размер ОКР для полученного смешанного карбоната составляет ≈ 60 нм.

В случае прекурсора для образца LR-CH дифрактограмма может быть описана на базе двух соединений: оксида марганца (Mn_3O_4) с тетрагональной

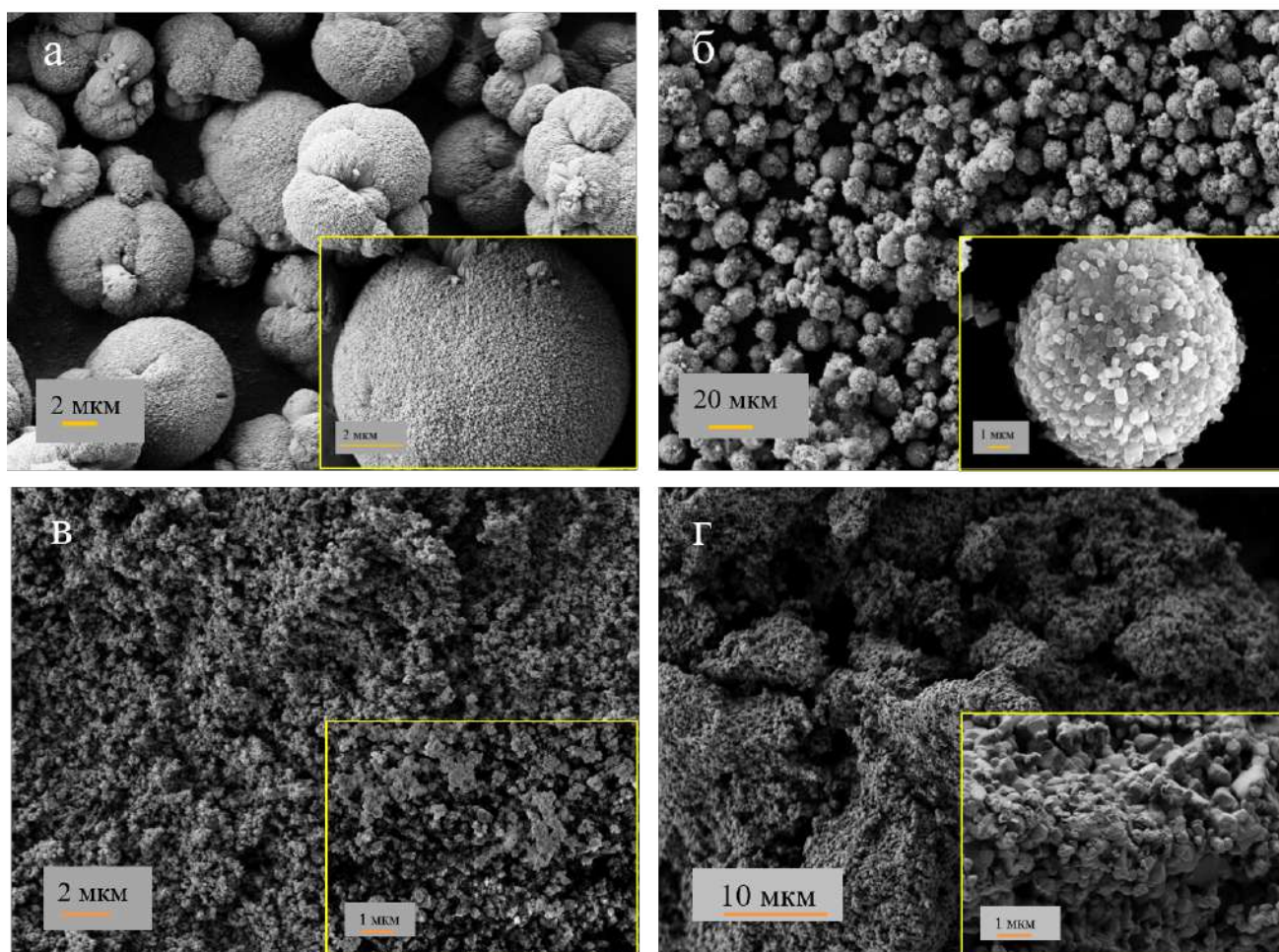


Рисунок 3.1 — Микрофотографии карбонатного прекурсора $\text{Mn}_{0.666}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.167}\text{CO}_3$ (а), гидроксидного прекурсора $\text{Mn}_{0.666}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.167}(\text{OH})_2$ (в), и оксидов состава $0.5 \text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5 \text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$,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

структурой гаусманита, пр. гр. $I4/amd$, и гидроксида никеля ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) с гексагональной структурой теофрастита, пр. гр. $R\bar{3}m1$.

При дальнейшем проведении твердофазной реакции карбонатного прекурсора с источником лития (Рисунок 3.1б) размеры агломератов сохраняются. Размер первичных частиц оксидов LR-CC несколько увеличивается и составляет примерно $\approx 200 - 700$ нм (Таблица 2). Оксид, полученный из гидроксидного прекурсора после твердофазной реакции с гидроксидом лития, собирается в крупные агломераты ($D_{50} = 33$ мкм, Таблица 2, Рисунок 3.1г) с размером первичных частиц до 700 нм. Распределение агломератов по размерам в полученных соосаждениях оксидов приведено в Приложении А на Рисунке А.12.

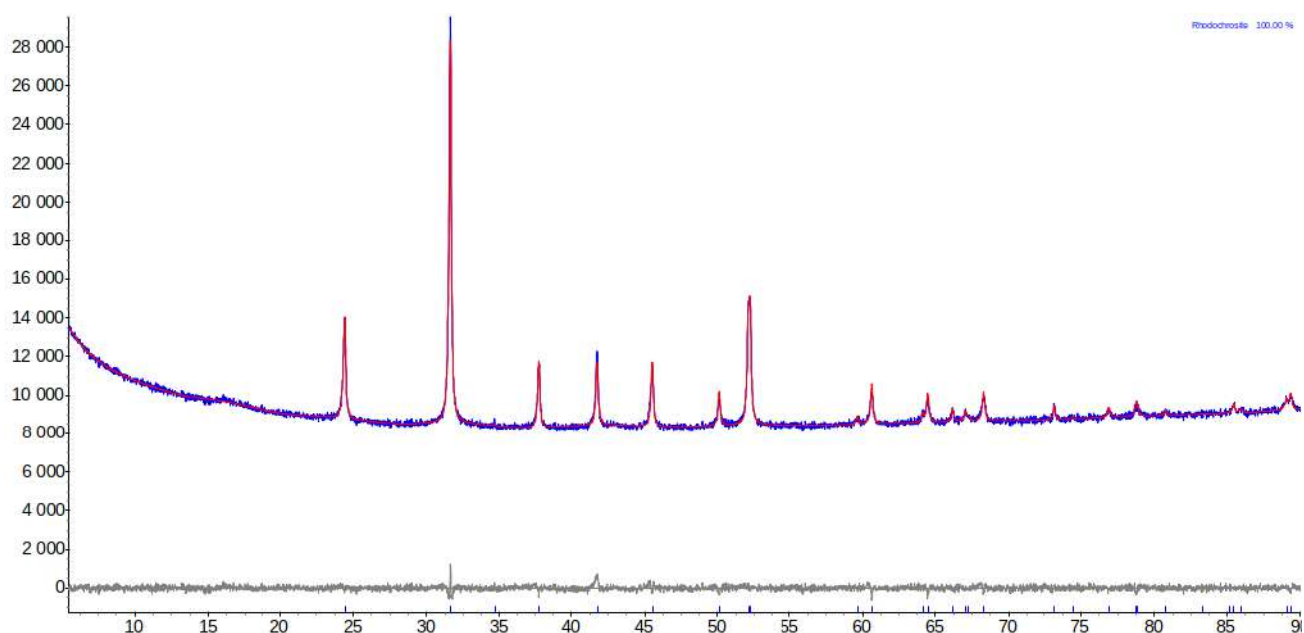


Рисунок 3.2 — Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограммы карбонатного прекурсора для образца LR-CC и их разность (серая линия). Синие штрихи обозначают расчетные положения пиков

Таблица 2 — Морфология полученных оксидов и данные их элементного ICP-MS анализа

Образец	Данные ICP-MS анализа, мольная доля				Распределение частиц по размерам, мкм			Диапазон размеров первичных частиц, нм
	Li	Mn	Ni	Co	D10	D50	D90	
LR-CC	1.226	0.537	0.131	0.131	7.6	13.1	20.9	200-700
LR-CH	1.148	0.534	0.133	0.132	7.3	33.4	78.1	100-700
LR-P0	1.162	0.540	0.132	0.130	6.0	17.2	39.6	300-500
LR-P1	1.148	0.532	0.137	0.136	3.4	10.5	28.9	150-600
LR-P2	1.202	0.535	0.132	0.132	1.5	5.8	12.3	100-300

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. Получены образцы LR-P0, LR-P1 и LR-P2, отношение φ для которых изменяли в этом ряду от 2.6 до 18.

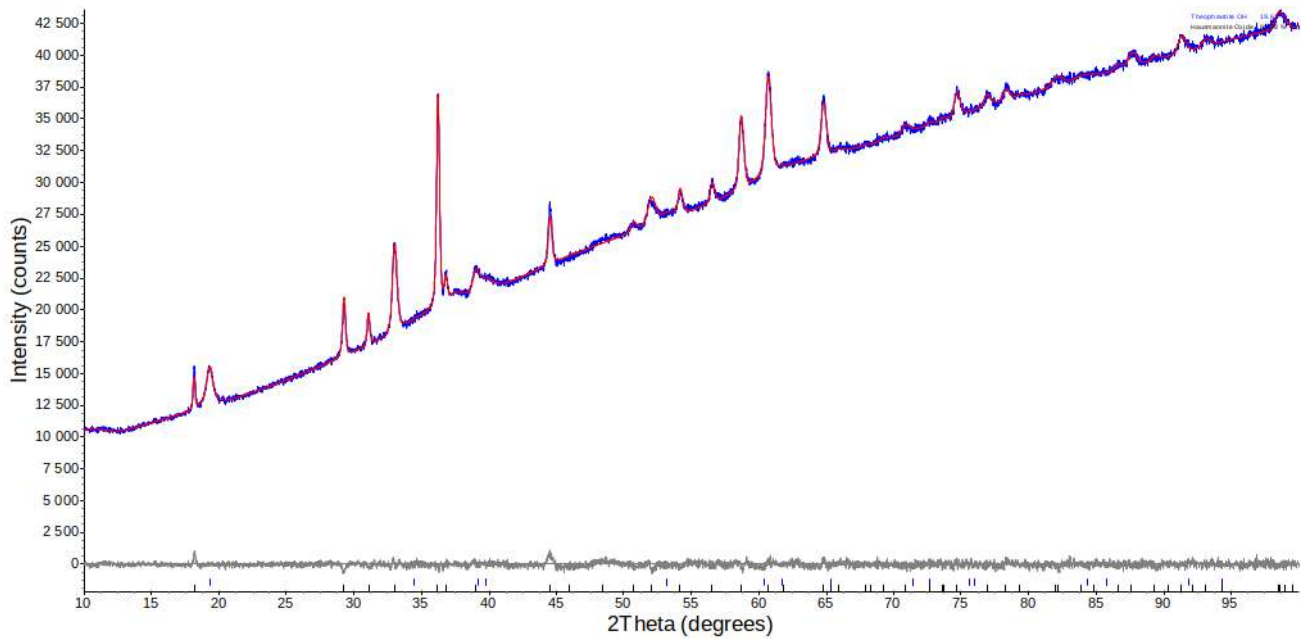


Рисунок 3.3 — Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограммы прекурсора для образца LR-СН и их разность (серая линия). Синие штрихи обозначают расчетные положения пиков гидроксида никеля, черные – оксида марганца

Образец LR-P2 ($\varphi = 18$) получен по классической схеме метода Печини [148] при стехиометрическом (с 10%-ным избытком) отношении лимонной кислоты (ЛК) к нитратам металлов (Me) с целью полной их координации. Отношение этиленгликоля (ЭТГ) к ЛК — $n(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) : n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 4$.

При синтезе образца наблюдался слабый процесс горения по всему объему реакционной смеси. В результате получен рыхлый порошок, состоящий из мелких (150-300 нм), близких по размерам частиц (средний размер 200 нм) с низкой степенью кристалличности (Рисунок 3.4в, Таблица 2). 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 $n(\text{ЭТГ}) : n(\text{ЛК}) = 4.0$). 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 (Таблица 2, Рисунок 3.4(а,б)). Размер первичных частиц уменьшается 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 3.4б) говорит о возможной иерархической структуре в данном образце.

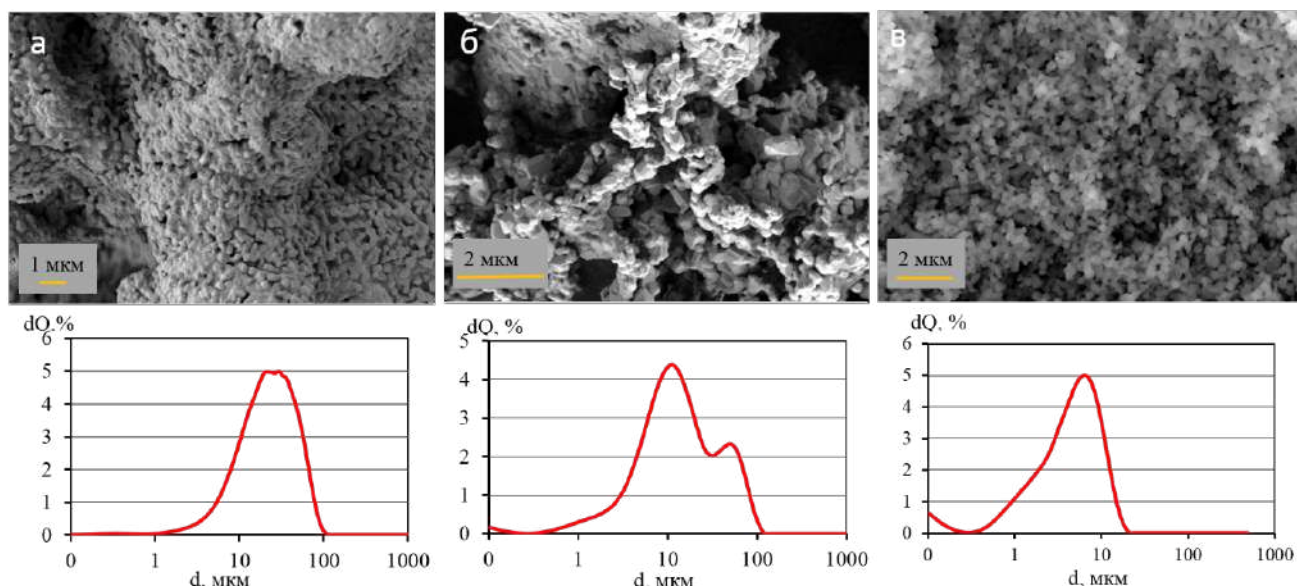


Рисунок 3.4 — Микрофотографии образцов LR-P0 (а), LR-P1 (б) и LR-P2 (в) состава $0.5 \text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5 \text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ — сверху. Распределение агломератов по размерам для этих же образцов — снизу

В Таблице 2 приведены данные химического анализа для всех полученных обогащенных литием оксидов. Видно, что полученные величины хорошо совпадают с заложенными соотношениями (Глава 2, Таблица 1).

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определены энергии связей фотоэлектронных линий элементов по спектрам высокого разрешения для некоторых полученных оксидов, данные приведены в Таблице 3.

Таблица 3 — Энергии связи на исходной поверхности оксидов

Образец	Энергии связи, эВ						$\Delta\text{Mn}3s$, эВ/q ± 0.05 эВ
	C1s	Mn2p3 ±	Co2p3	Ni2p3	O1s		
	Пик 1 ± 0.1 эВ	0.30 эВ	Есв±0.2 эВ	Есв±0.2 эВ	Пик 1 ± 0.2 эВ	Пик 2 ± 0.2 эВ	
LR-CC	284.9	642.05	779.9	854.4	529.4	531.0	4.50 q=+4
LRC-P1	284.9	642.5	780.3	854.8	529.7	531.4	4.40 q=+4
LR-P2	284.9	642.5	779.4	854.9	529.6	531.4	4.40 q=+4

Расщепление спектров Mn3s составило 4.40–4.50 эВ, что соответствует степени окисления q=+4 [167]. Спектры Co2p3 и Ni2p3 имеют значения энергии

связи в диапазоне 779.90-780.35 эВ и 854.4-854.9 эВ, что соответствует химическому состоянию Co^{3+} и Ni^{2+} , соответственно. Таким образом, результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показали, что зарядовые состояния Mn, Co и Ni в полученных оксидах равны соответственно 4+, 3+ и 2+.

Дифрактограммы всех полученных оксидов схожи между собой. Основные рефлексы описаны на базе тригональной структуры (пр. гр. $R\bar{3}m$) (Рисунок 3.5). Пики низкой интенсивности в районе углов $20\text{-}30^\circ 2\theta$ (вставка

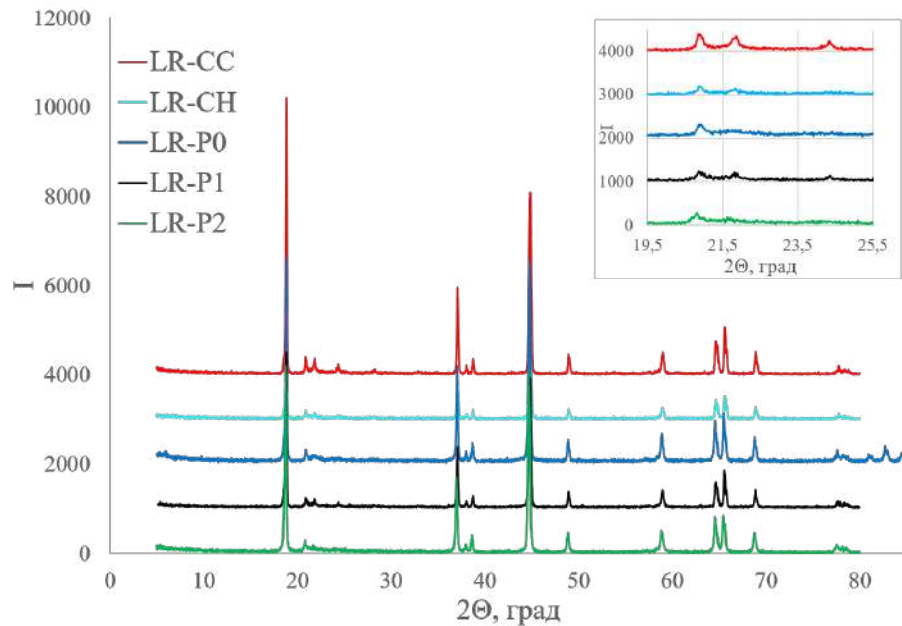


Рисунок 3.5 — Дифрактограммы обогащенных литием оксидов. На вставке показаны пики низкой интенсивности ($20\text{-}30^\circ 2\theta$), принадлежащие моноклинной фазе с пр. гр. $C2/m$

на Рисунке 3.5) отнесены к моноклинной структуре с пр. гр. $C2/m$, которую характеризует катионное упорядочение лития в слоях переходного металла.

Параметры элементарных ячеек достоверно установлены только для тригональной $R\bar{3}m$ фазы и определены 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.

Присутствие тригональной и моноклинной структур в синтезированных образцах подтверждено данными просвечивающей микроскопии с расшифровкой локальной электронной дифракции с отдельных зерен структуры (Рисунок 3.6).

Область-3:
отдельная частица моноклинной фазы $C2/m$

Область-5:
отдельная частица тригональной $R\bar{3}m$ фазы

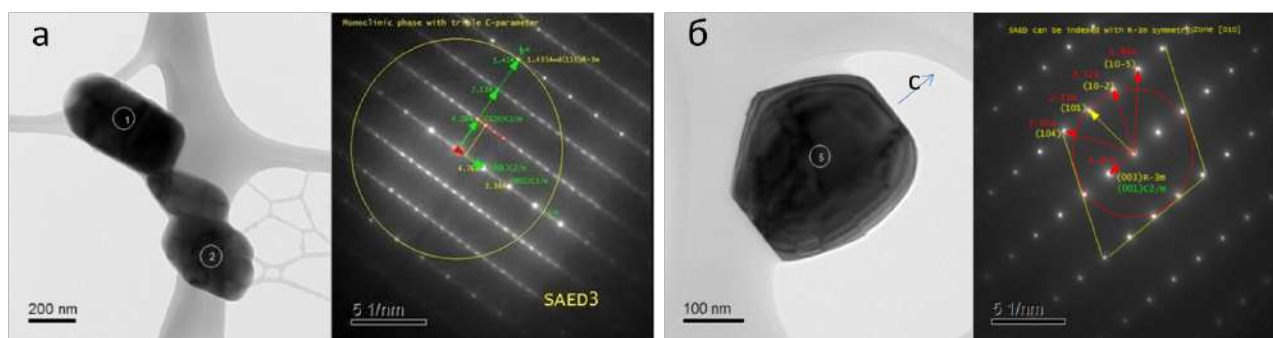


Рисунок 3.6 — Светлопольные снимки для зерен моноклинной ($C2/m$) фазы в образце LR-CC с расшифровкой ЭД (а) и зерен тригональной $R\bar{3}m$ фазы с расшифровкой ЭД (б)

Кроме того, обе фазы, по данным локального элементного анализа для образцов LR-P1, LR-P2, LR-CC, имеют схожий состав по переходным металлам, близкий к заложенным при синтезе соотношениям, их формулы могут быть представлены, как $Li_2[M]O_3$ для моноклинной и $Li[M]O_2$ для тригональной, где $[M] = Mn, Ni, Co$ (Таблица 4, Рисунок 3.7).

Таблица 4 — Результаты локального EDX анализа по данным просвечивающей микроскопии (см. Рисунок 3.7)

Образец	Область анализа	Мольные доли металлов		
		Mn/ Σ Me	Co/ Σ Me	Ni/ Σ Me
LR-P1	1	0.584	0.240	0.180
	2	0.585	0.230	0.190
	3	0.712	0.130	0.160
	4	0.613	0.170	0.220
	5	0.621	0.170	0.210
	6	0.651	0.110	0.230
	7	0.620	0.130	0.250
	8	0.570	0.160	0.270
LR-P2	1	0.683	0.160	0.150
	2	0.707	0.150	0.140
	3	0.709	0.130	0.160
	4	0.688	0.150	0.160
	5	0.675	0.160	0.170
	6	0.699	0.140	0.160
	7	0.698	0.140	0.160
	8	0.679	0.150	0.170
LR-CC	1	0.510	0.240	0.250
	2	0.490	0.280	0.230
	3	0.690	0.150	0.150
	4	0.670	0.160	0.160
	5	0.700	0.150	0.160

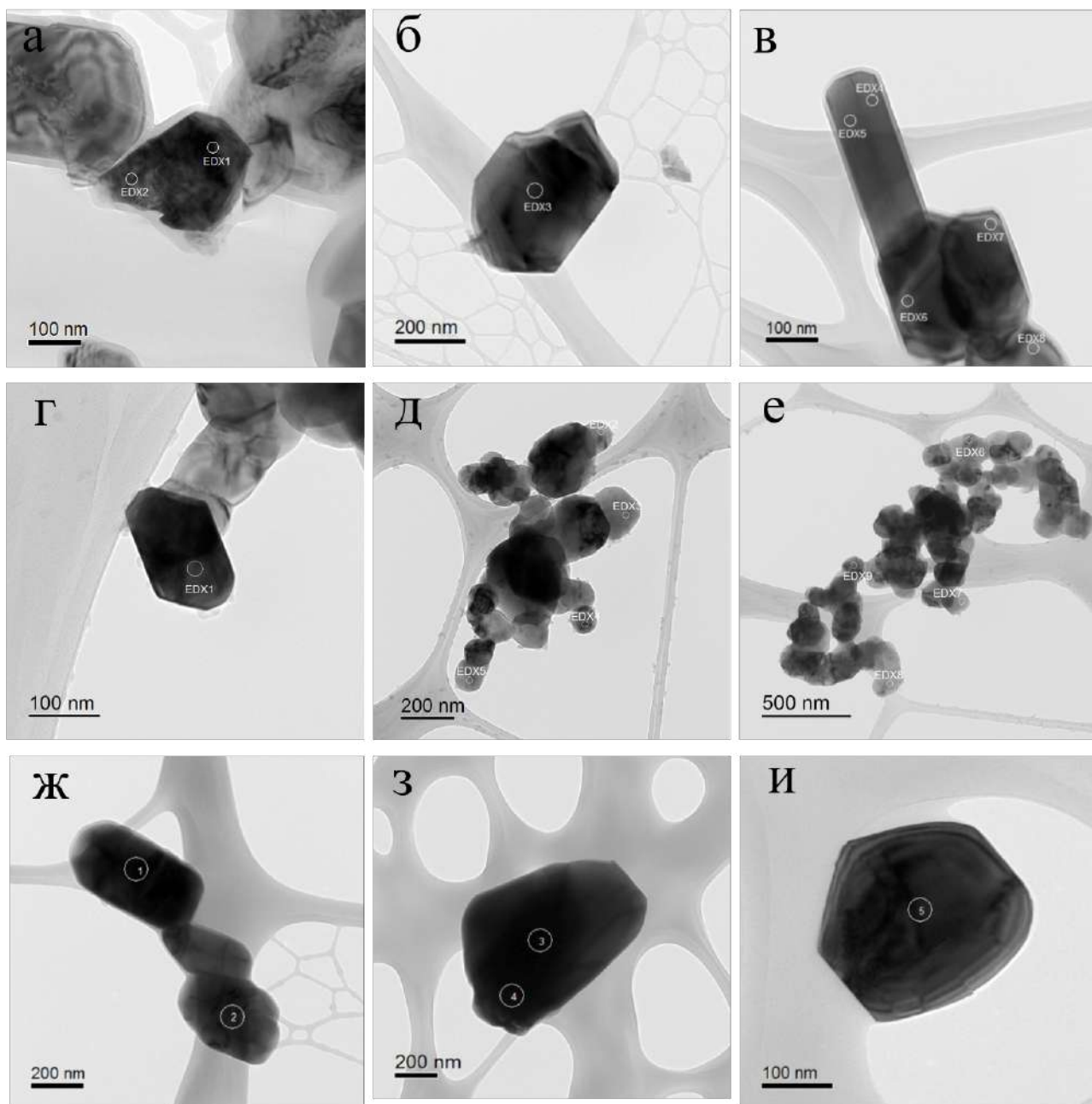


Рисунок 3.7 — Кристаллиты оксидов с отмеченными областями анализа EDX для образца LR-P1 (а-в), для образца LR-P2 (г-д), для образца LR-CC (ж-и)

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 изучено [39]. В моноклинной структуре катионные позиции (4h позиции Вайкоффа) занимаются не чистым марганцем, а смесью трех катионов — Ni, Co и Mn, что показано нами впервые для моноклинной фазы в оксидах исследованных составов.

Как описано в Главе 2.2.2, для всех образцов были проведены формировочные циклы при малых токах заряда и разряда с целью постепенной активации

моноклинной фазы Li_2MnO_3 в сложных оксидах. Зарядно-разрядные кривые для всех циклов формирования некоторых образцов приведены на Рисунке 3.8. На первых циклах формирования при заряде-разряде до 4.2 В электрохимически

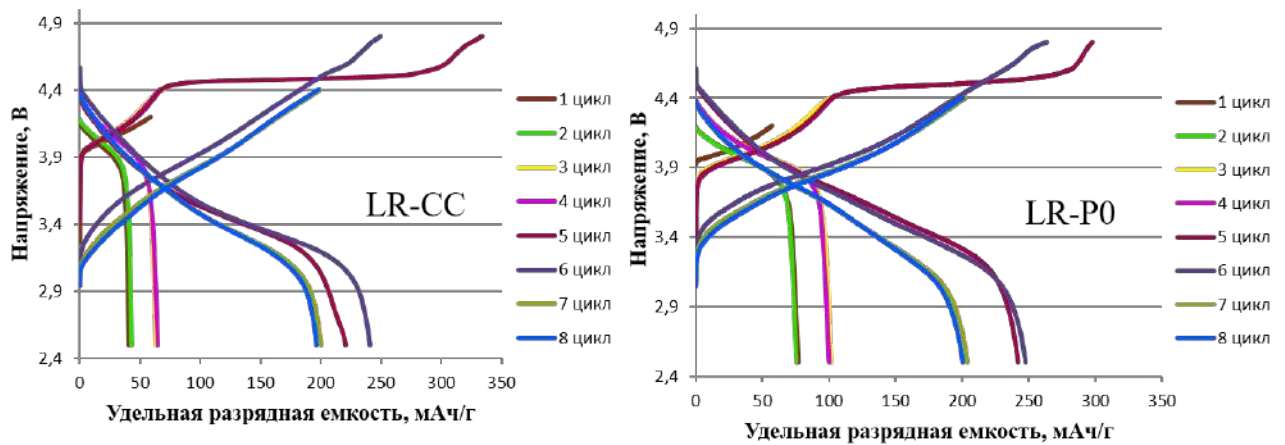


Рисунок 3.8 — Зарядно-разрядные кривые образцов при токе разряда 20 мА/г — формирующие циклы для образцов LR-CC и LR-P0

активна только тригональная фаза материала, поэтому разрядная емкость для всех образцов имеет значения в среднем 60-80 мАч/г. Далее при циклировании до 4.4 В емкость несколько увеличивается, в среднем до 100 мАч/г. Однако уже после первых циклов заряда до 4.8 В емкость значительно увеличивается за счет электрохимической активации моноклинной фазы Li_2MnO_3 .

Кривые первого цикла разряда до 4.8 В для всех образцов при удельном токе 15-20 мА/г (5-ый цикл формирующих циклов) показаны на Рисунке 3.9а. Разрядные емкости всех образцов при малом токе близки и составляют ≈ 240 -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 для всех образцов при токе разряда 20 мА/г, составили: 3.54 В для LR-CC, 3.59 для LR-CH, 3.64 для LR-P0, 3.57 для LR-P1, 3.50 для LR-P2.

Кривые циклируемости всех образцов в диапазоне напряжений 2.5-4.8 В при удельном токе разряда 80 мА/г ($0.5C$) приведены на Рисунке 3.9б. При этом токе разряда начальные емкости образцов (≈ 185 -200 мАч/г) также близки друг к другу, некоторое отличие наблюдается для образца LR-CH, его разрядная емкость составляет ≈ 215 мАч/г. Однако, поведение образцов

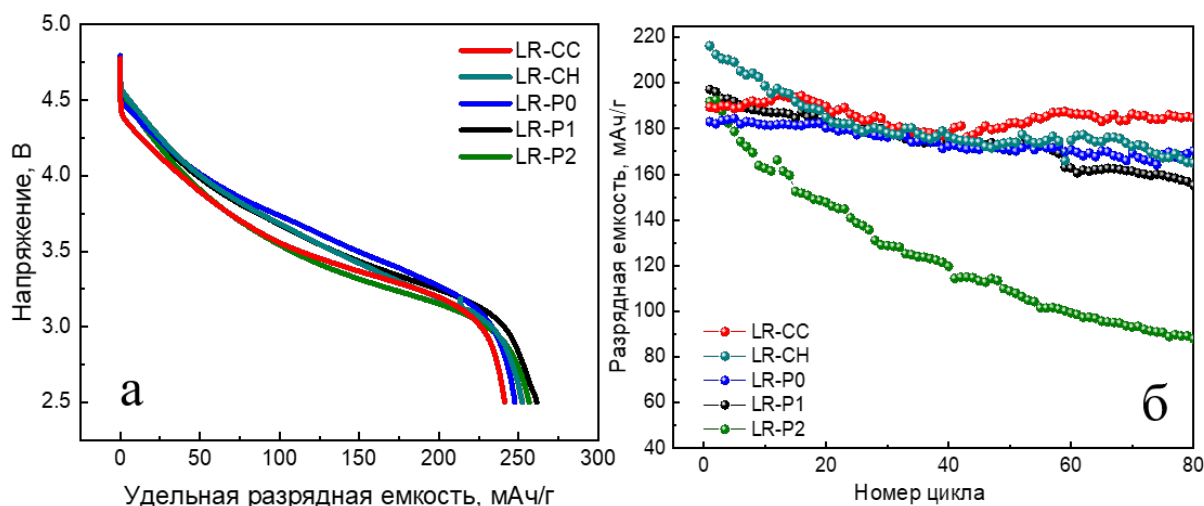


Рисунок 3.9 — Разрядные кривые образцов при токе разряда 20 мА/г в диапазоне напряжений 2.5-4.8 В — 1-ый цикл (а) и циклический ресурс в диапазоне напряжений 2.5-4.8 В при токе разряда 80 мА/г (б)

при циклировании сильно различаются. 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 Me, и образец LR-CC, полученный соосаждением из карбонатного прекурсора, к 80-му циклу эти образцы теряют менее 10% разрядной емкости.

Для всех оксидов, полученных в ходе исследования, проведено также электрохимическое тестирование в разных диапазонах напряжения с целью изучения влияния различных факторов на деградацию материалов, как описано в Главе 2.2.2. Результаты такого циклирования на примере образца LR-P1 приведены на Рисунке 3.10а.

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. Так, для образца LR-P1 остаточная емкость к 110-му циклу составляет 84 и 46%, соответственно, для этих двух интервалов. В интервале 2.5-4.3 В остаточная емкость к тому же циклу составляет 86%. Что касается падения напряжения (Рисунок 3.10б), то оно максимально для интервала 2.5-4.8 В — 16% к 110-му циклу, 5% для интервала 3.0-4.8 В и 4 % для 2.5-4.3 В. Наблюдаемые нами меньшие емкости и большие значения среднего разрядного напряжения в интервале циклирования 3.0-4.8 В по сравнению с диа-

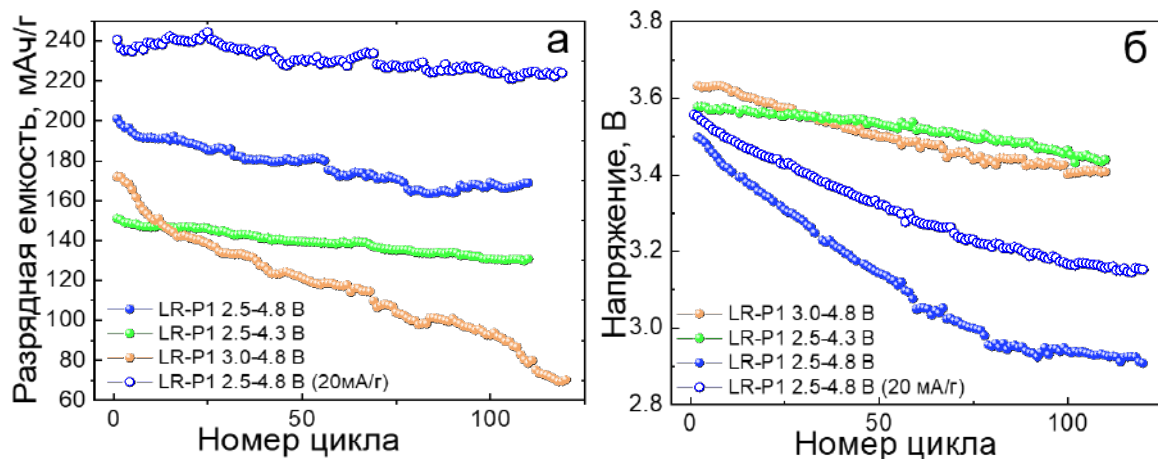


Рисунок 3.10 — Циклирование образца LR-P1 в разных диапазонах напряжений, ток разряда 80 мА/г (верхняя синяя кривая при токе 20 мА/г для сравнения) (а), изменение напряжения разряда в разных диапазонах напряжений для этого же образца (верхняя синяя кривая при токе 20 мА/г для сравнения) (б)

пазоном 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 дифференциала разрядной емкости по напряжению (dQ/dV) (Рисунок 3.11), по-видимому, дефектной шпинели по аналогии с [168], что вызывает падение напряжения в процессе циклирования, но при этом дает прибавку величины разрядной емкости.

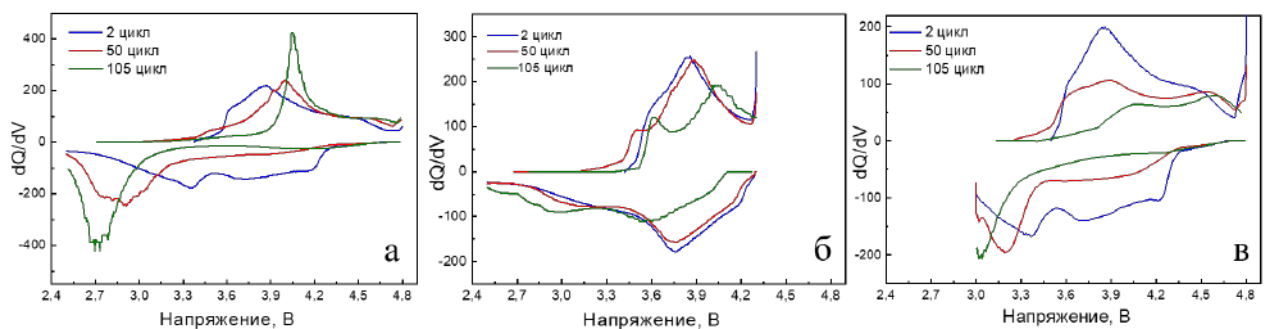


Рисунок 3.11 — dQ/dV кривые для образца LR-P1 в диапазоне напряжений 2.5-4.8 В, ток разряда 80 мА/г (а), в диапазоне напряжений 2.5-4.3 В (б) и в диапазоне напряжений 3.0-4.8 В (в)

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

кость и среднее разрядное напряжение при этом токе в диапазоне напряжений 2.5-4.8 В показаны на том же Рисунке 3.10. Как видно из рисунка, наблюдается значительный прирост разрядной емкости, однако при этом падение среднего разрядного напряжения меньше, чем при высокой скорости. На Рисунке 3.12 приведено сравнение dQ/dV кривых циклирования образца LR-P1 при разных токах. Из приведенного рисунка видно, что при разряде малыми токами на

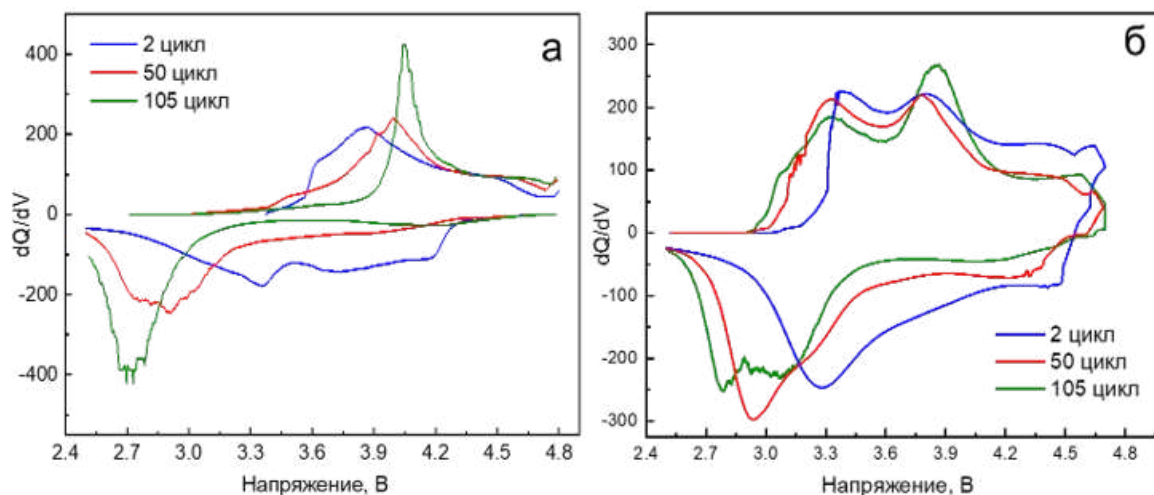


Рисунок 3.12 — dQ/dV кривые для образца LR-P1 в диапазоне напряжений 2.5-4.8 В при токе 80 мА/г (а) и 20 мА/г (б)

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 электрохими-

чески активна, однако процесс в этой области при высоких токах кинетически заторможен, особенно в области деинтеркаляции лития.

Электрохимическое поведение образцов при циклировании в диапазоне напряжений 2.5-4.8 В при разных токах разряда приведено на Рисунке 3.13. Наглядно видно, что образец LR-P2 также показывает худшие характеристики в данном эксперименте, в то время как лучшие показатели имеет образец LR-P1.

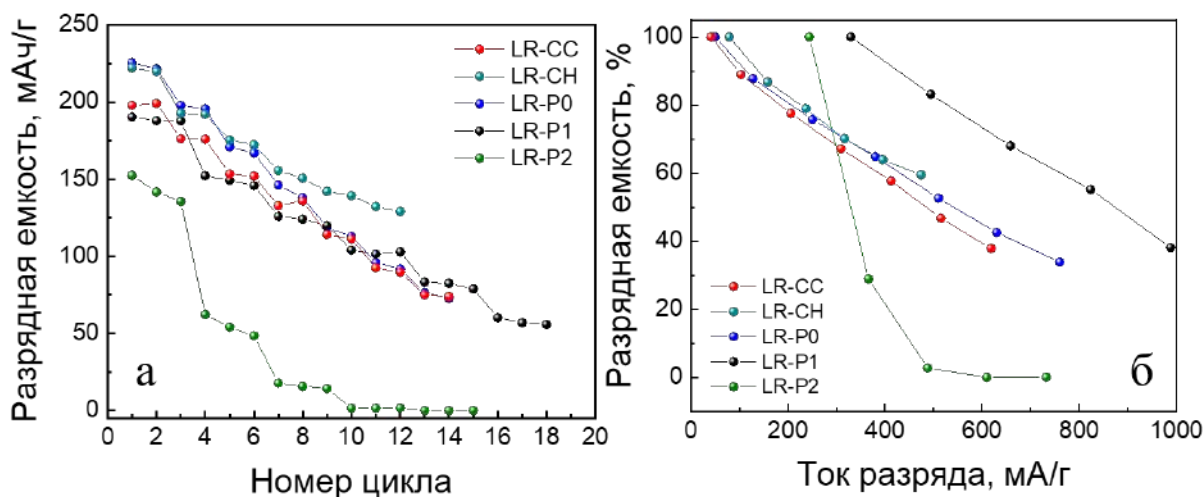


Рисунок 3.13 — Зависимость разрядной емкости от номера цикла при разном токе разряда (а) и зависимость остаточной разрядной емкости от тока разряда для всех образцов (б)

Таким образом, лучшие результаты в электрохимических тестах показали образцы LR-P0, LR-CC и LR-P1. Образец LR-CC, полученный методом соосаждения карбонатов, показал не только лучшие электрохимические свойства, но также оказался проще в получении. Поскольку литий в состав добавляли на стадии твердофазной реакции, то в случае гидроксида возникала трудность закладки точного количества из-за наличия различных оксидов переходных металлов в составе гидроксидного прекурсора. Поэтому при дальнейшей работе использовали метод соосаждения карбонатных прекурсоров. 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, так как они способствуют более контролируемому процессу без значительного уноса вещества. Определенные нами параметры синтеза обогащенных литием оксидов обоими методами были использованы в дальнейших исследованиях.

3.2 Влияние допирующих добавок на структуру и свойства обогащенных литием оксидов

В ходе этой части работы было изучено влияние катионного замещения лития и переходных металлов в оксиде 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) на стабильность циклирования, падение напряжения и скоростные характеристики катодных материалов на основе полученных допированных оксидов. В качестве допантов использованы калий, натрий, магний, хром и цирконий. Для допирования по позициям лития выбраны калий, натрий и магний. Для допирования по позициям переходных металлов — магний, хром, и цирконий.

Некоторые характеристики допирующих элементов приведены в Таблице 5.

Таблица 5 — Характеристики выбранных допантов в сравнении с аналогичными данными для марганца, никеля, кобальта и лития

Элемент	Ионный радиус (по Шеннону)	Координационное число	Энергия диссоциации связи с кислородом
Co^{3+}	0.545	6	397.4 ± 8.7
Ni^{2+}	0.690	6	366.0 ± 30.0
Mn^{4+}	0.530	6	362.0 ± 25.0
Zr^{4+}	0.720	6	766.1 ± 10.6
Mg^{2+}	0.720	6	358.2 ± 7.2
Cr^{3+}	0.615	6	461.0 ± 8.7
K^+	1.380	6	271.5 ± 12.6
Na^+	1.020	6	270.0 ± 4.0
Li^+	0.760	6	340.5 ± 6.3

Допированные образцы (обозначены как LR-M) синтезированы методом соосаждения с последующей твердофазной реакцией с $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ при найденных выше условиях. 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 $\text{Li}_{(1.2-x)}\text{M}_x\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 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 Mn, Ni, Co ($\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.11}\text{Cr/Mg/Zr}_{0.02}\text{O}_2$).

Данные элементного ICP-MS анализа (Таблица 6) показали концентрации, близкие к заложенным значениям во всех полученных оксидах.

Таблица 6 — Данные элементного анализа допированных образцов и образца LR

Образец	Мольные доли металлов				
	Li	Mn	Ni	Co	K/Na/Cr/Mg/Zr
LR	1.226	0.537	0.131	0.131	-
LR-K-тв	1.179	0.541	0.130	0.130	0.02
LR-Na-тв	1.175	0.540	0.132	0.131	0.02
LR-Mg-тв	1.203	0.517	0.131	0.130	0.02
LR-Cr	1.220	0.527	0.127	0.110	0.014
LR-Mg	1.200	0.537	0.124	0.119	0.020
LR-Zr	1.210	0.542	0.130	0.107	0.011

Микрофотография карбонатного прекурсора для образцов LR, LR-K-тв, LR-Na-тв, LR-Mg-тв приведена на Рисунке 3.1а, микрофотографии прекурсоров для образцов LR-Cr, LR-Mg, LR-Zr в Приложении А на Рисунке А.14.

Полученные оксиды близки друг к другу по размерам агломератов и характеризуются узким распределением агломератов по размерам (Рисунок 3.14).

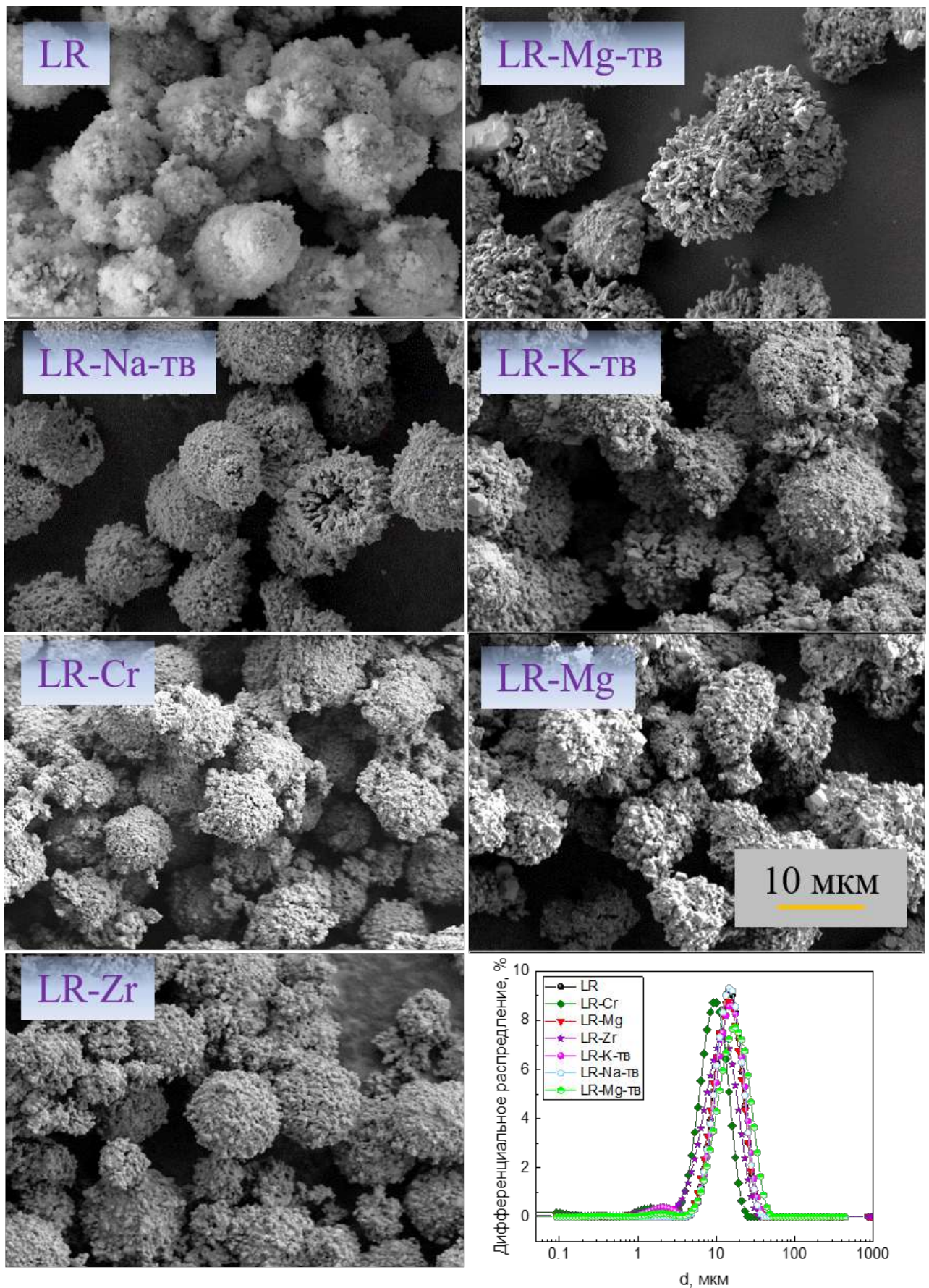


Рисунок 3.14 — Микрофотографии и распределение агломератов по размерам для допированных образцов и образца сравнения LR

Наибольшие отклонения в распределении частиц от образца сравнения LR наблюдали для образцов, допированных хромом (LR-Cr) и магнием, введенным на позиции лития (LR-Mg-тв). Вместе с тем, допированные образцы обнаружили 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. По размеру первичных частиц наибольшие отклонения от образца сравнения показали образцы LR-Mg-тв и LR-K-тв (Рисунок 3.15).

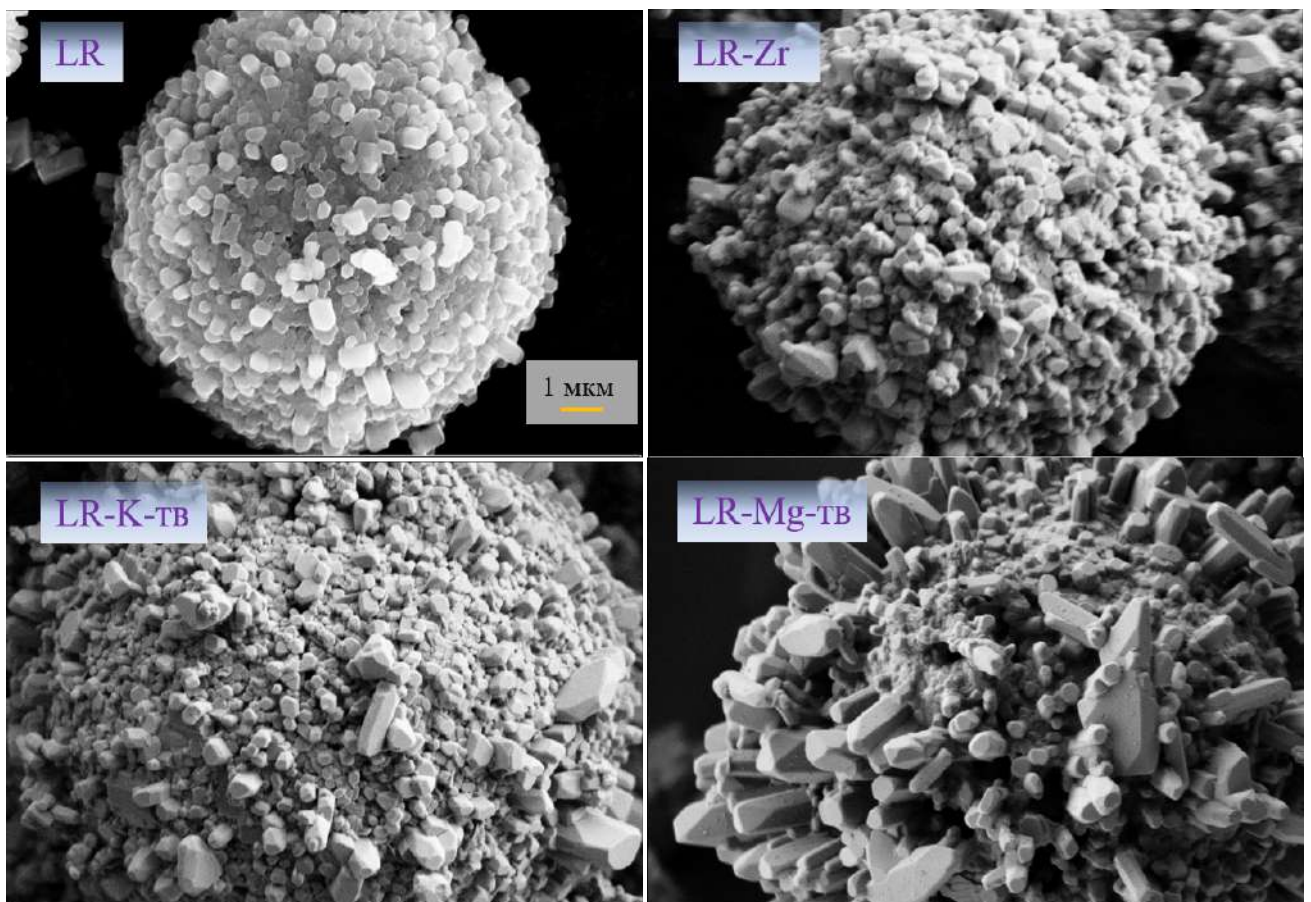


Рисунок 3.15 — Микрофотографии для некоторых допированных образцов и образца сравнения LR

Рентгеноспектральный анализ показал равномерное распределение всех элементов по частицам оксидов. На Рисунке 3.16 приведены результаты анализа для образцов LR-Mg, LR-Cr и LR-Zr. Результаты для образцов LR-K-тв, LR-Na-тв и LR-Mg-тв приведены на Рисунке 3.17.

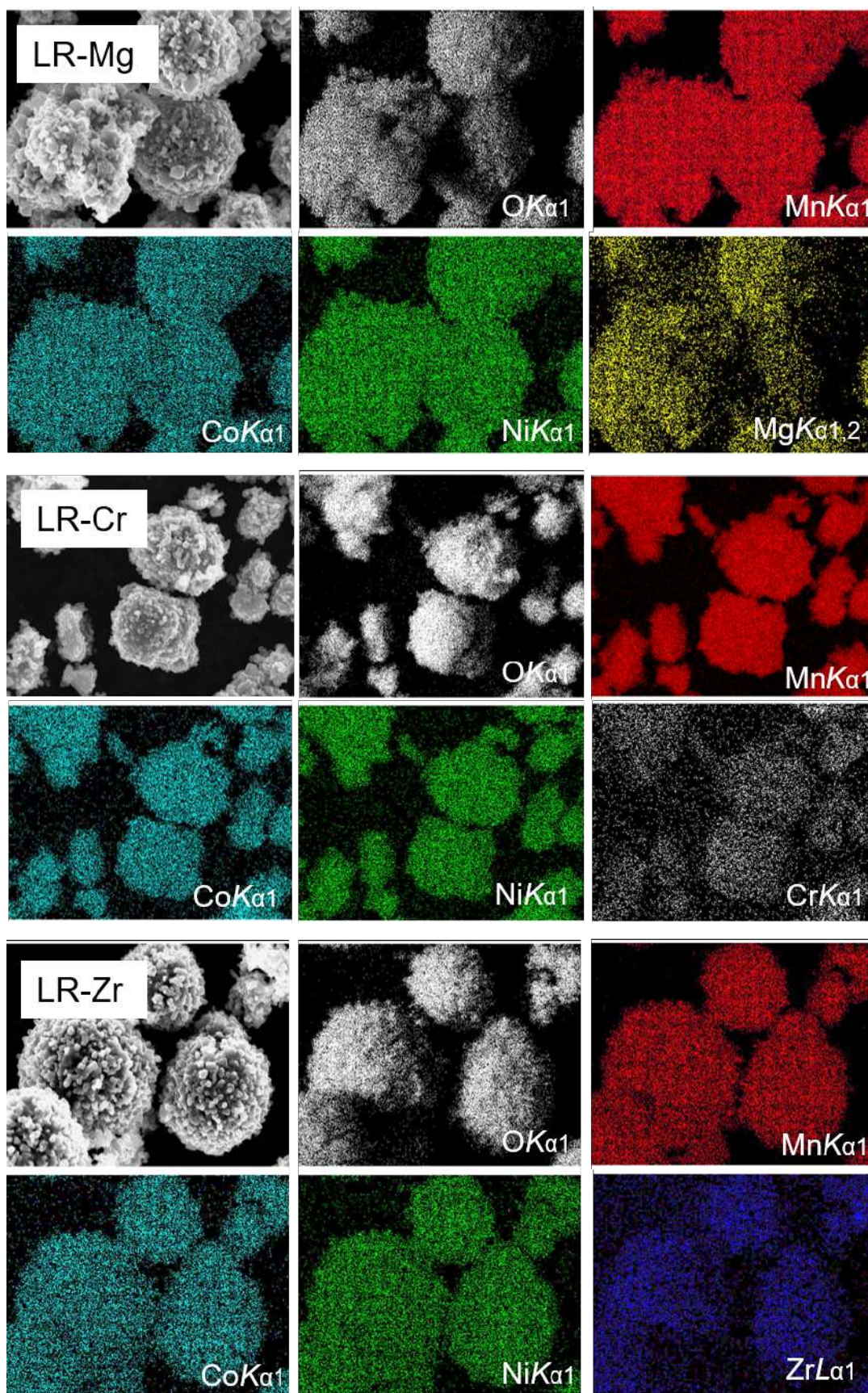


Рисунок 3.16 — Карты распределения элементов по частицам оксидов LR-Mg, LR-Cr и LR-Zr

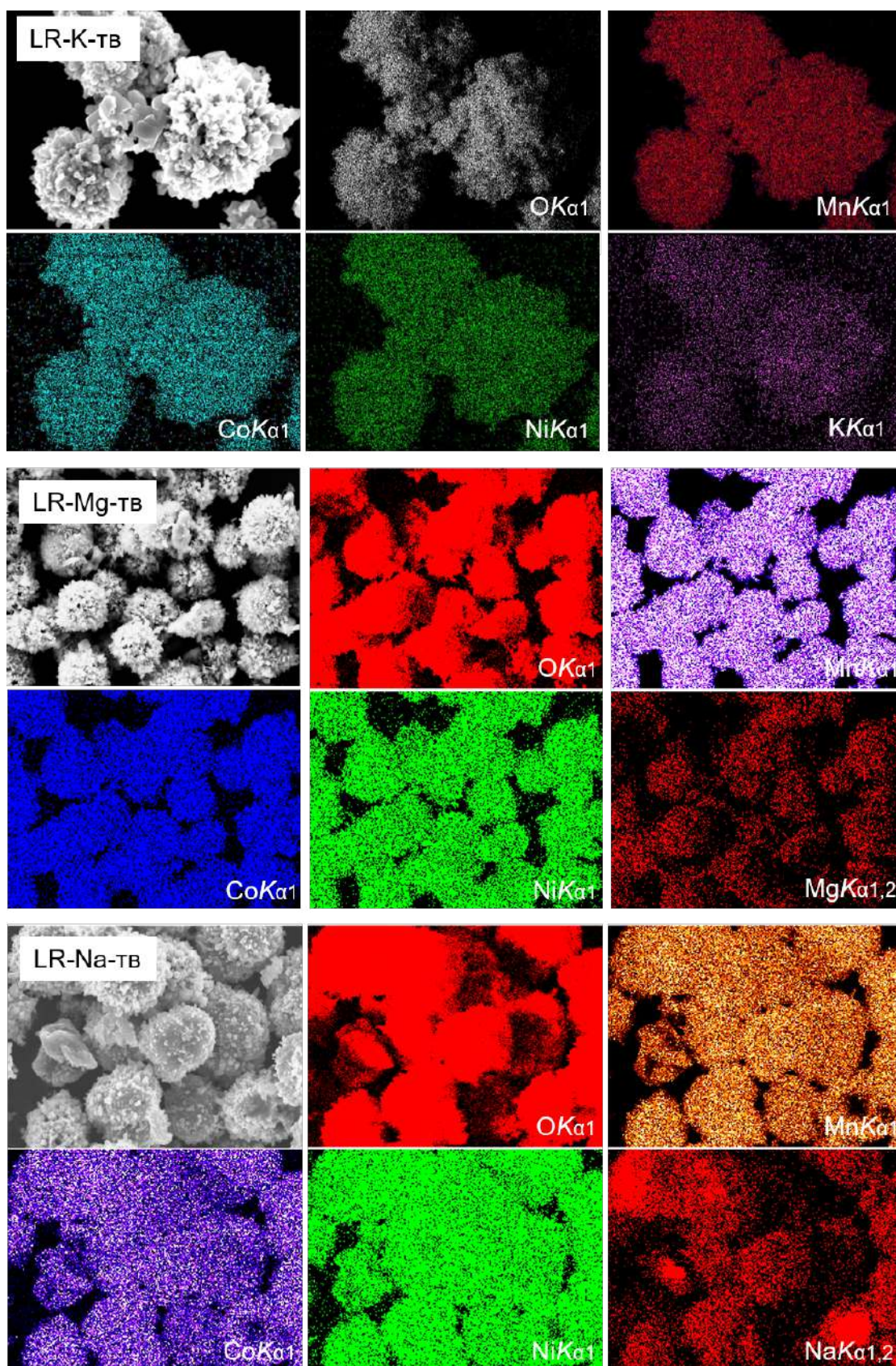


Рисунок 3.17 — Карты распределения элементов по поверхности частиц оксидов LR-K-ТВ, LR-Na-ТВ и LR-Mg-ТВ

По данным рентгенофазового анализа 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. Типичные дифрактограммы для образца сравнения LR и нескольких допированных образцов приведены на Рисунке 3.18. Дифрактограммы для остальных образцов и карбонатных прекурсоров для них приведены в Приложение А, Рисунки 3.2, А.4, А.5, А.6, А.9, А.7 А.10, А.11.

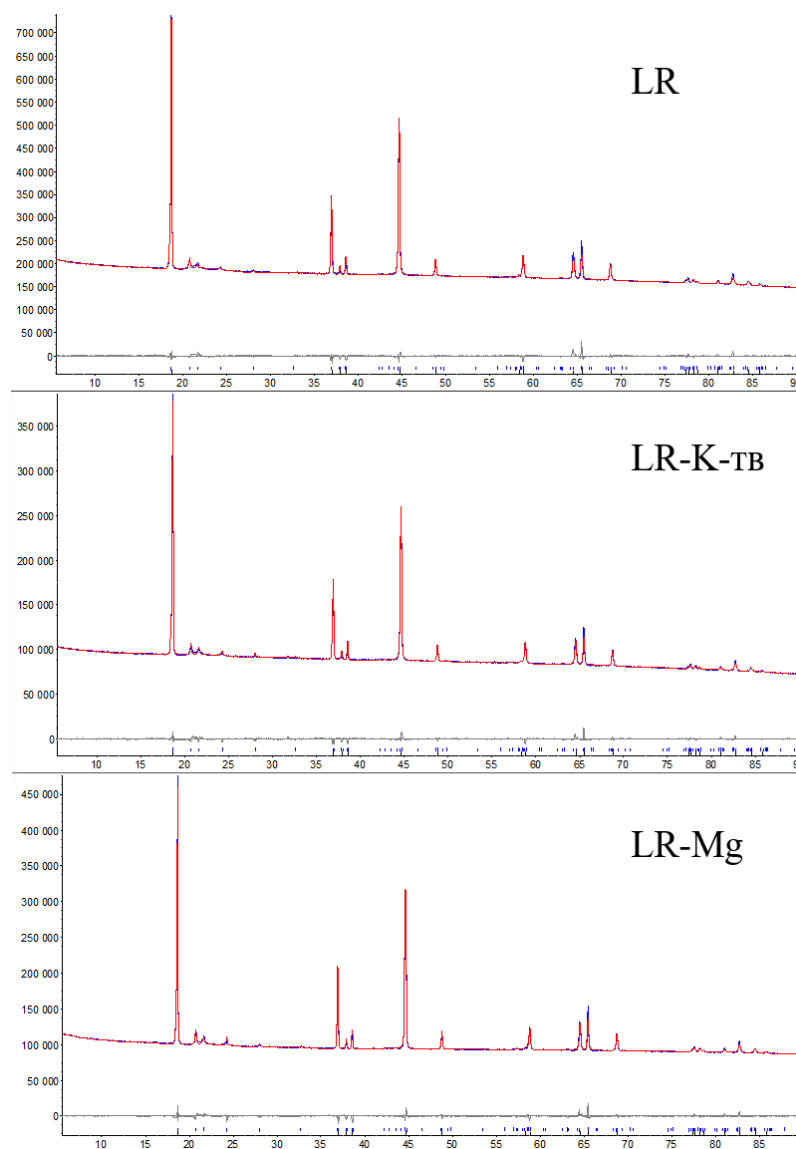


Рисунок 3.18 — Типичные дифрактограммы для образцов LR, LR-K-tv, LR-Mg

При моделировании дифрактограмм установлено, 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 определение параметров моноклинной модификации корректно провести нельзя. Поэтому методом Ритвельда достоверно определены только параметры ячейки тригональной фазы во всех образцах, значения которых приведены в Таблице 7. Все используемые допанты имеют больший ионный радиус по сравнению с ПМ, входящими в базовый состав, в соответствии с этим находятся и определенные для них параметры решетки. Наибольшее увеличение отмечается для образцов, содержащих калий и цирконий.

Таблица 7 — Параметры ячейки тригональной фазы в допированных образцах

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

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определены энергии связей фотоэлектронных линий элементов по спектрам высокого разрешения для всех оксидов кроме LR-K-тв и LR-Na-тв, данные приведены в Таблице 8.

Таблица 8 — Энергии связи на исходной поверхности оксидов

Образец	Энергии связи, эВ						$\Delta\text{Mn}3s$, эВ/q \pm 0.05 эВ
	C1s	Mn2p3 \pm	Co2p3	Ni2p3	O1s		
	Пик 1 \pm 0.1 эВ	0.30 эВ	Есв \pm 0.2 эВ	Есв \pm 0.2 эВ	Пик 1 \pm 0.2 эВ	Пик 2 \pm 0.2 эВ	
LR	284.9	642.0	779.8/1.2	854.6/1.7	529.1	531.0	4.54 q=+4
LR-Mg	284.9	642.0	779.9/1.3	854.8/1.9	529.1	531.3	4.25 q=+4
LR-Cr	284.9	642.0	779.9/1.3	854.8/2.0	529.2	531.3	4.32 q=+4
LR-Zr	284.9	642.0	779.9/1.3	854.8/2.0	529.2	531.3	4.50 q=+4
LR-Mg-тв	284.9	642.0	779.9/1.3	854.5/1.7	529.2	531.3	4.17 q=+4

Энергия связи Mn2p3 для всех образцов равна 642.0 эВ, что типично для иона Mn⁴⁺ (Приложение А, Рисунок А.16). Однако величина энергетического

расстояния между высокоспиновым и низкоспиновым компонентами в $Mn3s$ в фотоэлектронных спектрах $\Delta Mn3s$ различается для образцов (Рисунок 3.19).

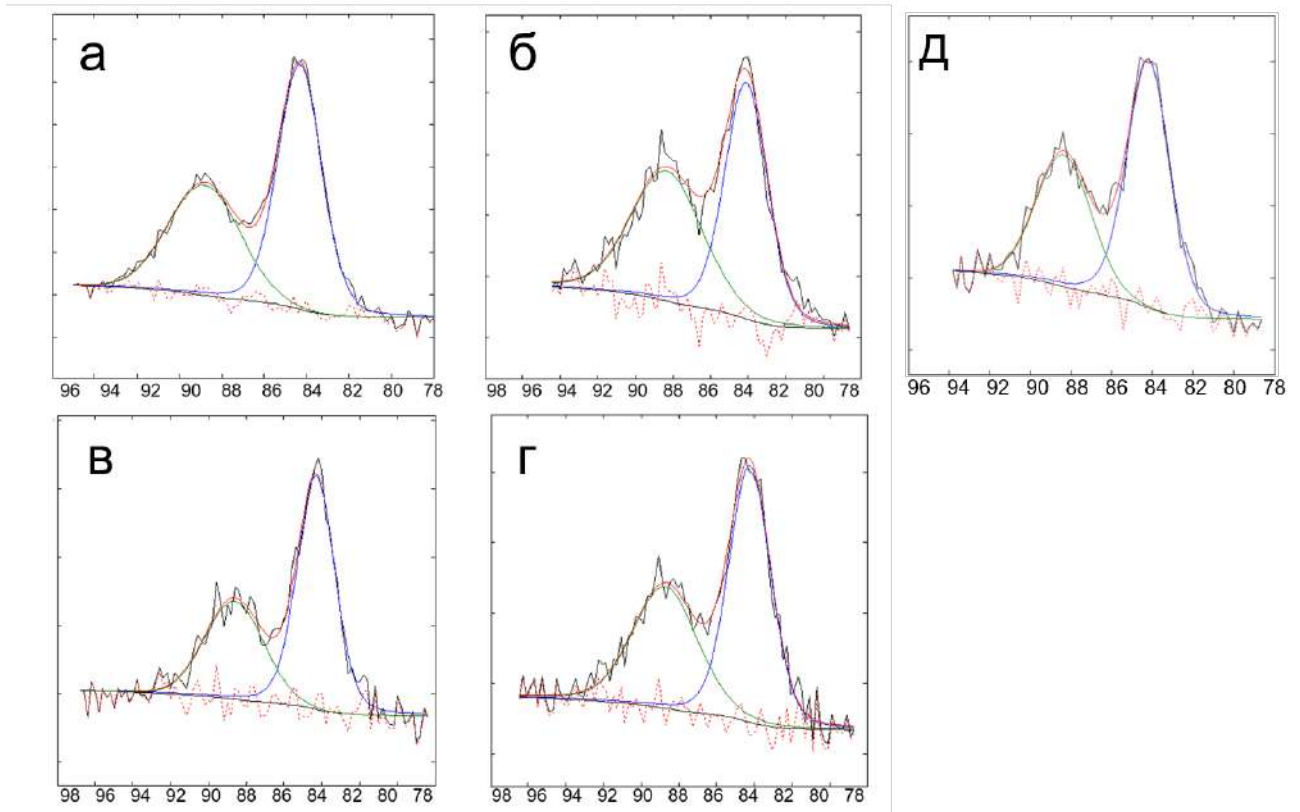


Рисунок 3.19 — Фотоэлектронные спектры $Mn3s$ оксидов: LR (а), LR-Mg (б), LR-Cr (в), LR-Zr (г) и LR-Mg-тв (д)

Зависимость $\Delta Mn3s$ от числа неспаренных $3d$ электронов (степени окисления) на атоме марганца носит линейный характер [167] и дает возможность определения формальной валентности марганца в исследуемых оксидах. В случае недопированного образца LR и образца с цирконием (LR-Zr) величины $\Delta Mn3s$ составляют 4.54 и 4.50 эВ, что соответствует заряду иона марганца $q = +4$ [167], а в образцах LR-Mg, LR-Cr эти значения составили, соответственно, 4.25 эВ и 4.32 эВ. Вместе с тем, линейную зависимость $\Delta Mn3s$ от числа неспаренных $3d$ электронов нельзя использовать напрямую для определения степени окисления в сложных системах [169], а наблюдаемые отклонения не велики, что позволяет предполагать в совокупности с данными энергии связи $Mn2p3$ в этих образцах четырехвалентное состояние марганца. Энергия связи $Co2p3$ для всех 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 Co^{3+} [170; 171] (Приложение А, Рисунок А.17). Спектры $Ni2p$ для всех образцов

подобны по форме — широкий пик и сильный сателлит, отстоящий на 6.5 эВ (Приложение А, Рисунок А.18). Полученные значения энергий связи ($\text{Ni}2p3$) соответствуют заряду иона $2+$ [170; 171]. Энергия связи $\text{Mg}1s$ в образцах LR-Mg и LR-Mg-тв составила 1302.9 эВ (Рисунки 3.20(а, г)), величина характерная для зарядового состояния ионов магния $2+$ [172].

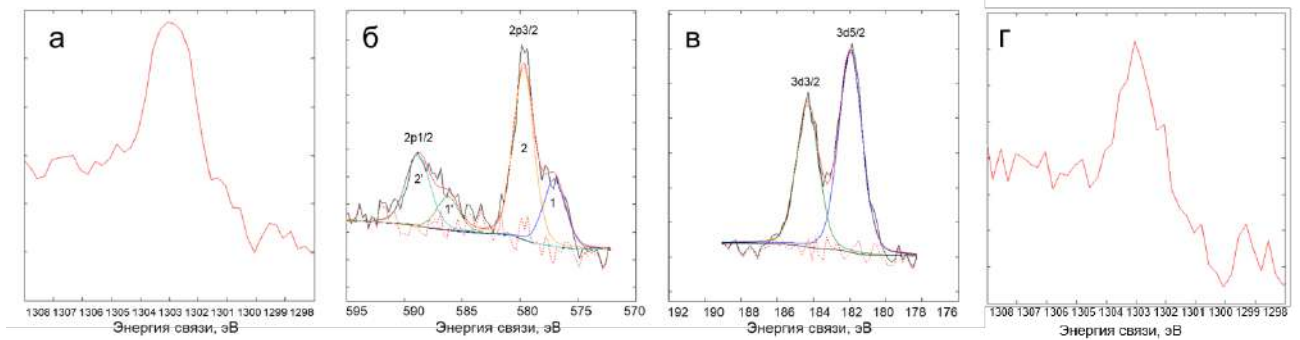


Рисунок 3.20 — Фотоэлектронные спектры $\text{Mg}1s$ образца LR-Mg (а), $\text{Cr}2p$ образца LR-Cr — пики 1 и 2 — $2p3/2$, пики 1' и 2' — $2p1/2$ (б), $\text{Zr}3d$ образца LR-Zr (в) и $\text{Mg}1s$ образца LR-Mg-тв (г)

Энергия связи $\text{Zr}3d$, равная 182.0 эВ (Рисунок 3.20б), соответствует Zr^{4+} в образце LR-Zr. На спектре $\text{Cr}2p3$ в образце LR-Cr обнаружено два дублета (Рисунок 3.20в): дублет 1-1' $E_{\text{св}}(\text{Cr}2p3/2) = 577.0$ эВ (30 %) и дублет 2-2' $E_{\text{св}}(\text{Cr}2p3/2) = 579.7$ эВ (70 %). Последний приписывают Cr^{6+} [171; 172]. Медленное окисление гидроксида хрома до 6-валентного состояния возможно в присутствии ионов щелочных металлов. Имеются также данные [173] о возможном окислении до Cr^{6+} в присутствии MnO_2 в водной среде. Данные РФЭС свидетельствуют в пользу такого сценария.

Зарядно-разрядные кривые первого цикла гальваностатического циклирования до высокого напряжения 4.8 В при токе 20 мА/г (циклы формирования) для образцов с магнием, хромом и цирконием, допированных в позиции ПМ, представлены на Рисунке 3.21а. Соответствующие им дифференциальные кривые емкости по напряжению показаны на Рисунке 3.21б.

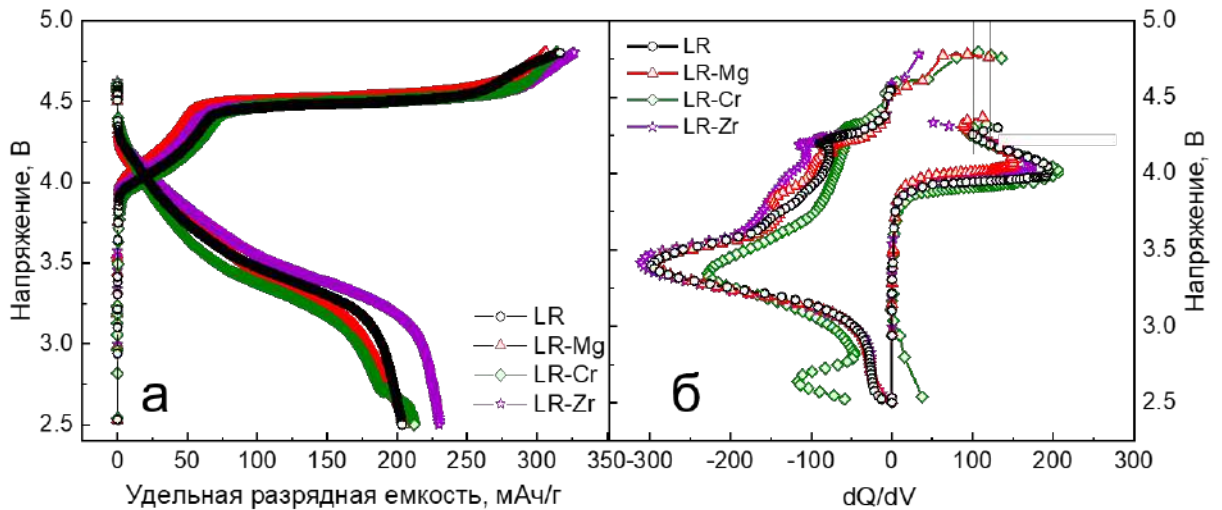


Рисунок 3.21 — Зарядно-разрядные кривые на 1-ом цикле циклирования до высокого напряжения (а) и первые производные емкости по напряжению от напряжения на том же цикле допированных образцов (б) (диапазон напряжений 2.5-4.8 В, удельный ток 20 мА/г, анодный пик при 4.5 В не показан)

На зарядных кривых наблюдается два плато, одно из которых соответствует деинтеркаляции лития из тригональной фазы, сопровождающейся окислением никеля и кобальта — 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 лития, связанному с редокс процессом с участием кислорода [58] (на рисунке пик на дифференциальной кривой не показан). Разрядные кривые сглажены, а дифференциальные разрядные кривые характеризуются присутствием обратного катодного пика при 3.4 В, соответствующего восстановлению никеля и кобальта. Значительно отличается поведение образца, допированного хромом. Уже в первом цикле на разрядной кривой для него наблюдается небольшое плато в районе 2.6 В, необычное для таких структур. На дифференциальной кривой этому плато соответствует пик, который не может быть отнесен к появлению в системе шпинели или шпинелеподобной структуры, для которых характерен пик при 2.7-2.9 В [168; 174]. Авторы работ [175; 176] также наблюдали наличие катионов хрома в степени окисления $6+$ в подобных оксидах. В работе [176] его наличие трактуют как результат процесса окисления первоначально присутствующего трехвалентного хрома или как возможное наличие обратимо работающей фазы Li_2CrO_4 . Однако в нашем случае Cr^{6+} присутству-

ет в исходном соединении, как и в работе [175], авторами которой этот факт не комментируется. Возможно, в данном диапазоне напряжений при разряде происходит восстановление Cr^{6+} до более низких степеней окисления [177]. Следует отметить, что обратного пика окисления в нашем случае мы не видим, а пик при 2.6 В постепенно исчезает в процессе циклирования.

Таблица 9 — Сравнение удельных емкостей, величин необратимой емкости в первом цикле до 4.8 В и теоретических значений разрядной емкости оксидов

Образец	Зарядная емкость, мАч/г	Разрядная емкость, мАч/г	Необратимая емкость, мАч/г	Теоретическая емкость, мАч/г
LR	314	203	111	250
LR-Mg	307	203	104	254
LR-Cr	312	212	100	250
LR-Zr	323	230	93	251

Приведенные в Таблице 9 значения емкости близки для всех обсуждаемых оксидов; наибольшей емкостью и меньшей необратимостью первого цикла обладает образец, допированный цирконием. Поскольку в процессе циклирования снижается не только разрядная емкость, но и среднее разрядное напряжение, для оценки работоспособности целесообразно использовать изменение удельной энергии. Поэтому результаты гальваностатического циклирования образцов в диапазоне напряжений 2.5-4.8 В (Рисунок 3.22) приведены в единицах отдаваемой при разряде энергии.

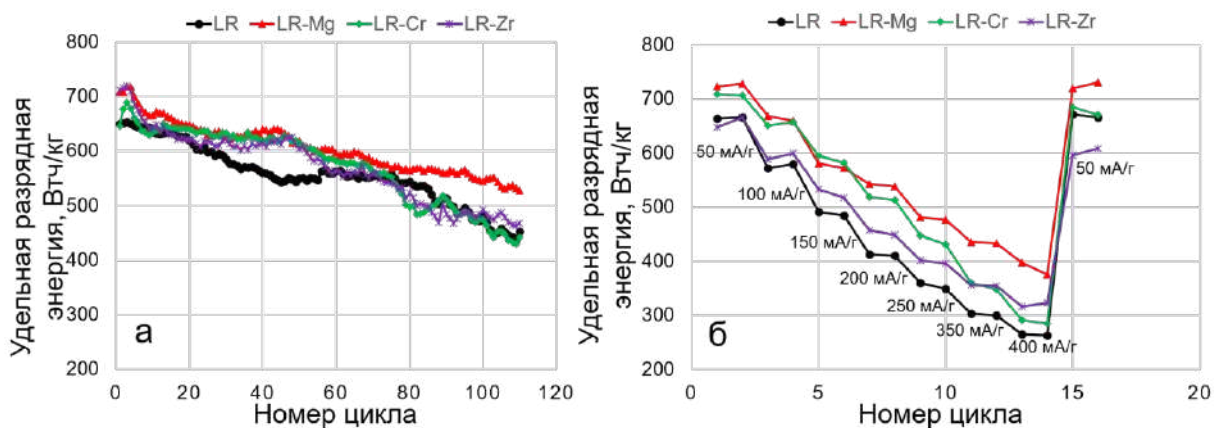


Рисунок 3.22 — Удельная энергия, отдаваемая материалом при разряде в диапазоне 2.5-4.8 В при токе 80 мА/г, в зависимости от номера цикла (а) и номера цикла при разных удельных токах разряда (б)

Введение хрома и циркония практически не влияет на работоспособность катодных материалов. С другой стороны, площадь под кривой зависимости удельной энергии от числа циклов для этих образцов несколько выше, чем для исходного образца. Это свидетельствует о большей величине запасаемой и отдаваемой энергией за фиксированное число циклов заряд/разряд. Вместе с тем отметим, что образец LR-Cr имеет самый большой процент падения по сравнению с остальными образцами. Образец, допированный магнием, демонстрирует более высокие значения удельной энергии, чем все остальные (Рисунок 3.22а); для него к 110-му циклу сохраняется почти 80% первоначальной энергии и зависимость удельной энергии от числа циклов располагается выше, чем у других образцов. Этот же образец показывает лучшие характеристики при разряде высокими токами (Рисунок 3.22б). По сравнению с исходным образцом LR лучшую циклируемость при высоких токах показывают все допированные образцы, приведенные на Рисунке 3.22, 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 3.23а.

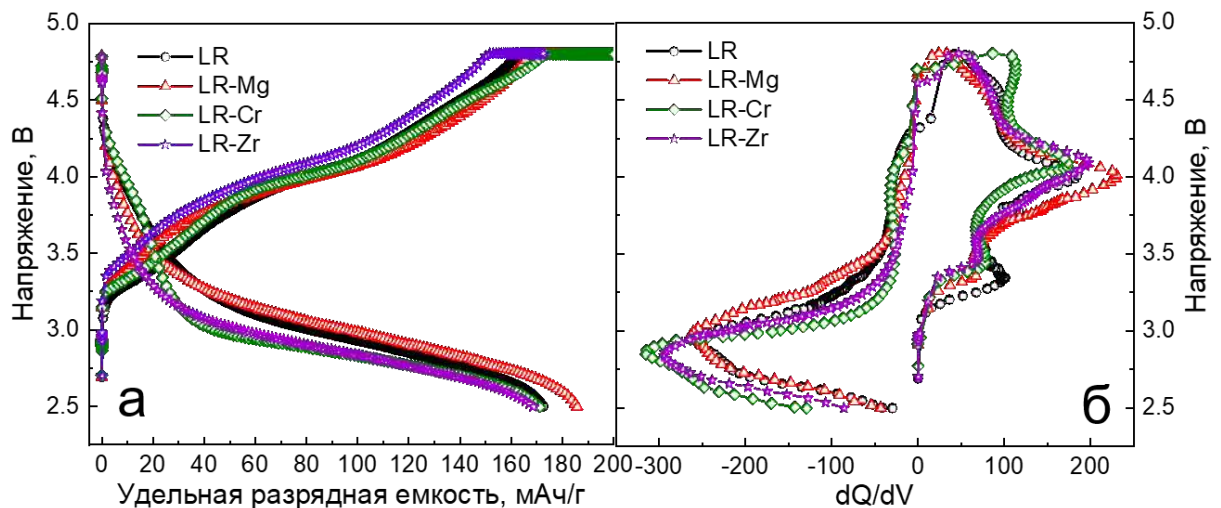


Рисунок 3.23 — Зарядно-разрядные кривые на 80-ом цикле (а) и первые производные емкости по напряжению от напряжения на 80 цикле заряда/разряда для допированных оксидов (б) (диапазон напряжений 2.5-4.8 В, удельный ток 80 мА/г)

Видно, что прогиб разрядной кривой в районе 3.0 В больше всего для образцов, допированных хромом и цирконием; средние разрядные напряже-

ния для этих образцов составляют 2.98 и 2.96 В, соответственно. Образцы LR и LR-Mg показывают большие значения, около 3.10 В. При этом образец LR-Mg сохраняет значительно большую разрядную емкость. Кривые первой производной разрядной емкости по напряжению, показывающие окислительно-восстановительные потенциалы в процессе электрохимической работы ячейки, приведены на Рисунке 3.23б. Катодный пик в районе 2.7 В подтверждает образование шпинельной фазы [168; 174] во всех оксидах, однако смещение в сторону низких напряжений для образцов с хромом и цирконием больше, чем для образца с магнием. 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 магния меньше, чем у никеля, кобальта и марганца. Большая энергия связи хрома и циркония должна способствовать ослаблению связи ПМ с кислородом и их миграции на тетраэдрические позиции лития. 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 материалов [58]. Введение магния 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 оксида с магнием по сравнению не только с LR-Cr, но и с LR-Zr. При одинаковых ионных радиусах Mg и Zr энергия связи циркония 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 данным [178] также могут улучшать электрохимические показатели обогащенных литием оксидов.

Рассмотрим электрохимическое поведение оксидов с допантами, введенными на позиции лития. Зависимости удельной разрядной энергии для оксидов LR-K-тв, LR-Na-тв, LR-Mg-тв в сравнении с недопированным оксидом LR показаны на Рисунке 3.24.

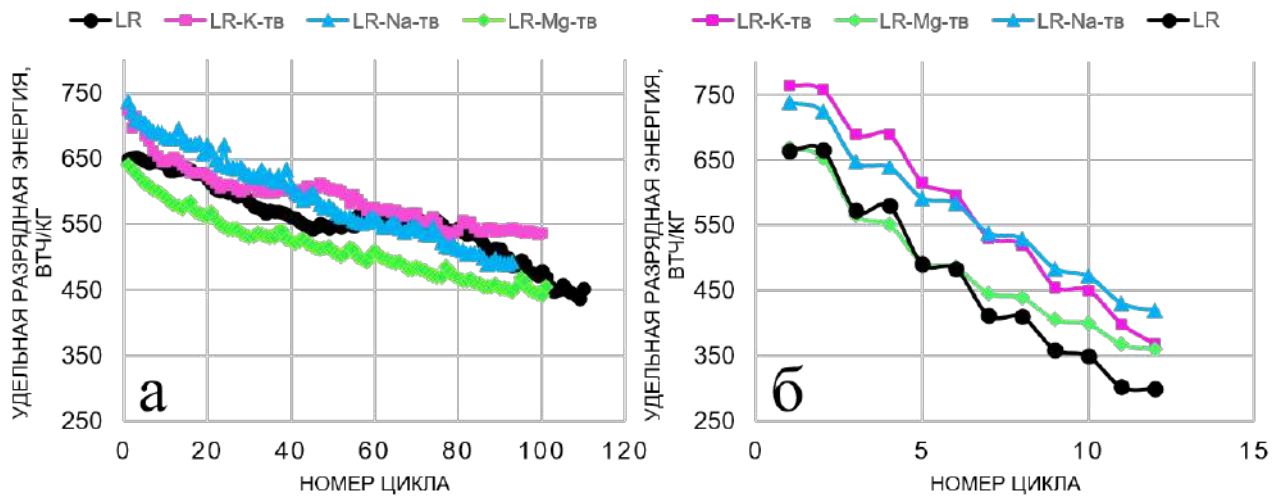


Рисунок 3.24 — Удельная энергия, отдаваемая материалом при разряде, в диапазоне 2.5-4.8 В в зависимости от номера цикла при удельном токе разряда 80 мА/г (а) и от номера цикла при разных удельных токах разряда (80, 160, 240, 320, 400, 480 мА/г (б))

Приведенные данные показывают, что, как и в случае введения ионов с большим радиусом на позиции переходных металлов, введение в слой лития калия и натрия с большими ионными радиусами, чем у лития, значительно улучшает скоростные характеристики катодов на основе LR-K-тв и LR-Na-тв (Рисунок 3.24б). 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 3.24а).

Введение магния на позиции лития (LR-Mg-тв) в отличие от введения на позиции ПМ (LR-Mg) негативно сказалось на величине удельной разрядной энергии и ее сохранении. К 90-ому циклу для образца LR-Mg-тв остаточная разрядная энергия составила 67% (также, как и для недопированного образца), в то время как для образца LR-Mg — 78%. Кроме того, введение магния, ионный радиус которого одинаков с ионным радиусом лития, не улучшает и скоростные характеристики допированного оксида по сравнению с исходным (Рисунок 3.24б). Таким образом, введение магния на позиции лития менее благоприятно, чем на позиции ПМ. Энергия связи с кислородом E_{M-O} для лития меньше, чем E_{M-O} для 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.

Таким образом, среди допированных материалов лучшие результаты, как при высоких токах, так и в ресурсных испытаниях в диапазоне 2.5-4.8 В, показывают образцы допированные калием на позиции лития и магнием на позиции переходных металлов. 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. Различие в поведении допированных на позиции переходных металлов образцов может быть объяснено разной величиной энергии связи допанта с кислородом.

3.3 Влияние фазового состава обогащенных литием оксидов на их структуру и функциональные свойства

Для изучения влияния состава обогащенных литием оксидов на их морфологию, структуру и функциональные электрохимические свойства были выбраны три состава с различным отношением заложенных моноклинной (Li_2MnO_3) и тригональной фаз ($\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$): $0.2 \text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.8 \text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (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), и состав, с которого было начато исследование данных соединений — $0.5 \text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5 \text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (обозначение LRC(LRP)-50/50). В другой нотации эти же составы можно представить в виде формул: $\text{Li}_{1.090}\text{Mn}_{0.424}\text{Ni}_{0.242}\text{Co}_{0.242}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.150}\text{Mn}_{0.482}\text{Ni}_{0.184}\text{Co}_{0.184}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1.200}\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$.

Все оксиды синтезированы методом соосаждения карбонатов с последующей твердофазной реакцией с гидроксидом лития (серия LRC) и методом горения (серия LRP) по подобранным ранее условиям.

Карбонатные прекурсоры для оксидов, полученных первым методом, имели похожую морфологию — шарообразные агломераты со средним размером 10-20 мкм и мелким размером первичных частиц порядка 50-150 нм (Приложение А, Рисунок А.1). Оксиды, полученные при последующей твердофазной реакции с моногидратом гидроксида лития, сохраняли размер агломератов и имели узкое распределение шарообразных агломератов по размерам (Рисунок 3.25, Таблица 10), средний размер первичных частиц составлял 100-500 нм.

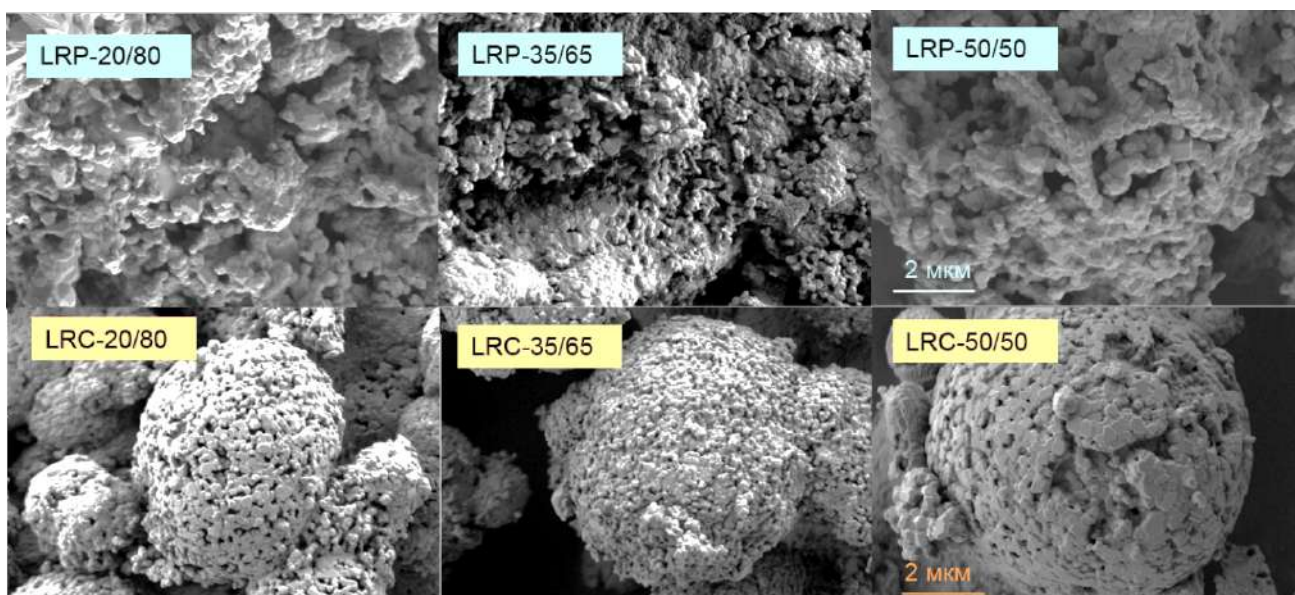


Рисунок 3.25 — Микрофотографии полученных оксидов (сверху метод Печини, снизу соосаждение) разных составов (приведены в одном масштабе)

Таблица 10 — Данные элементного анализа методом ICP-MS и морфология обогащенных литием оксидов разных составов

Образец	Данные ICP-MS анализа, мольная доля				Распределение агломератов по размерам, мкм			Диапазон размеров первичных частиц, нм
	Li	Mn	Ni	Co	D10	D50	D90	
LRP-20/80	1.085	0.438	0.236	0.237	3.6	21.9	39.8	100-500
LRP-35/65	1.106	0.489	0.180	0.180	3.2	9.8	51.3	100-400
LRP-50/50	1.148	0.532	0.137	0.136	3.4	10.5	28.9	100-500
LRC-20/80	1.09	0.423	0.250	0.237	3.6	6.9	12.3	100-300
LRC-35/65	1.138	0.483	0.186	0.193	4.1	7.3	12.4	100-300
LRC-50/50	1.226	0.537	0.131	0.131	2.8	5.7	11.0	100-400

В Таблице 10 также приведены данные химического анализа, определенные концентрации лития и переходных металлов близки к заложенным значениям (Глава 2, Таблица 1).

Дифференциальные кривые распределения агломератов по размерам для всех образцов показаны на Рисунке 3.26. Образцы, полученные модифицированным методом Печини (LRP), отличались меньшей насыпной плотностью по

сравнению с серией LRC, но более крупным размером агломератов неправильной формы. Размер первичных частиц составлял 100-500 нм (Рисунок 3.25, Таблица 10).

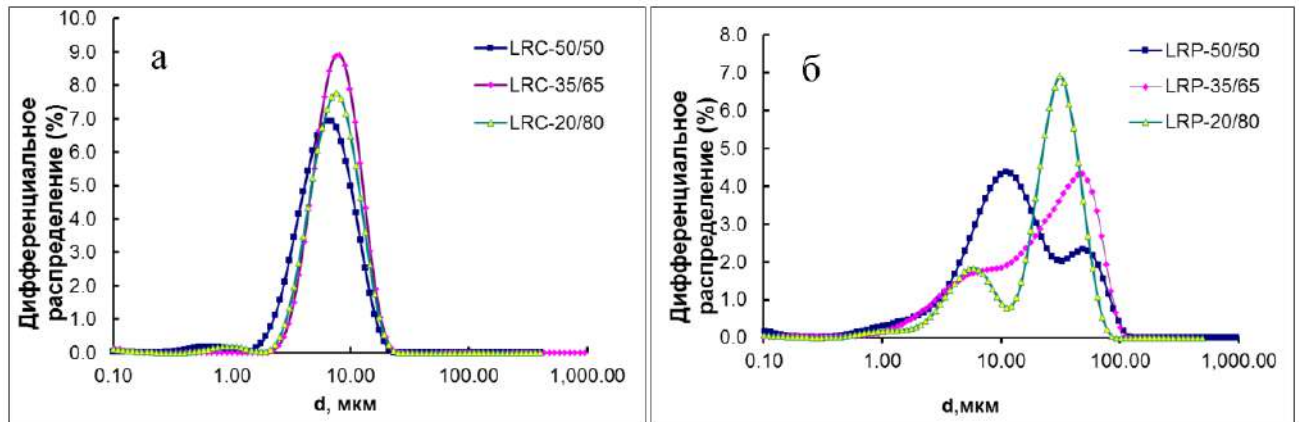


Рисунок 3.26 — Распределение агломератов по размерам для серии образцов LRC (а) и LRP (б)

В случае метода соосаждения получено одномодальное узкое распределение частиц по размерам (Рисунок 3.26а). Образцы серии LRP показывают бимодальное распределение (Рисунок 3.26б), 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 3.27.

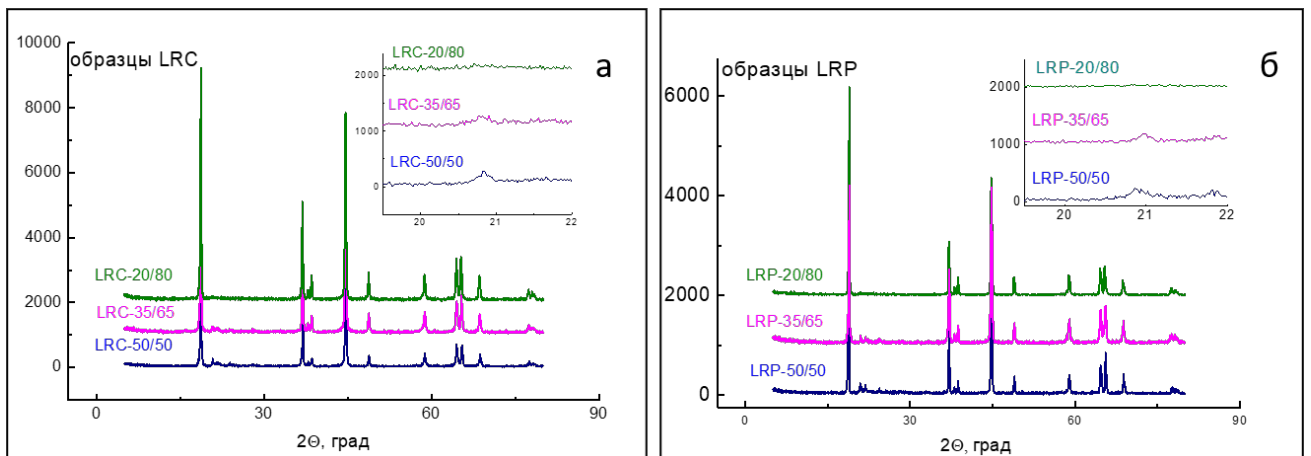


Рисунок 3.27 — Дифрактограммы для оксидов, полученных соосаждением — LRC (а) и методом Печини — LRP (б)

Основные пики отнесены к фазе с тригональной структурой (пр. гр. $R\bar{3}m$). Пики в районе углов $20-30^\circ$ показывают наличие моноклинной фазы (пр. гр.

$C2/m$). Можно видеть снижение интенсивности этих пиков с уменьшением содержания моноклинной фазы. Для образцов, содержащих 20% Li_2MnO_3 , пиков $C2/m$ фазы не наблюдается из-за ее малого количества.

Методом Ритвельда проведено уточнение дифрактограмм образцов, полученных соосаждением, что позволило оценить соотношения фаз в сложных оксидах. Дифрактограммы приведены на Рисунке 3.28.

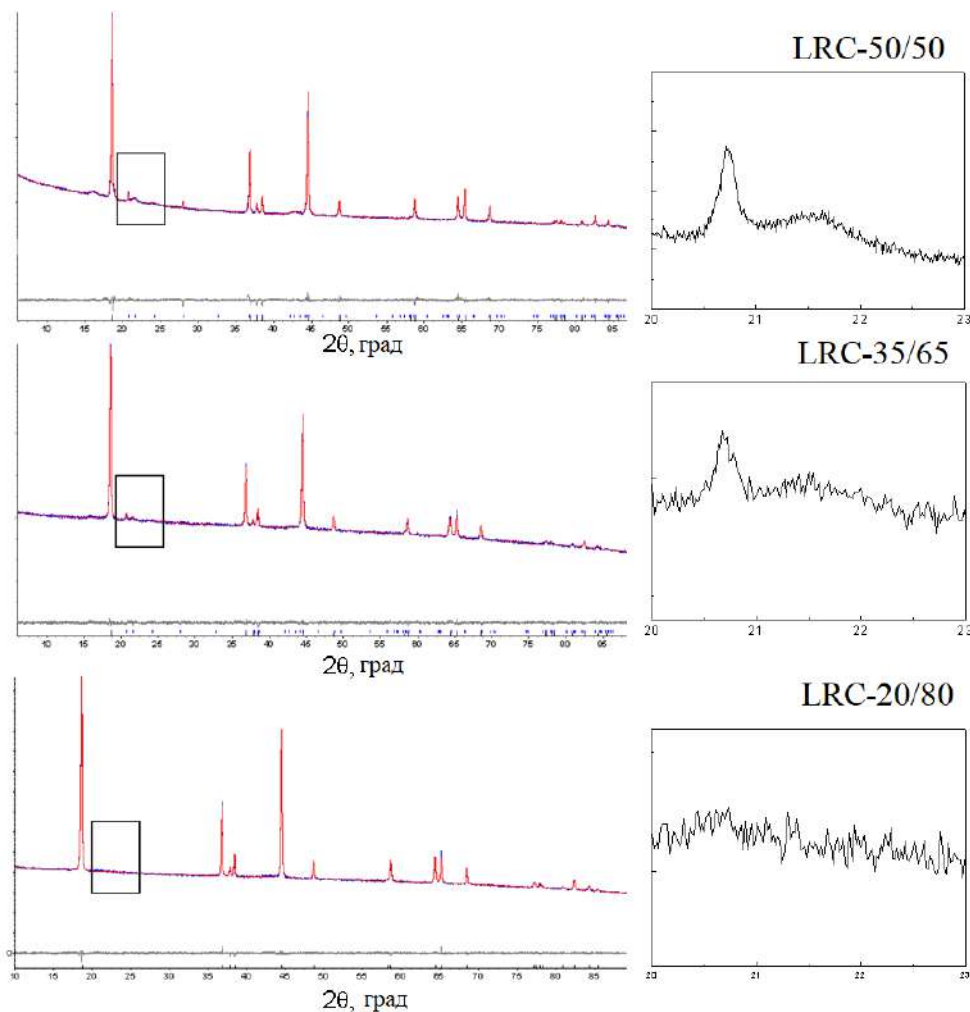


Рисунок 3.28 — Дифрактограммы образцов серии LRC, уточненные методом Ритвельда. Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограммы и их разность (серая линия). Синие штрихи обозначают расчетные положения пиков моноклинной фазы, черные – тригональной. На вставках показаны пики низкой интенсивности, принадлежащие моноклинной фазе

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%. Размер кристаллитов обеих фаз в изученных образцах, оцененный методом

Вильямсона-Холла, составляет 50-70 нм. Размер кристаллитов в образцах ниже размеров первичных частиц (Таблица 11), наблюдаемых методом СЭМ, по-видимому, частицы могут содержать несколько кристаллитов и/или упорядоченную кристаллическую структуру имеет только часть частицы. Из-за сильного пе-

Таблица 11 — Параметры ячеек и размер кристаллитов оксидов серии LRC

Образец	a, Å	c, Å	V, Å ³	Размер ОКР, нм
LRC-50/50	2.85177(3)	14.2371(3)	100.273	56
LRC-35/65	2.85534(5)	14.2531(6)	100.634	63
LRC-20/80	2.85839(3)	14.2453(3)	100.796	78

рекрывания рефлексов моноклинной и тригональной фаз, определены только параметры тригональной фазы, которые также приведены в Таблице 11.

Дифрактограммы карбонатных прекурсоров для образцов серии LRC, параметры элементарных ячеек и размеры ОКР приведены на Рисунке 3.2 и в Приложении А, Рисунки А.2, А.3, и Приложении Б, Таблица 16, соответственно.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определены энергии связей фотоэлектронных линий элементов по спектрам высокого разрешения для образцов серии LRC, данные приведены в Таблице 12.

Таблица 12 — Энергии связи на исходной поверхности оксидов

Образец	Энергии связи, эВ						$\Delta\text{Mn}3s$, эВ/q \pm 0.05 эВ
	C1s	Mn2p ₃	Co2p ₃	Ni2p ₃	O1s		
	Пик 1 \pm 0.1 эВ	\pm 0.3 эВ	Есв \pm 0.2 эВ	Есв \pm 0.2 эВ	Пик 1 \pm 0.2 эВ	Пик 2 \pm 0.2 эВ	
LRC-50/50	284.9	642.0	779.8	854.6	529.1	531.1	4.54 q=+4
LRC-35/65	284.9	642.2	780.1	854.5	529.5	531.1	4.50 q=+4
LRC-20/80	284.9	642.0	779.85	854.2	529.3	531.2	4.45 q=+4

Энергия связи Mn2p₃ для всех образцов находится в диапазоне значений 642.0–642.2 эВ, что типично для иона Mn⁴⁺ в данных соединениях. Среднее значение $\Delta\text{Mn}3s$ в образце LRC-20/80 составило 4.45 эВ, что очень близко к 4.5 эВ — значению, определяющему заряд иона q = +4 по данным [167]. В образцах LRC-35/65 и LRC-50/50 значение энергии связи $\Delta\text{Mn}3s$ равно 4.50. Все значения равны в рамках погрешности, поэтому можно утверждать, что во всех образцах

разных составов марганец имеет заряд +4. Энергия связи $\text{Co}2p3$ для всех образцов находится в диапазоне значений 779.8-779.9 эВ, исключение составляет образец LRC-35/65, для него это значение чуть больше — 780.1 эВ. Все спектры $\text{Co}2p3$ имеют одинаковую форму — достаточно узкий асимметричный пик и сателлит, сдвинутый на +9.7 эВ с интенсивностью 7-9 %, что характеризует Co^{3+} [171; 179]. Спектры $\text{Ni}2p$ для всех образцов подобны по форме — широкий пик и сильный сателлит на +6.5 эВ, однако отмечено различие в значениях $E_{св}$, которые превышают погрешность. В образце LRC-20/80 с минимальным количеством моноклинной фазы $E_{св}(\text{Ni}2p3) = 854.2$ эВ. В образце LRC-50/50 с максимальным содержанием этой фазы $E_{св}(\text{Ni}2p3) = 854.6$ эВ, а в промежуточном составе LRC-35/65 — 854.5 эВ. По полученным значениям, чем больше моноклинной фазы, тем заметнее увеличение $E_{св}$, а значит числа атомов с увеличенной валентностью. Сравнение мультиплетов для $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и NiOOH [171] показало, что центр тяжести пика при переходе от степени окисления никеля 2+ к 3+ смещается в область более высоких энергий (на 0.9 эВ). Такая аналогия означает, что, вероятно, валентность никеля в образцах разных составов немного возрастает с увеличением моноклинной фазы.

По результатам магнитных измерений получены отрицательные значения температуры Кюри-Вейсса (θ) (Таблица 13), что указывает на доминирующее антиферромагнитное взаимодействие в соединениях. Экспериментальные значения магнитных моментов ($\mu_{\text{эксп}}$) хорошо согласуются с теоретическими ($\mu_{\text{теор}}$), рассчитанными в предположении существования ионов Ni^{2+} , Mn^{4+} и Co^{3+} . Наибольшее отклонение от теоретического значения наблюдается для ок-

Таблица 13 — Магнитные характеристики образцов серии LRC

Образец	C (СТСМ*К/моль)	θ , К	$\mu_{\text{эксп}}$ ($\mu\text{В}$)	$\mu_{\text{теор}}$ ($\mu\text{В}$)	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

сида с большим содержанием моноклинной фазы LRC-50/50. В совокупности с данными ПЭМ о присутствии Ni в этой фазе, это может свидетельствовать о наличии в оксиде Ni^{3+} , что подтверждает данные РФЭС.

Магнитное поведение образцов показано на Рисунке 3.29.

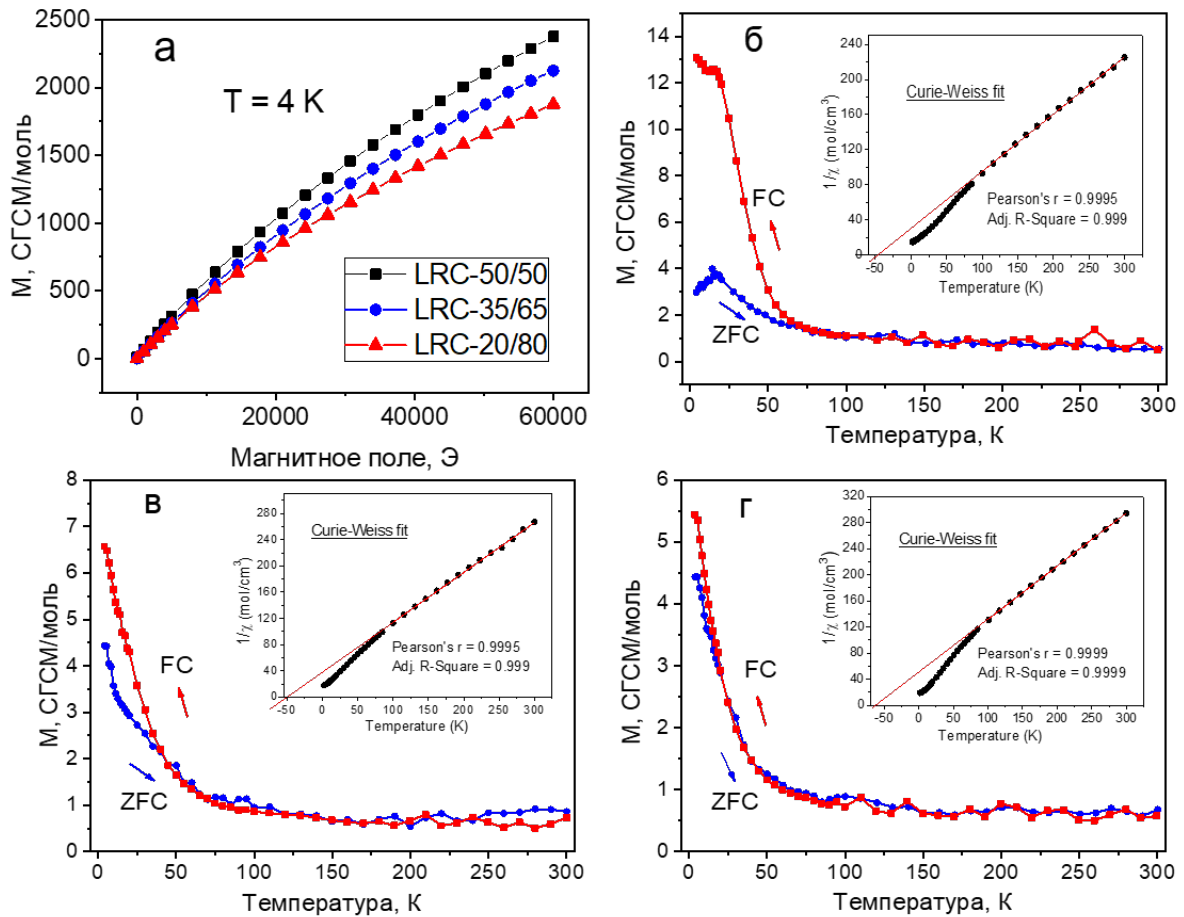


Рисунок 3.29 — Полевая зависимость намагниченности образцов (а) и температурная зависимость намагниченности (при $H = 100$ Э) для образцов LRC-50/50, LRC-35/65 и LRC-20/80 (б-г), соответственно. На вставках показана аппроксимация уравнения Кюри-Вейсса для зависимости $1/\lambda$ от температуры, где λ — магнитная восприимчивость

Кривые FC и ZFC расходятся в точке Нееля (T_N), соответствующей переходу от парамагнитного к антиферромагнитному упорядочению в решетке. Наблюдаемое упорядочение с большой вероятностью должно быть приписано присутствию моноклинной фазы, поскольку тригональная фаза характеризуется случайным распределением металлов по позициям в слоях переходных металлов [180]. Действительно, это расхождение тем больше, чем больше содержание C2/m фазы в оксиде (Рисунок 3.29).

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. Магнитный переход не ожидается в случае слоистых стехиометрических

соединений LiMO_2 с пространственной группой $R\bar{3}m$, где ионы лития занимают только места лития, а ионы переходных металлов занимают места ПМ [180]. Температура T_N для Li_2MnO_3 равна 50 К [181]. Если рассматривать моноклинную фазу как единственную причину этого перехода, температура перехода должна быть одинаковой для всех образцов. Однако в нашем случае близкое значение было получено только для LRC-35/65. Значения T_N могут отличаться от T_N Li_2MnO_3 из-за некоторых структурных дефектов (вакансий) или присутствия ионов марганца или никеля в литиевом слое.

Результаты просвечивающей микроскопии с анализом локальной электронной дифракции приведены на Рисунке 3.30: темнопольный снимок (3.30а) от кристаллита в образце LRC-35/65, снятый от группы сверхструктурных рефлексов для моноклинной фазы Li_2MnO_3 , и электронограмма от этого кристаллита (Рисунок 3.30б).

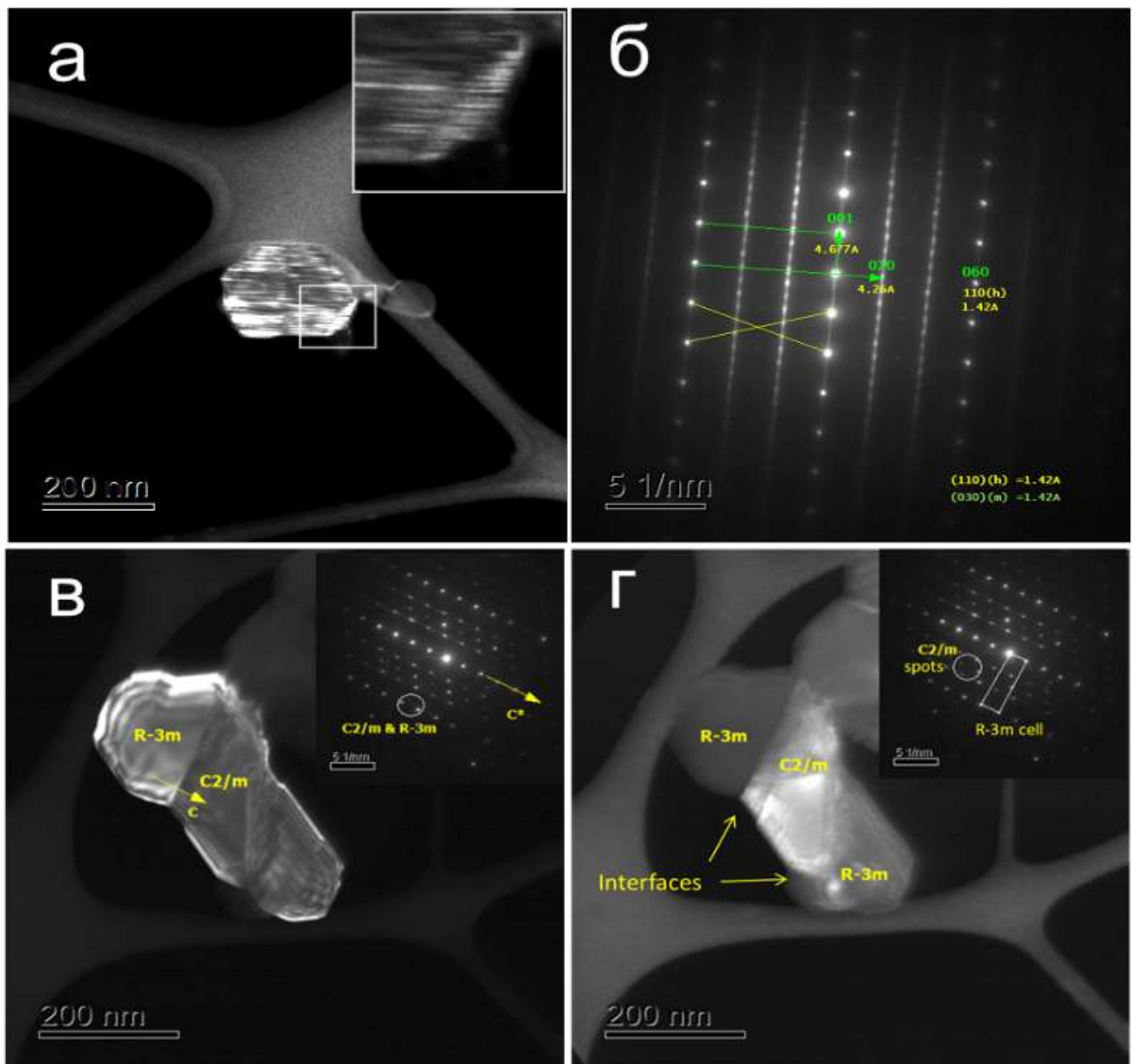


Рисунок 3.30 — Темнопольные снимки от кристаллитов в образцах LRC-35/65 (а) и LRC-50/50 (в, г) снятые в сверхструктурных рефлексах моноклинной фазы Li_2MnO_3 (а) и локальные ЭГ от этих кристаллитов, приведены на Рисунке (б) и на вставках к Рисункам в, г.

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

Расшифровка составной ЭГ для образца LRC-35/65 (Рисунок 3.31) показала, что кристаллит состоит из трех типов поворотных двойников структуры Li_2MnO_3 , разделенных темными ультратонкими полосами (доменами) LiMO_2

фазы. Наблюдаемые структуры срастания порождают высокую плотность границ раздела доменов типа (0001), что должно способствовать диффузии ионов лития в кристаллах этого образца.

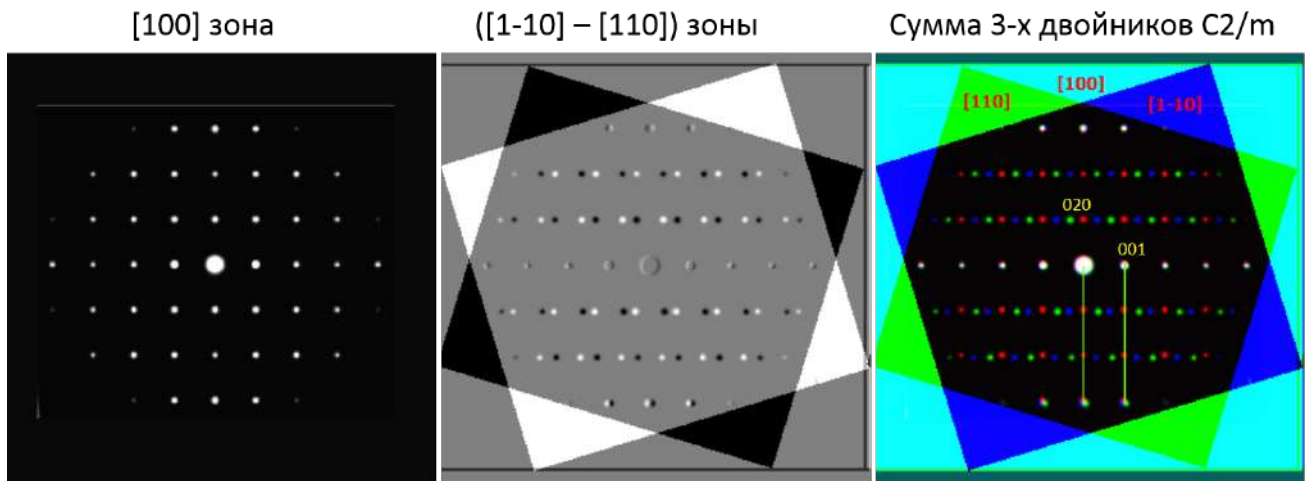


Рисунок 3.31 — Расшифровка составной электронограммы в образце LRC-35/65

На этом же рисунке представлены снимки образца LRC-50/50. При внешней схожести картин микродифракции (Рисунок 3.30б и Рисунок 3.30в — вставка) от зоны [100] в образцах LRC-50/50 и LRC-35/65, их темнопольные снимки (Рисунки 3.30а, 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 LR20/80 также наблюдали срастание крупных блоков кристаллитов двух фаз, на Рисунке 3.32 приведены темнопольные снимки микроструктуры кристаллитов в этом образце.

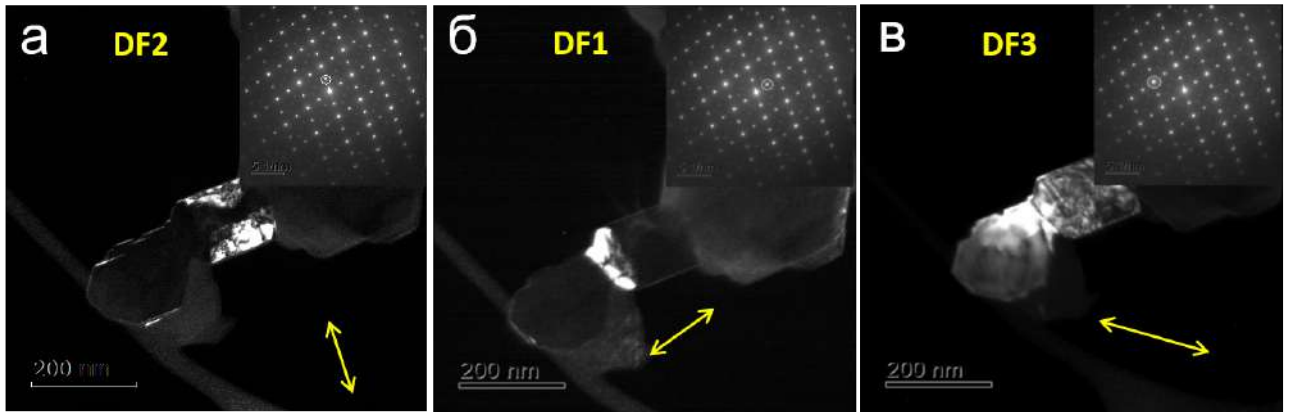


Рисунок 3.32 — Темнопольные ПЭМ снимки образца LRC-20/80: подсвечен только $R\bar{3}m$ (LiMeO_2) кристаллит с ориентацией $[11-20]$ (DF2) (а), подсвечен только $R\bar{3}m$ (LiMeO_2) кристаллит с ориентацией $[-1-120]$ (DF1) (б), подсвечено все зерно, состоящее из двух кристаллитов $R\bar{3}m$ (LiMeO_2) и моноклинной фазы (Li_2MnO_3) с ориентацией $[-10-1]$ $C2/m$ (DF3) (в)

Все снимки сняты вдоль общей зоны $[-10-1]$ $C2/m$ фазы, пригодной для эпитаксиального срастания с кристаллитами $R\bar{3}m$ фазы. Темнопольные снимки наглядно показывают положение и ориентацию отдельных кристаллитов (слева направо) для $R\bar{3}m$ фазы LiMeO_2 и для $C2/m$ моноклинной фазы Li_2MnO_3 . Для этого образца (Рисунок 3.32) также характерно срастание крупноблочных $C2/m$ и $R\bar{3}m$ кристаллитов с низкой плотностью границ раздела. Большой разворот осей C для всех 3 кристаллитов данной структуры срастания под разными углами (как показано ниже на Рисунке 3.33) фактически исключает сквозную миграцию ионов лития по плоскостям типа (0001) сквозь данный кристалл. Такое движение лития в одном кристаллите тормозится неправильной ориентацией другого кристаллита, что автоматически понижает общую подвижность ионов лития в образце.

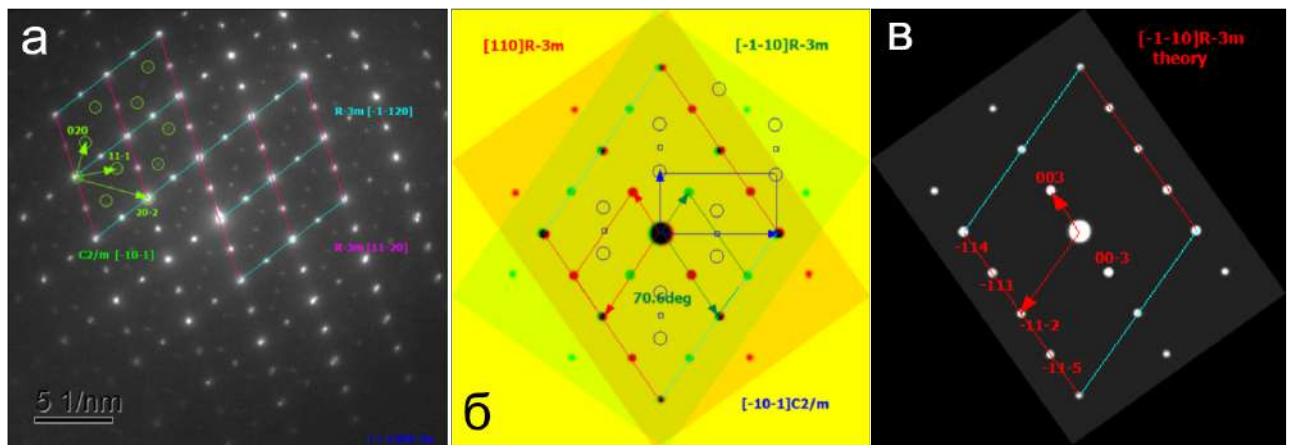


Рисунок 3.33 — Составная SAED микродифракция (оригинал слева) от микрокристаллитов, показанных на предыдущем Рисунок 3.32 в образце LRC-20/80

Анализ составной сложной SAED микродифракции от микрокристаллитов с предыдущего снимка (Рисунок 3.32) приведен на Рисунок 3.33. В данном случае микроструктура срастания фаз $C2/m$ и $R\bar{3}m$ наблюдается как суперпозиция от трех кристаллитов с ориентацией $[-10-1]$ для $C2/m$ и $[11-20], [-1-120]$ для $R\bar{3}m$, отмеченных суперпозицией отдельных дифракционных картин разных цветов (Рисунок 3.33б). Для ясности построения общей картины отдельно показана также микродифракция только от $[-1-120]$ $R\bar{3}m$ кристаллита (Рисунок 3.33в). Важно отметить, что локальные оси C и транспортные плоскости (0001) для ионов лития для всех трех кристаллитов сильно развернуты в разные стороны. Так для $R\bar{3}m$ фазы ось C совпадает с направлением (003) рефлекса. На практике это должно сильно затруднять, если не блокировать, сквозной транспорт ионов лития сквозь подобные микроструктуры.

Результаты локального EDX анализа для образцов LRC-50/50, LRC-35/65 и LRC-20/80 приведены в Таблице 14, области анализа отмечены точками на кристаллитах образцов, приведенных на Рисунок 3.34.

Таблица 14 — Результаты локального EDX анализа по данным просвечивающей микроскопии (см. Рисунок 3.34)

Образец	Область анализа	Мольные доли металлов		
		Mn/ \sum Me	Co/ \sum Me	Ni/ \sum Me
LRC-50/50	1	0.605	0.159	0.236
	2	0.560	0.175	0.265
	3	0.437	0.200	0.363
	4	0.527	0.190	0.283
	5	0.426	0.187	0.387
	6	0.415	0.182	0.403
	7	0.459	0.184	0.326
LRC-35/65	1	0.541	0.198	0.261
	2	0.542	0.225	0.233
	3	0.499	0.222	0.278
	4	0.555	0.228	0.218
	5	0.560	0.209	0.232
	6	0.551	0.218	0.231
	7	0.524	0.254	0.222
	8	0.536	0.244	0.22
	9	0.572	0.221	0.207
	10	0.528	0.225	0.248
	11	0.542	0.23	0.228
	12	0.547	0.224	0.228
	14	0.562	0.216	0.222
	15	0.517	0.22	0.263
	16	0.532	0.222	0.246
	17	0.584	0.228	0.189
	LRC-20/80	1	0.443	0.282
2		0.480	0.264	0.256
3		0.484	0.249	0.267
4		0.455	0.280	0.266
5		0.433	0.279	0.288
6		0.439	0.274	0.286
7		0.420	0.285	0.295

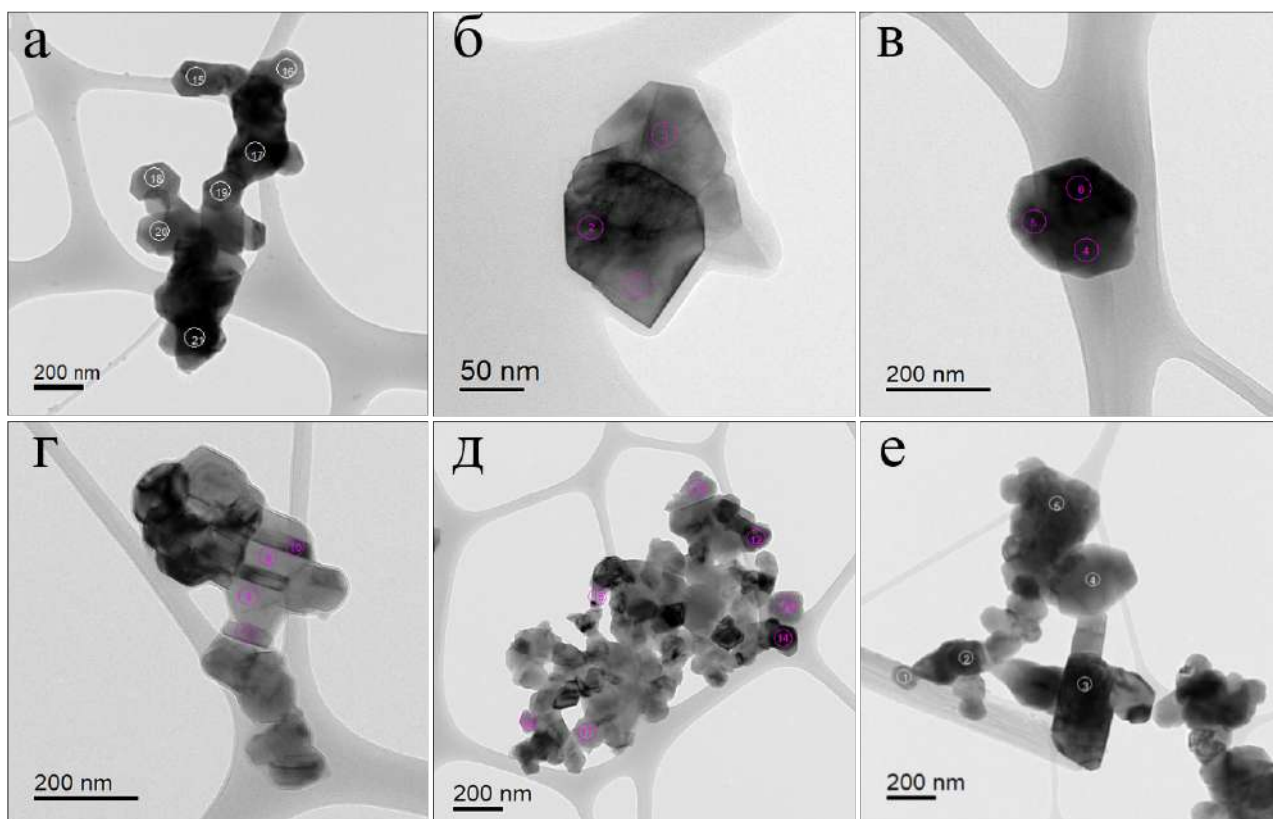


Рисунок 3.34 — Кристаллиты образцов LRC-50/50 (а) LRC-35/65 (б-д) и LRC-20/80 (е) с отмеченными областями анализа EDX

Для образца LRC-35/65 заложенные мольные доли металлов Mn, Ni, Co равны соответственно 0.567, 0.217, 0.217, а для образца LRC-20/80 — 0.467, 0.267, 0.267. Можно видеть, что результаты EDX анализа показывают значения близкие к заложенным для этих двух составов. Некоторое отличие наблюдается для состава LRC-50/50, заложенные соотношения для него — 0.667, 0.167, 0.167, соответственно. Концентрации металлов по данным EDX в этом образце имеют несколько больший разброс значений по сравнению с двумя другими составами. Очевидно, что определение состава с помощью локального ПЭМ микроанализа не может дать полной картины, вместе с тем его результаты однозначно показывают, что зерна разных фаз имеют смешанный состав металла, близкий к заложенным соотношениям.

Как уже было отмечено выше, для всех образцов проводили формировочные циклы. Первые два цикла, проведенные в диапазоне напряжений 2.5-4.2 В показывают емкость, полученную только от электрохимического циклирования тригональной фазы, поскольку для активации моноклинной нужно приложить напряжение больше 4.5 В. Первые производные емкости по напряжению (dQ/dV) на разряде для второго формировочного цикла оксидов разных

составов, положение пиков которых можно соотнести с окислительно-восстановительным потенциалом ПМ в системе, приведены на Рисунке 3.35.

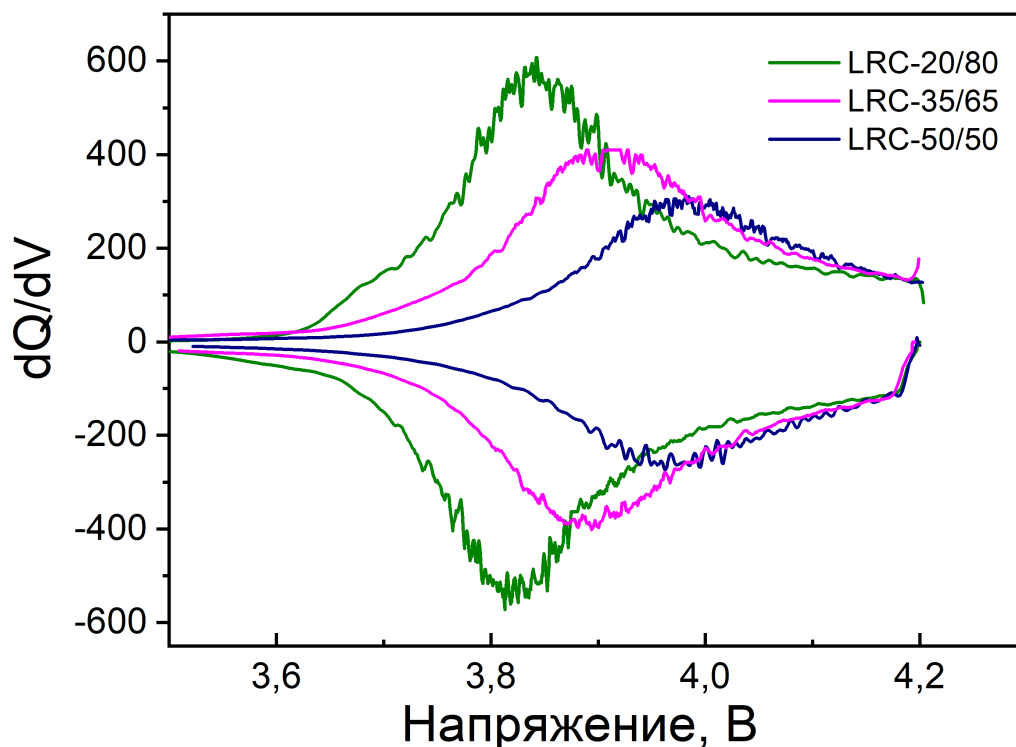


Рисунок 3.35 — dQ/dV кривые для образцов LR-50/50, LR-35/65, LR20/80 при формировочном циклировании в интервале напряжений 2.5-4.2 В (ток разряда 15-20 мА/г)

Отметим, что все кривые имеют один редокс-пик, по-видимому, отвечающий за обратимое окисление-восстановление никеля и кобальта в тригональной фазе сложного оксида. Однако поскольку положение пика отличается для разных составов полученных оксидов, можно предположить, что заложенный состав тригональной фазы ($\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) не сохраняется и меняется от состава к составу за счет миграции ионов ПМ между моноклинной и тригональной фазами, что согласуется с данными EDX анализа, полученного по результатам ПЭМ, а также с данными РФЭС.

Для всех образцов проведено гальваностатическое циклирование в трех диапазонах напряжений, как описано в Главе 2. Результаты циклирования в широком диапазоне напряжений 2.5-4.8 В для образцов, полученных разными методами, приведены на Рисунке 3.36 в виде зависимости удельной разрядной энергии катодного материала от номера цикла.

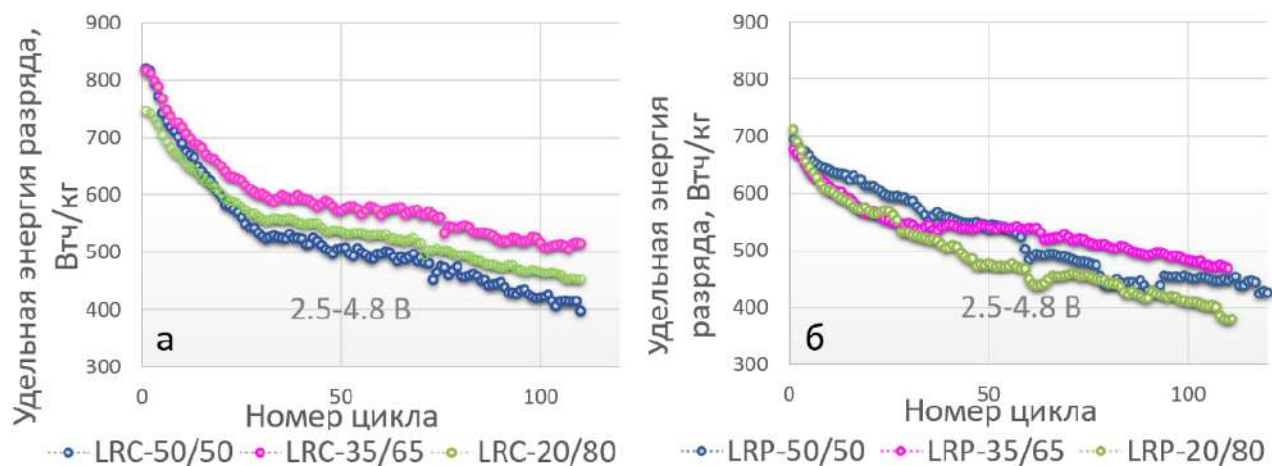


Рисунок 3.36 — Изменение разрядной энергии оксидов, полученных разными методами, при циклическом заряде/разряде током 80 мА/г в интервале напряжений 2.5-4.8 В

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. Его остаточная энергия составляет $\approx 75\%$ относительно первоначальной к 110-му циклу заряда/разряда для образца LRC-35/65 и $\approx 70\%$ для образца LRP-35/65. Образцы, содержащие 50% Li_2MnO_3 , циклируются примерно одинаково при обоих методах синтеза и их остаточная энергия составляет $\approx 65\%$ к 110-ому циклу для образца LRP-50/50 и 66% к 110-ому циклу для образца 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, полученного методом Печини, снижение разрядной энергии больше, чем для LRC-20/80, полученного соосаждением; эти величины составляют, соответственно 47 и 28 % за 110 циклов (Рисунок 3.36).

Результаты циклирования катодных материалов при разных токах разряда в том же диапазоне напряжений 2.5-4.8 В приведены на Рисунке 3.37.

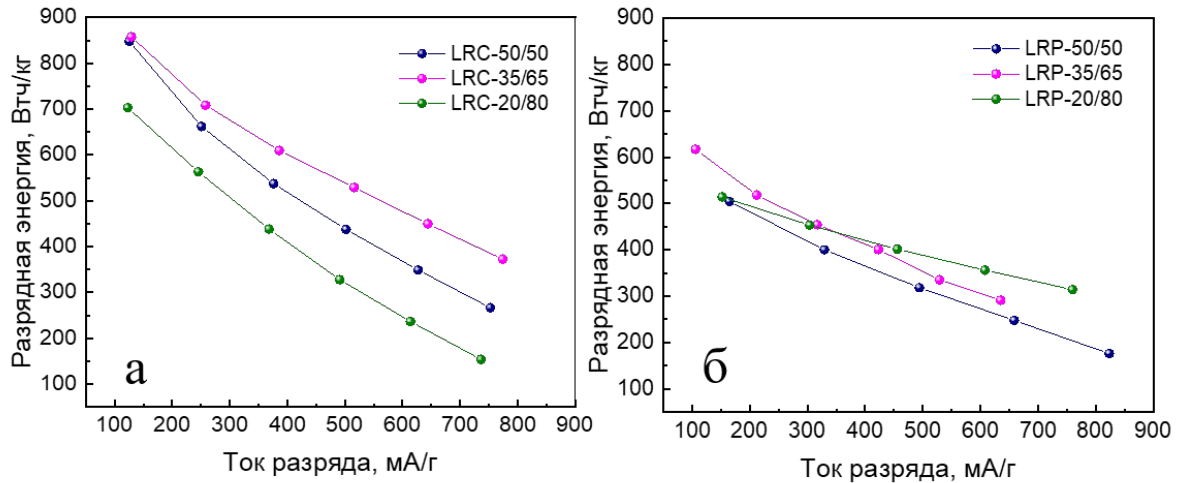


Рисунок 3.37 — Изменение разрядной энергии во время циклирования при разных токах разряда (интервал напряжения 2.5-4.8 В) для образцов LRC (а) и для образцов LRP (б)

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.

На Рисунке 3.38 приведены зависимости удельной энергии от номера цикла для образцов, полученных методом соосаждения, в двух других диапазонах напряжений (2.5-4.3 В и 3.0-4.8 В).

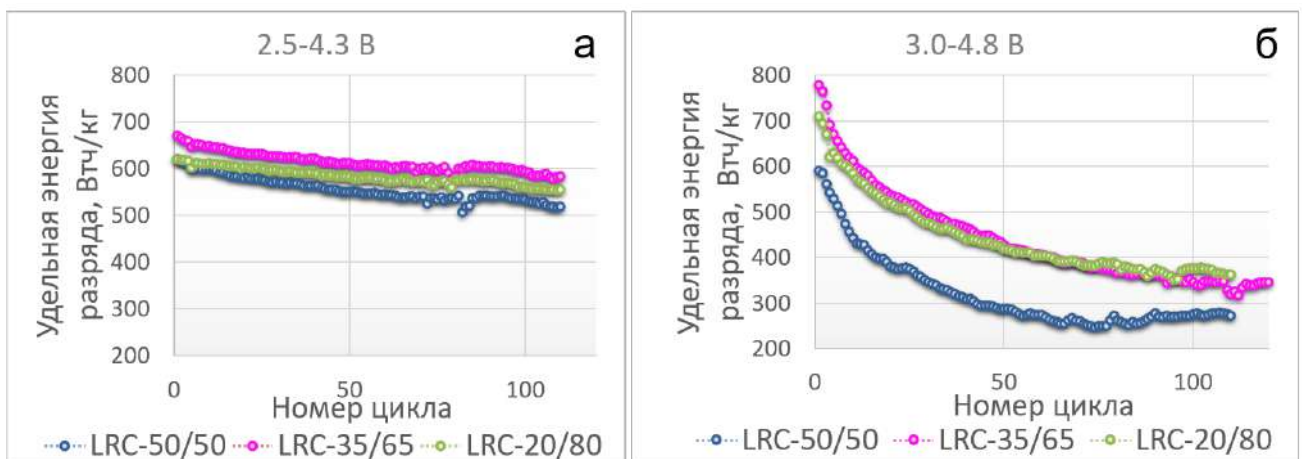


Рисунок 3.38 — Изменение разрядной энергии образцов при циклическом заряде/разряде током 80 мА/г в интервалах напряжений 2.5-4.3 В (а) и 3.0-4.8 В (б)

Отметим, что тенденция худшей циклируемости образцов в диапазоне 3.0-4.8 В сохраняется. Возможные причины этого подробно обсуждены в разделе 3.1, в котором этот феномен объясняется кинетическими факторами.

Образец, содержащий 35% Li_2MnO_3 , имеет лучший циклический ресурс и в этих трех диапазонах напряжений. 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 разных фаз, что может приводить к лучшей диффузии ионов лития в этом составе. Этому, возможно, способствует 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^+}) для процессов деинтеркаляции и интеркаляции (Таблица 15), рассчитанные из ЦВА кривых (Рисунок 3.39) при разных скоростях развертки с использованием уравнения Рэндэлса-Шевчика.

Таблица 15 — 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	$7.42 \cdot 10^{-11}$	$2.18 \cdot 10^{-11}$

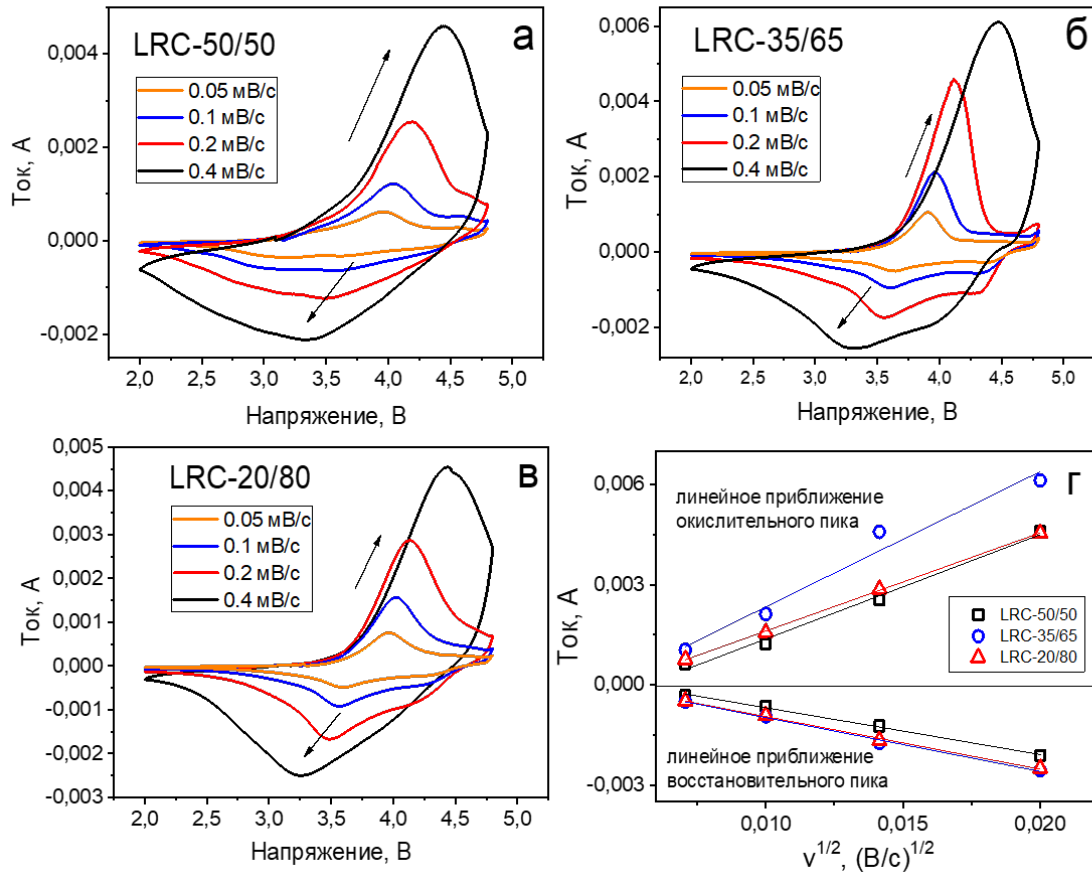


Рисунок 3.39 — ЦВА кривые для образцов LRC-50/50 (а) и LRC-35/65 (б), LRC-35/65 (в) и линейное приближение для окислительных и восстановительных пиков (г)

Коэффициенты диффузии ионов лития (D_{Li^+}) были оценены также методом гальваностатического прерывистого титрования, результаты которого приведены на Рисунке 3.40. На этом же рисунке (правый столбец) показаны изменения поляризационного сопротивлений в ходе циклирования. Изменение омического сопротивления приведено в Приложении А, Рисунок А.13).

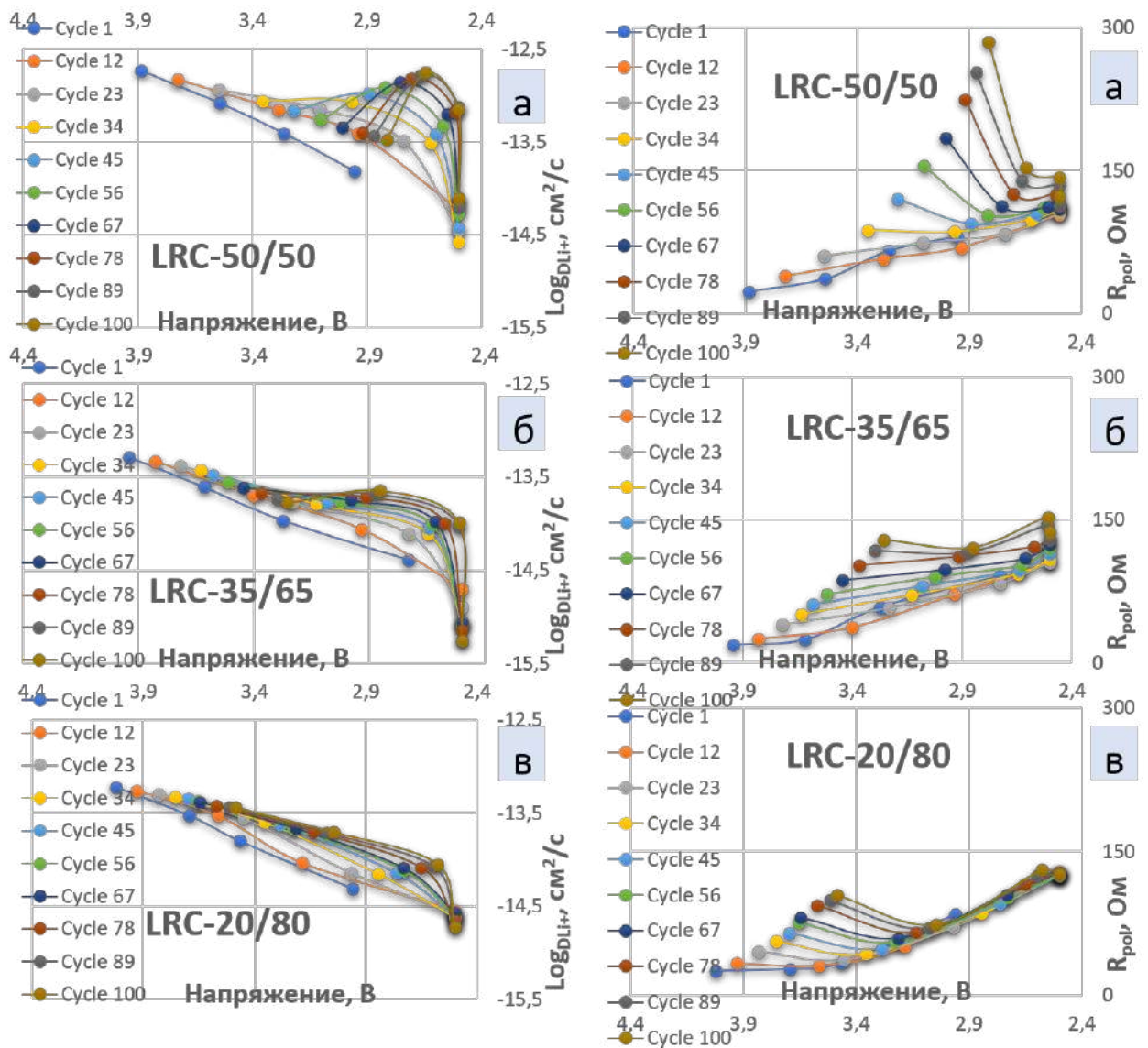


Рисунок 3.40 — Зависимости коэффициентов диффузии ионов лития от напряжения на разряде для образцов серии LRC — левый столбец; зависимости поляризационных сопротивлений от напряжения разряда образцов серии LRC — правый столбец (удельный ток разряда 80 мА/г)

Для образца с большим содержанием фазы Li_2MnO_3 в ходе разряда D_{Li^+} заметно растет. Для LRC-35/65 и LRC-20/80 рост D_{Li^+} в процессе разряда не столь значителен. Все значения коэффициентов диффузии по данным ГИТТ имеют величины $\approx E-13 \text{ cm}^2/\text{s}$, что на 2 порядка меньше, чем величины полученные из данных ЦВА. По литературным данным [182] такое расхождение приемлемо с учетом допущений обоих методов расчета. Для образца LRC-50/50 характерны большие значения поляризационного сопротивления при интеркаляции лития (Рисунок 3.40, правый столбец). Это говорит о том, что кинетические затруднения для внедрения лития в материал такого состава

больше, чем для образцов других составов. 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. Одновременно с ростом коэффициента диффузии внутри цикла и особенно с увеличением числа циклов увеличивается также омическое и поляризационное сопротивление для этого образца LRC-50/50. Сопротивления растут с ростом числа циклов и для других составов, однако значительно меньше. Изменение сопротивления внутри одного цикла меньше всего для состава LRC-35/65, что может говорить о большей структурной устойчивости этого оксида по сравнению с другими составами.

После прохождения 100 циклов заряда-разряда в режиме гальваностатического циклирования в диапазоне напряжений 2.5-4.8 В (при токе 80 мА/г) образцы были также проанализированы методом просвечивающей микроскопии в комплексе с расшифровкой локальной электронной дифракции.

Во всех образцах также, как и в образцах до прохождения испытаний в качестве катода, наблюдаются структуры срастания двух фаз: тригональной и моноклинной. Микродифракция от составной частицы, сросшейся из двух родственных фаз LiMO_2 и Li_2MO_3 по плоскостям (001), наблюдаемая вдоль общей [001] оси для обеих фаз, приведена на Рисунке 3.41 для оксида LRC-50/50.

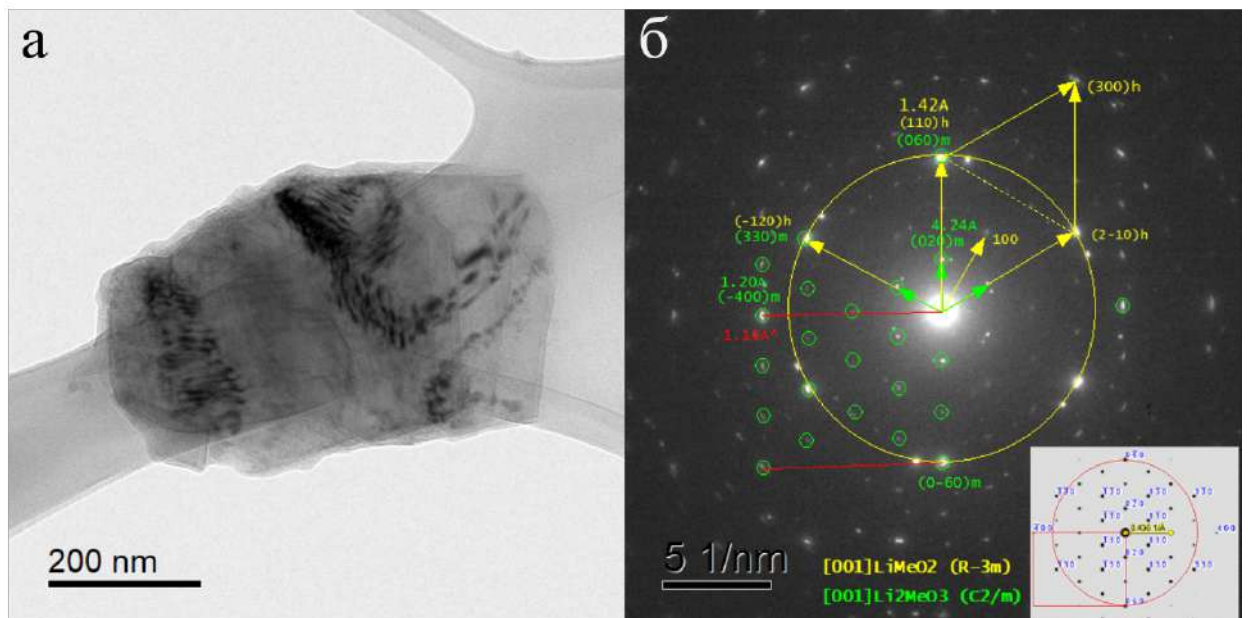


Рисунок 3.41 — Темнопольный снимок (а) и его микродифракция от составной частицы, сросшейся из двух родственных фаз LiMO_2 и Li_2MO_3 по плоскостям (001), наблюдаемая вдоль общей [001] оси для обеих фаз (б)

На вставке микродифракции для сравнения дана расчетная электронограмма зоны $[001]$ Li_2MO_3 ($C2/m$ фазы). Снимок общей $[001]$ дифракции наглядно раскрывает эпитаксиальную связь по плоскостям (001) при трехкратном росте b -параметра моноклинной фазы вдоль редко наблюдаемой общей (уникальной) зоны $[001]$ для кристаллических фаз LiMO_2 (желтым цветом) и Li_2MO_3 (зеленым цветом). Отметим, что наличие эпитаксиальной связи приводит к анизотропному растяжению решетки моноклинной фазы вдоль оси a . С учетом деформации 3.4 % решетка моноклинной фазы меняет симметрию в сторону $R\bar{3}m$ с новым параметром 4.96 Å в отличие от известного 4.93 Å ($C2/m$). Таким образом, часть фазы Li_2MO_3 ($C2/m$) внутри структуры срастания переходит в структурно напряженную фазу Li_2MO_3 ($R\bar{3}m$ типа) с параметром $a = 4.96$ Å, что может служить косвенным подтверждением предположения о дальнейшем формировании шпинельной фазы на ее основе.

Помимо структур срастания двух фаз, во всех образцах после циклирования наблюдается образование шпинельной фазы с пр. гр. $Fd\bar{3}m$ (Рисунок 3.42). На Рисунке 3.42а видна типовая $[110]$ зона от кубического кристалла, у которого рефлексы типа (220) (зеленые круги) практически погашены, что характерно для структуры обыкновенной шпинели.

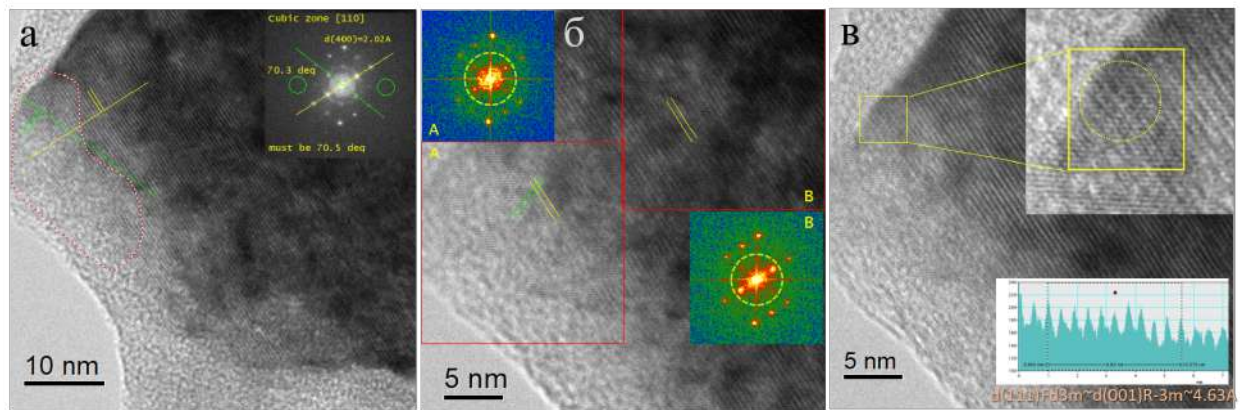


Рисунок 3.42 — HRTEM снимки образования шпинельной фазы на краю кристаллов в образце LRC-35/65

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 3.42б снимок HRTEM от соседней смежной области. Здесь хорошо виден процесс формирования шпинели на краю кристалла. Оптические дифракции, показанные на этом рисунке, сняты на краю кристалла (А) и в глубине

кристалла (В). Отметим, что центральная часть дифракции В ассиметрична, что характерно как для тригональной, так и для моноклинной фазы. Вместе с тем, центральная часть дифракции А на краю кристалла выглядит более симметричной, 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 HREM снимка (Рисунок 3.42в) показывает образование кубической фазы шпинели с ориентацией зоны $[110]$ и параметром решетки $a = 8.14(4) \text{ \AA}$. Отметим, что для области шпинели $d(111) \text{Fd}\bar{3}m = d(001) \text{R}\bar{3}m = \approx 4.63 \text{ \AA}$. Измеренное межплоскостное расстояние $d(111)_{\text{sub}} = 4.63(6) \text{ \AA}$.

Подтверждение формирования шпинельной фазы в образце LRC-20/80 приведено на Рисунке 3.43.

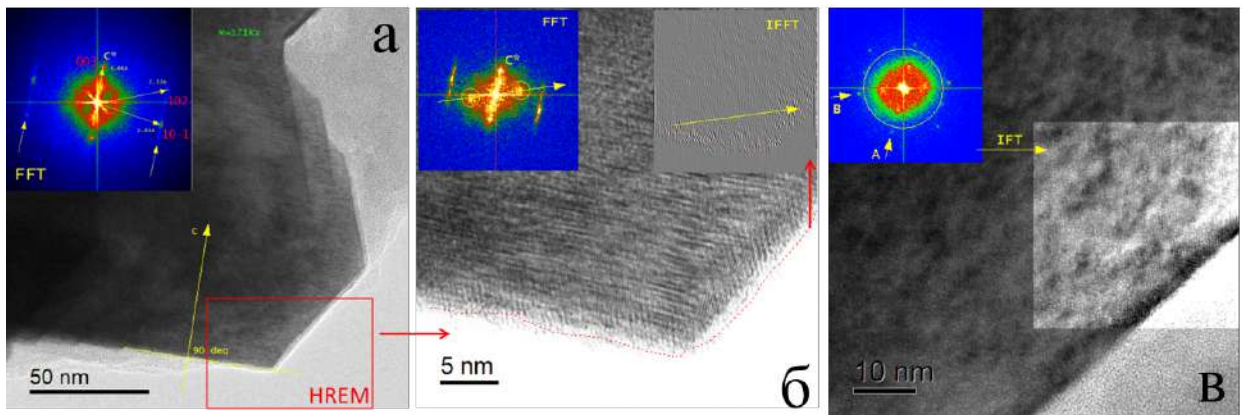


Рисунок 3.43 — Темнопольные снимки (а, в) и их микродифракции от структуры срастания двух родственных фаз LiMO_2 и Li_2MO_3 по плоскостям (001) , наблюдаемые вдоль общей $[001]$ оси для обеих фаз в катодном материале LRC-20/80 (б)

Слева приведен снимок зоны $[0-10]$ кристаллита LiMO_2 с симметрией $\text{R}\bar{3}m$ с параметрами: $a = 2.866$, $c = 14.179 \text{ \AA}$. HREM изображение с левого снимка, показанное на Рисунке 3.43б, снятое при максимально возможном увеличении ($M = 830 \text{ Kx}$) указывает на частичную модификацию структуры по всему краю кристалла, как показано на правой вставке с помощью спектрального анализа Фурье (прямое и обратное преобразование (FFT/IFFT)). На FFT-вставке появляется новая пара рефлексов (обведены кружками) типа $d(111) \approx 4.6-4.7 \text{ \AA}$, ожидаемых для структуры шпинели ($\text{Fd}\bar{3}m$) и отсутствующих на левом ($\text{R}\bar{3}m$) снимке. Обратный Фурье-образ (IFFT) в данных рефлексах четко доказывает

частичную модификацию всей кромки края кристалла в пользу формирования квазишпинельной структуры с ожидаемым параметром $a \approx 8.10-8.20 \text{ \AA}$.

HRTEM снимок соседней области края кристалла при чуть меньшем увеличении $K = 430 \text{ Kx}$ показан на Рисунке 3.43в. После Фурье-фильтрации снимка контраст как основных, так и дополнительных плоскостей типа $d(111)_{\text{cub}} \approx 4.6-4.7 \text{ \AA}$ структуры шпинели на самом краю кристалла, сформированных под воздействием 110 циклов заряда-разряда, становится более очевидным (IFT вставка).

Формирование шпинельной фазы под воздействием циклирования катода прогрессирует с края кристалла, где миграция ионов лития, а следовательно и последующая миграция ионов ПМ наиболее интенсивна, свидетельствует в пользу механизма деградации катодного материала путем миграции ионов ПМ в слои лития [183]. Шпинельная фаза на краях кристаллов обнаружена во всех трех составах.

Для сформировавшегося зерна шпинельной фазы в образце LRC-35/65, локальная электронная дифракция которого приведена на Рисунке 3.44б, снят элементный EDX анализ.

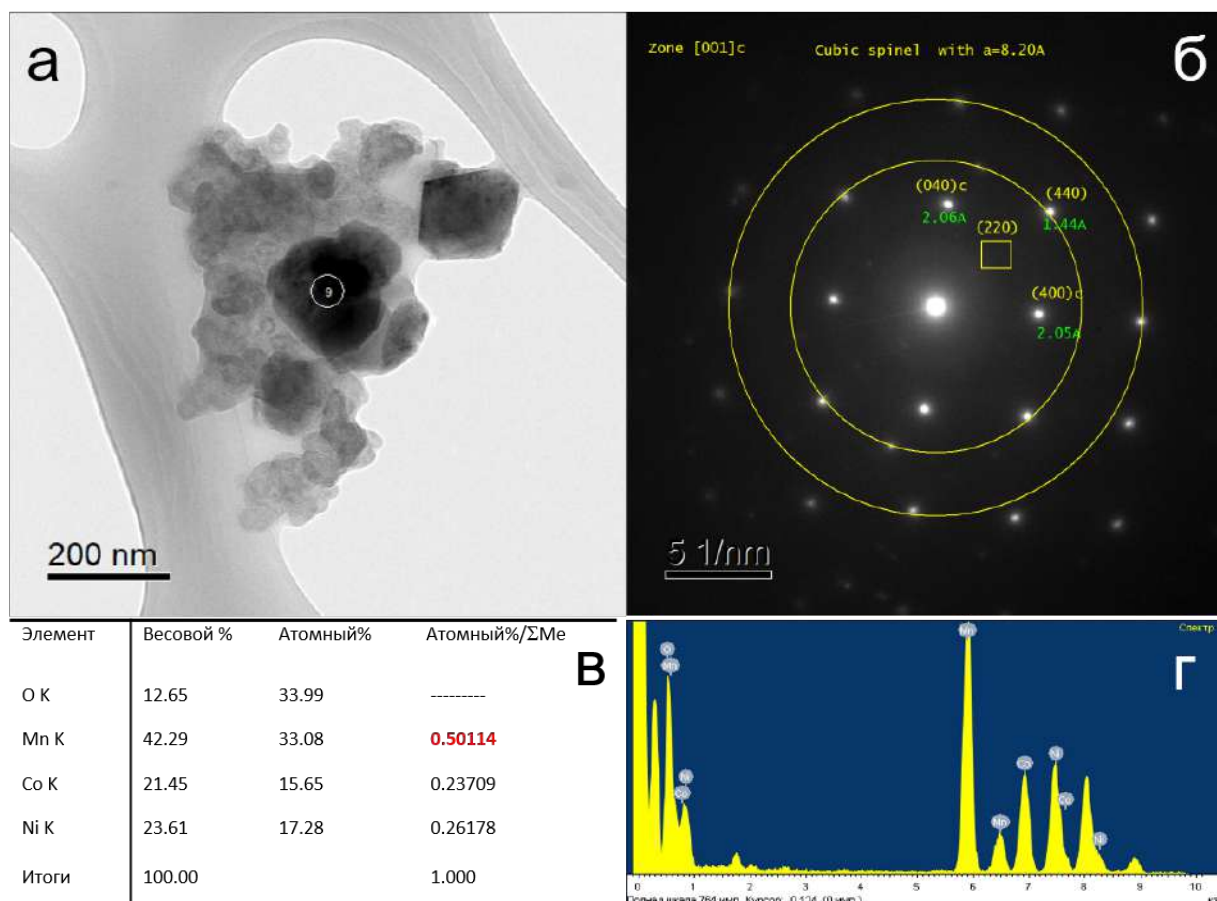


Рисунок 3.44 — Темнопольный снимок шпинельной фазы в образце LRC-35/65 с отмеченной областью EDX анализа (а), расшифровка его локальной электронной дифракции (б), соотношения элементов по результатам EDX анализа (в) и спектр EDX анализа (г)

По результатам этого анализа шпинельная фаза также имеет в составе три переходных металла: марганец, никель и кобальт в соответствующих мольных соотношениях, приведенных на Рисунке 3.44в.

Для всех трех составов проведен локальный EDX анализ на кристаллитах отработанного катодного материала, области анализа для всех образцов показаны в Приложении А на Рисунке А.15. Мольные доли Mn, Ni, Co относительно их суммы в каждой точке анализа приведены Приложении Б в Таблице 18. Фактически полученные мольные доли близки к заложенным соотношениям. Также как и для исходных оксидов, больший разброс полученных значений наблюдается для образца LRC-50/50.

Таким образом, результаты ПЭМ исследования материалов разного состава после циклирования и данные анализа электрохимических данных, в том числе допированных оксидов, свидетельствует в пользу того, что основным механизмом постепенной деградации обогащенных литием материалов, снижение

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. Помимо этого, образующаяся шпинельная фаза лимитирует кинетику процесса при высоких удельных токах, особенно при деинтеркаляции лития.

Заключение

1. Определены оптимальные условия синтеза обогащенных литием оксидов $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 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. Кинетика процесса электрохимической деинтеркаляции лития в этой фазе лимитирует весь процесс 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 по сравнению с Sr и Zr на позиции ПМ, 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 размером и количеством частиц моноклинной и тригональной 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.

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, снятии 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 Валерию Ивановичу (ИОНХ РАН) за помощь в проведении элементного анализа методом ICP-MS, к.х.н. Ефимову Николай Николаевичу, Бабешкину Константину Андреевичу и Васильеву Павлу Николаевичу (ИОНХ РАН) за проведение магнитных измерений, а также к.х.н. Баранчикову Александру Евгеньевичу (ИОНХ РАН) за измерения удельной поверхности методом БЭТ, Филипповой Татьяне Викторовне (МГУ им. М.В. Ломоносова) и Головешкину Александру Сергеевичу (ИНЭОС РАН) за помощь в проведении РФА, Скрылевой Елене Александровне (МИСИС) за помощь в проведении РФЭС.

Список сокращений и условных обозначений

ALD	Метод атомно-слоевого осаждения
CS	Метод горения (Combustion synthesis)
FC/ZFC	Охлаждение в поле/Охлаждение в нулевом поле
FFT/IFFT	Быстрое преобразование Фурье/Обратное преобразование Фурье
LCO	LiCoO_2
LFP	LiFePO_4
LMO	LiMn_2O_4
LNO	LiNiO_2
NCA	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$
NCM	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$
SCS	Метод горения раствора (Solution-combustion synthesis)
SEI	Поверхностный пассивирующий слой на границе электрод/электролит
SHS	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (Self-propagating high-temperature synthesis)
Суд	Удельная поверхность образца по данным БЭТ
dQ/dV	Первая производная электрохимической емкости по напряжению
БЭТ метод	Метод математического описания физической адсорбции, основанный на теории полимолекулярной (многослойной) адсорбции. Назван в честь ученых, которые его разработали - Брунауэр, Эммет и Теллер
ВС, BVS	Метод валентных связей
ГТПТ, GITT	Гальваностатическое прерывистое титрование
ДСК	Дифференциальная сканирующая калориметрия
ИСП-МС, ICP-MS	Химический элементный анализ методом индуктивно-связанной плазмы с масс-спектрометрией
ЛИА	Литий-ионный аккумулятор
ЛИБ	Литий-ионная батарея
ЛК	Лимонная кислота
ПМ	Переходный металл

ПЭМ, TEM	Просвечивающая электронная микроскопия
РФА, XRD	Рентгенофазовый анализ
РФЭС, XPS	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СЭМ, SEM	Сканирующая электронная микроскопия
ТЛИА	Твердотельный литий-ионный аккумулятор
УЗ	Ультразвуковая обработка
ЦВА, CVA	Циклическая вольтамперометрия
ЭД, ED	Электронная дифракция
ЭДС, EDX	Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
ЭДТА	Этилендиаминтетрауксусная кислота
ЭТГ	Этиленгликоль
пр.гр	пространственная группа

Список литературы

1. *Nagaura, T.* Progress in batteries and solar cells / T. Nagaura, K. Tozawa // JEC Press. — 1990. — Vol. 9. — P. 209.
2. *Tarascon, J. M.* Li Metal-Free Rechargeable Batteries Based on $\text{Li}_{(1+x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ Cathodes ($0 \leq x \leq 1$) and Carbon Anodes / J. M. Tarascon, D. Guyomard // Journal of Electrochemical Society. — 1991. — Vol. 138, no. 10. — P. 2864.
3. *Fong, R.* Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells / R. Fong, U. Von Sacken, J. Dahn // Journal of Electrochemical Society. — 1990. — Vol. 137, no. 7. — P. 2009.
4. Synthetic optimization of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ via co-precipitation / M.-H. Lee [et al.] // Electrochimica Acta. — 2004. — Vol. 50. — P. 939–948.
5. High voltage nickel manganese spinel oxides for Li-ion batteries / S. S. Patoux [et al.] // Electrochimica Acta. — 2008. — Vol. 53, no. 12. — P. 4137.
6. Kinetics of lithium deintercalation from LiFePO_4 / D. V. Safronov [et al.] // Inorganic Materials. — 2011. — Vol. 47, no. 3. — P. 303–307.
7. *Gaberscek, M.* Is small particle size more important than carbon coating? An example study on LiFePO_4 cathodes / M. Gaberscek, R. Dominko, J. Jamnik // Electrochemistry Communications. — 2007. — Vol. 9. — P. 2778–2783.
8. The significance of the Li_2MnO_3 component in 'composite' $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ / C. S. Johnson [et al.] // Electrochemistry Communications. — 2004. — Vol. 6. — P. 1085–1091.
9. Li_2MnO_3 -stabilized LiMO_2 ($M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$) electrodes for lithium-ion batteries / M. M. Thackeray [et al.] // Journal of Materials Chemistry. — 2007. — Vol. 17, issue 30. — P. 3112–3125.
10. Effect of the Synthesis Method on the Functional Properties of Lithium-Rich Complex Oxides $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ / L. S. Pechen [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. — 2018. — Vol. 63, no. 12. — P. 1534–1540.
11. Structural and Chemical Evolution of Li- and Mn-rich Layered cathode Material / J. Zheng [et al.] // Chemical Materials. — 2015. — Vol. 27. — P. 1381–1390.

12. Unravelling structural ambiguities in lithium- and manganese-rich transition metal oxides / A. K. Shukla [et al.] // *Nature Materials*. — 2015. — Vol. 6. — P. 8711.
13. *Trasatti, S.* 1799-1999: Alessandro Volta's 'Electric Pile'. Two hundred years, but it doesn't seem like it / S. Trasatti // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. — 1999. — Vol. 460. — P. 1–4.
14. *Piccolino, M.* Luigi Galvani and animal electricity: two centuries after the foundation of electrophysiology / M. Piccolino // *Perspectives*. — 1997. — Vol. 20, no. 10. — P. 443–448.
15. *Thomas, S. J. M.* The extraordinary impact of Michael Faraday on chemistry and related subjects / S. J. M. Thomas // *Chemical Communications*. — 2017. — Vol. 53. — P. 9179.
16. *Thackeray, M.* Electrical energy storage for transportation - approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries / M. Thackeray, C. Wolverton, E. Isaacs // *Energy & Environmental Science*. — 2012. — Vol. 5. — P. 7854.
17. *Махонина, Е. В.* Оксидные материалы положительного электрода литий-ионных аккумуляторов / Е. В. Махонина, В. С. Первов, В. С. Дубасова // *Успехи химии*. — 2004. — Т. 73, № 10. — С. 1075–1087.
18. Carbon as negative electrodes in lithium secondary cells / R. Kanno [et al.] // *Journal of Power Sources*. — 1989. — Vol. 26, no. 3/4. — P. 535.
19. Rechargeable lithium battery based on pyrolytic carbon as a negative electrode / M. Mohri [et al.] // *Journal of Power Sources*. — 1989. — Vol. 26, no. 3/4. — P. 545.
20. *Writer, B.* Lithium-Ion batteries : A Machine-Generated Summary of Current Research / B. Writer. — Heidelberg, Germany : Springer, 2019. — С. 278.
21. *Reimers, J. N.* Electrochemical and In Situ X-ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO_2 / J. N. Reimers, J. R. Dahn // *Journal of Electrochemical Society*. — 1992. — Vol. 139, no. 8. — P. 2091–2097.
22. Structure and electron density analysis of electrochemically and chemically delithiated LiCoO_2 single crystals / Y. Takahashi [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2007. — Vol. 180. — P. 313–321.

23. *Bittihn, R.* Spinel Electrodes from the Li-Mn-O system for Rechargeable Lithium Battery Applications / R. Bittihn, D. Hoge // Journal of Electrochemical Society. — 1992. — Vol. 139, no. 2. — P. 363–366.
24. *Ohzuku, T.* Electrochemistry and Structural Chemistry of LiNiO_2 ($R\bar{3}m$) for Volt Secondary Lithium Cells / T. Ohzuku, A. Ueda, N. M. // Journal of Electrochemical Society. — 1993. — Vol. 140, no. 7. — P. 1862–1870.
25. *Brousselya, M.* Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries / M. Brousselya, P. Biensan, B. Simon // Electrochimica acta. — 1999. — Vol. 45. — P. 3–22.
26. K. Matsumoto [и др.]. — № 89294364 ; заявл. 1989, 89294364.
27. A. Lecerf, M. Broussely, J. Gabano. — № 0345707 ; заявл. 13.12.1989, 0345707.
28. *Delmas, C.* Electrochemical and physical properties of the $\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-y)}\text{Co}_y\text{O}_2$ phases / C. Delmas, I. Saadoune // Solid State Ionics. — 1992. — Т. 53–56. — С. 370–375.
29. *Delmas, C.* The cycling properties of the $\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-y)}\text{Co}_y\text{O}_2$ electrode / C. Delmas, I. Saadoune, A. Rougier // Journal of Power Sources. — 1993. — Vol. 44, no. 1–3. — P. 595–602.
30. *Gummow, R. J.* Lithium-cobalt-nickel-oxide cathode materials prepared at 400°C for rechargeable lithium batteries / R. J. Gummow, M. Thackeray // Solid State Ionics. — 1992. — Т. 53–56. — С. 681–687.
31. *Manthiram, A.* Factors limiting the electrochemical performance of oxide cathodes / A. Manthiram, J. Choi, W. Choi // Solid State Ionics. — 2006. — Vol. 177. — P. 2629–2634.
32. Synthesis by a soft chemistry route and characterization of $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) cathode materials / D. Caurant [et al.] // Solid State Ionics. — 1996. — Vol. 91. — P. 45–54.
33. Stabilization of the layered crystal structure of the LiNiO_2 by Co-substitution / D. Caurant [et al.] // Solid State Ionics. — 1996. — Vol. 91. — P. 45–54.

34. Electrochemical evaluation of composite cathode based on blends of LiMn_2O_4 and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ / Z. F. Ma [et al.] // *Electrochemical Communication*. — 2001. — Vol. 3. — P. 425–428.
35. *Reed, J.* Charge, Potential, and Phase Stability of Layered $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$ / J. Reed, G. Ceder // *Electrochemical and Solid State Letters*. — 2002. — Vol. 5, no. 7. — A145–A148.
36. *Ohzuku, T.* Layered Lithium Insertion Material of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$: A Possible Alternative to LiCoO_2 for Advanced Lithium-Ion Batteries / T. Ohzuku, Y. Makimura // *Chemistry Letters*. — 2001. — Vol. 8. — P. 744–745.
37. The intercalation compound $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ as a positive electrode for rechargeable lithium batteries / A. Armstrong [et al.] // *Chemistry of Communications*. — 1998. — Vol. 17. — P. 1833–1834.
38. Hydrothermal synthesis of $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ cathode materials / Y. Zheng [et al.] // *Ceramics International*. — 2011. — Vol. 37. — P. 2913–2916.
39. Systematic Research on Insertion Materials Based on Superlattice Models in a Phase Triangle of LiCoO_2 – LiNiO_2 – LiMnO_2 . I. First-Principles Calculation on Electronic and Crystal Structures, Phase Stability and New $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ Material / Y. Koyama [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. — 2004. — Vol. 151, no. 9. — A1499–A1506.
40. *Moon, H.-S.* Improvement of cyclability of LiMn_2O_4 thin films by transition-metal substitution / H.-S. Moon, J.-W. Park // *Journal of Power Sources*. — 2003. — T. 119–121. — C. 717–720.
41. *Bakenov, Z.* Electrochemical performance of nanostructured $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (M=Co and Al) powders at high charge–discharge operations / Z. Bakenov, I. Taniguchi // *Solid State Ionics*. — 2005. — Vol. 176. — P. 1027–1034.
42. *Shaju, K. M.* Nano- $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel: a high power electrode for Li-ion batteries / K. M. Shaju, P. G. Bruce // *Dalton Transactions*. — 2008. — Vol. 40. — P. 5471–5475.
43. Carbon combustion synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and its use as a cathode / L. Zhang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2009. — Vol. 480. — P. 802–805.

44. Solution combustion synthesis of layered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ and its characterization / P. Manikandan [et al.] // *Journal of Power Sources*. — 2011. — Vol. 196. — P. 10148–10155.
45. *Ohzuku, T.* Layered Lithium Insertion Material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Lithium-Ion Batteries / T. Ohzuku, Y. Makimura // *Chemistry Letters*. — 2001. — Vol. 30, no. 7. — P. 642–643.
46. *Lu, Z.* Layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries / Z. Lu, D. D. MacNeil, J. R. Dahn // *Electrochemical and Solid State Letters*. — 2001. — Vol. 4, no. 12. — A200–A203.
47. *Shaju, K. M.* Performance of layered $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as cathode for Li-ion batteries / K. M. Shaju, G. Subba Rao, B. Chowdari // *Electrochimica Acta*. — 2002. — Vol. 48, no. 2. — P. 145–151.
48. Development of a lithium ion battery using a new cathode material / T. Nukuda [et al.] // *Journal of Power Sources*. — 2005. — Vol. 146, no. 1/2. — P. 611–616.
49. Crystal and electronic structures of superstructural $\text{Li}_{1-x}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) / Y. Koyama [и др.] // *Journal of Power Sources*. — 2003. — T. 119–121. — C. 644–648.
50. Nanoparticled $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as cathode material for high-rate lithium-ion batteries / S. Zhang [et al.] // *Journal of Power Sources*. — 2006. — Vol. 153. — P. 350–353.
51. Investigation on the microscopic features of layered oxide $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ and their influences on the cathode properties / Y.-J. Shin [et al.] // *Solid State Ionics*. — 2006. — Vol. 177. — P. 515–521.
52. Synthetic optimization of nanostructured $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material prepared by hydroxide coprecipitation at 273 K / C. Deng [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2010. — Vol. 496. — P. 521–527.
53. Layered Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: Review of Computational Studies on $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ / A. Chakraborty [et al.] // *Chemistry of Materials*. — 2020. — Vol. 32, no. 3. — P. 915–952.

54. *Padchi, A. K.* Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries / A. K. Padchi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough // Journal of Electrochemical Society. — 1997. — Vol. 144, no. 4. — P. 1188—1194.
55. *Wu, B.* Electric Vehicles — The Benefits and Barriers : LiFePO₄ Cathode Material / B. Wu, Y. Ren, N. Li. — InTech, 2011. — С. 200—216.
56. *Кулова, Т. Л.* Новые электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов (Обзор) / Т. Л. Кулова // Электрохимия. — 2013. — Т. 49, № 1. — С. 3—28.
57. *Chen, Z.* Reducing Carbon in LiFePO₄/C Composite Electrodes to Maximize Specific Energy, Volumetric Energy, and Tap Density / Z. Chen, J. R. Dahn // Journal of The Electrochemical Society. — 2002. — Vol. 149, no. 9. — A1184—A1189.
58. Nickel-Rich and Lithium-Rich Layered Oxide Cathodes: Progress and Perspectives / A. Manthiram [et al.] // Advanced Energy Materials. — 2016. — Vol. 6, no. 1. — P. 1501010.
59. G. Amatucci, J.-M. Tarascon. — № 5705291 ; заявл. 1996, 5705291.
60. *Cho, J.* Novel LiCoO₂ Cathode Material with Al₂O₃ Coating for a Li Ion Cell / J. Cho, Y. J. Kim, B. Park // Chemistry of Materials. — 2000. — Vol. 12, no. 12. — P. 3788—3791.
61. Effects of ZnO coating on electrochemical performance and thermal stability of LiCoO₂ as cathode material for lithium-ion batteries / W. Chang [et al.] // Journal of Power Sources. — 2010. — Vol. 195, no. 1. — P. 320—326.
62. *Wu, Y.* Effects of heteroatoms on electrochemical performance of electrode materials for lithium ion batteries / Y. Wu, E. Rahm, R. Holze // Electrochimica Acta. — 2002. — Vol. 47. — P. 3491—3507.
63. Improving the high-temperature performance of LiMn₂O₄ spinel electrodes by coating the active mass with MgO via a sonochemical method / J. S. Gnanaraj [et al.] // Electrochemistry Communications. — 2003. — Vol. 5, no. 11. — P. 940—945.

64. *Zhao, J.* Surface modifications of Li-ion battery electrodes with various ultrathin amphoteric oxide coatings for enhanced cycleability / J. Zhao, Y. Wang // Journal of Solid State Electrochemistry. — 2012. — Vol. 17, no. 4. — P. 1049–1058.
65. A modified ZrO₂-coating process to improve electrochemical performance of Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ / Y. Huang [et al.] // Journal of Power Sources. — 2009. — Vol. 188, no. 2. — P. 538–545.
66. Surface modification of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ by ZrP₂O₇ and ZrO₂ for lithium-ion batteries / H. Wu [et al.] // Journal of Power Sources. — 2010. — Vol. 195, no. 9. — P. 2909–2913.
67. Effect of interface modifications on voltage fade in 0.5 Li₂MnO₃ · 0.5 LiNi_{0.375}Mn_{0.375}Co_{0.25}O₂ cathode materials / I. Bloom [et al.] // Journal of Power Sources. — 2014. — Vol. 249. — P. 509–514.
68. Surface Modification of LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ Cathode Materials by Nano-Al₂O₃ to Improve Electrochemical Performance in Lithium-Ion Batteries / K. Yoo [et al.] // Materials. — 2017. — Vol. 10, no. 11. — P. 1273.
69. *Han, E.* The effect of MgO coating on Li_{1.17}Mn_{0.48}Ni_{0.23}Co_{0.12}O₂ cathode material for lithium ion batteries / E. Han, Y. Li, Z. L. // Solid State Ionics. — 2014. — Vol. 109. — P. 113–119.
70. Functioning Mechanism of AlF₃ Coating on the Li- and Mn-Rich Cathode Materials / J. Zheng [et al.] // Chemistry of Materials. — 2014. — Vol. 26. — P. 6320–6327.
71. Role of Alumina Coating on Li-Ni-Co-Mn-O Particles as Positive Electrode Material for Lithium-Ion Batteries / S.-T. Myung [et al.] // Chemistry of Materials. — 2005. — Vol. 17, no. 14. — P. 3695–3704.
72. *Cushing, B. L.* Influence of carbon coating on the performance of a LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O₂ cathode / B. L. Cushing, J. B. Goodenough // Solid State Sciences. — 2002. — Vol. 4. — P. 1487–1493.
73. Coating of Al₂O₃ on layered Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O₂ using CO₂ as green precipitant and their improved electrochemical performance for lithium ion batteries / Y. Wu [et al.] // Journal of Energy Chemistry. — 2013. — Vol. 22. — P. 468–476.

74. Al₂O₃ Coated Concentration-Gradient Li[Ni_{0.73}Co_{0.12}Mn_{0.15}]O₂ Cathode Material by Freeze Drying for Long-Life Lithium Ion Batteries / J. Wang [et al.] // *Electrochimica Acta*. — 2015. — Vol. 174. — P. 1185–1191.
75. Electrochemical properties of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode material modified by coating with Al₂O₃ nanoparticles / K. Araki [et al.] // *Journal of Power Sources*. — 2014. — Vol. 269. — P. 236–243.
76. Ultrathin Al₂O₃ Coatings for Improved Cycling Performance and Thermal Stability of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ Cathode Material / Y. Shi [et al.] // *Electrochimica Acta*. — 2016. — Vol. 203. — P. 154–161.
77. Effect of Al₂O₃ Coating on Stabilizing LiNi_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2}O₂ Cathodes / A. M. Wise [et al.] // *Chemistry of Materials*. — 2015. — Vol. 27, no. 17. — P. 6146–6154.
78. Investigation of the structure and performance of Li[Li_{0.13}Ni_{0.305}Mn_{0.565}]O₂ Li-rich cathode materials derived from eco-friendly and simple coating techniques / X. Li [et al.] // *RSC Advances*. — 2020. — Vol. 10, no. 6. — P. 3166–3174.
79. Enhanced Electrochemical Performance of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ Cathode Material via Li₂TiO₃ Nanoparticles Coating / X. He [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. — 2019. — Vol. 166, no. 2. — A143–A150.
80. Improving the cycling performance of LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ by surface coating with Li₂TiO₃ / K. Meng [et al.] // *Electrochimica Acta*. — 2016. — Vol. 211. — P. 822–831.
81. Enhanced electrochemical performance of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode material by ultrathin ZrO₂ coating / J.-Z. Kong [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2016. — Vol. 657. — P. 593–600.
82. A hydrolysis-hydrothermal route for the synthesis of ultrathin LiAlO₂-inlaid LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ as a high-performance cathode material for lithium ion batteries / L. Li [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2015. — Vol. 3, no. 2. — P. 894–904.
83. Preparation and electrochemical properties of LiAlO₂-coated LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ for all-solid-state batteries / K. Okada [et al.] // *Solid State Ionics*. — 2014. — Vol. 255. — P. 120–127.

84. Enhanced electrochemical performances of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ cathode materials by coating LiAlO_2 for lithium-ion batteries / L. L. Zhang [et al.] // *Ceramics International*. — 2016. — Vol. 42, no. 1. — P. 1870–1878.
85. Significantly improving cycling performance of cathodes in lithium ion batteries: The effect of Al_2O_3 and LiAlO_2 coatings on $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ / W. Liu [et al.] // *Nano Energy*. — 2018. — Vol. 44. — P. 111–120.
86. Synthesis and Characterization of $\text{Li}[(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.8}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.2}]\text{O}_2$ with the Microscale Core-Shell Structure as the Positive Electrode Material for Lithium Batteries / Y.-K. Sun [et al.] // *Journal of American Chemical Society*. — 2005. — Vol. 127. — P. 13411–13418.
87. High-voltage performance of concentration-gradient $\text{Li}[\text{Ni}_{0.67}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.18}]\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion batteries / Y.-K. Sun [et al.] // *Electrochimica Acta*. — 2010. — Vol. 55, no. 28. — P. 8621–8627.
88. Comparative Study of Ni-Rich Layered Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries: $\text{Li}[\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.11}\text{Al}_{0.04}]\text{O}_2$ and $\text{Li}[\text{Ni}_{0.84}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.09}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$ with Two-Step Full Concentration Gradients / B.-B. Lim [et al.] // *ACS Energy Letters*. — 2016. — Vol. 1, no. 1. — P. 283–289.
89. Composites of LiMnPO_4 with $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for cathode in lithium-ion battery / F. Wang [et al.] // *Electrochimica Acta*. — 2013. — Vol. 103. — P. 96–102.
90. From «core-shell» to composite mixed cathode materials for rechargeable lithium batteries by mechanochemical process / N. V. Kosova [et al.] // *Solid State Ionics*. — 2011. — Vol. 192, no. 1. — P. 284–288.
91. LiCoO_2 -and LiMn_2O_4 -based composite cathode materials / Y. V. Shatilo [et al.] // *Inorganic Materials*. — 2006. — Vol. 42. — P. 782–787.
92. The preparation and electrochemical performance of solid solutions LiCoO_2 – Li_2MnO_3 as cathode materials for lithium ion batteries / Y. Sun [et al.] // *Journal of Power Sources*. — 2006. — Vol. 159. — P. 1353–1359.
93. Synthesis and Electrochemical Properties of Lithium-Ion Battery Cathode Materials Based on LiFePO_4 – LiMn_2O_4 and LiFePO_4 – $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ Composites / A. E. Medvedeva [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Materials*. — 2019. — Vol. 64, no. 7. — P. 829–840.

94. *Ghasemian Sorboni, Y.* Effect of Cu doping on the structural and electrochemical properties of lithium-rich $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.50}\text{Ni}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_2$ nanopowders as a cathode material / Y. Ghasemian Sorboni, H. Arabi, A. Kompany // *Ceramics International*. — 2019. — Vol. 45, no. 2. — P. 2139–2145.
95. Selective doping of Li-rich layered oxide cathode materials for high-stability rechargeable Li-ion batteries / D. Han [et al.] // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. — 2018. — Vol. 68. — P. 180–186.
96. Retarded phase transition by fluorine doping in Li-rich layered $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ cathode material / L. Li [et al.] // *Journal of Power Sources*. — 2015. — Vol. 283. — P. 162–170.
97. The effects of Mo doping on $0.3\text{Li}[\text{Li}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}]\text{O}_2 \cdot 0.7\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ cathode material / J.-H. Park [et al.] // *Dalton Transactions*. — 2012. — Vol. 41, no. 10. — P. 3053–3059.
98. Mitigation of Layered to Spinel Conversion of a Li-Rich Layered Metal Oxide Cathode Material for Li-Ion Batteries / M. Ates [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. — 2013. — Vol. 161, no. 3. — A290–A301.
99. Enhanced Electrochemical Properties of Zr^{4+} -doped $\text{Li}_{1.20}[\text{Mn}_{0.52}\text{Ni}_{0.20}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$ Cathode Material for Lithium-ion Battery at Elevated Temperature / Y. Lu [et al.] // *Scientific Reports*. — 2018. — Vol. 8, no. 1.
100. Enhanced electrochemical performance of Ti-doped $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries / X. Feng [et al.] // *Journal of Power Sources*. — 2016. — Vol. 317. — P. 74–80.
101. Advances in Sustain Stable Voltage of Cr-Doped Li-Rich Layered Cathodes for Lithium Ion Batteries / B. Song [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. — 2014. — Vol. 161, no. 10. — A1723–A1730.
102. Electrochemical performance of zirconium doped lithium rich layered $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ oxide with porous hollow structure / Z. He [et al.] // *Journal of Power Sources*. — 2015. — Vol. 299. — P. 334–341.
103. Structural and electrochemical characterization of Mg-doped $\text{Li}_{1.2}[\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries / Z. Huang [et al.] // *Solid State Ionics*. — 2015. — Vol. 282. — P. 88–94.

104. Site-Selective In Situ Electrochemical Doping for Mn-Rich Layered Oxide Cathode Materials in Lithium-Ion Batteries / A. Choi [et al.] // *Advanced Energy Materials*. — 2017. — Vol. 8, no. 11. — P. 1702514.
105. Comments on the structural complexity of lithium-rich $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ electrodes (M=Mn, Ni, Co) for lithium batteries / M. M. Thackeray [et al.] // *Electrochemistry Communications*. — 2006. — Vol. 8. — P. 1531–1538.
106. Review—Lithium-Excess Layered Cathodes for Lithium Rechargeable Batteries / J. Hong [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. — 2015. — Vol. 162, no. 14. — A2447–A2467.
107. Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes / M. Sathiya [et al.] // *Nature Materials*. — 2013. — Vol. 12, no. 9. — P. 827–835.
108. *Rozier, P.* Review—Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Chances and Challenges / P. Rozier, J. M. Tarascon // *Journal of The Electrochemical Society*. — 2015. — Vol. 162, no. 14. — A2490–A2499.
109. Detailed Studies of a High-Capacity Electrode Material for Rechargeable Batteries, $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ / N. Yabuuchi [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. — 2011. — Vol. 133. — P. 4404–4419.
110. Characterization of Li-rich $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{Li}[\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_{1-y-z}]$ as cathode active materials for Li-ion batteries / Y. N. Jo [et al.] // *Electrochimica Acta*. — 2013. — Vol. 108. — P. 32–38.
111. Review on Challenges and Recent Advances in the Electrochemical Performance of High Capacity Li- and Mn-Rich Cathode Materials for Li-Ion Batteries / P. K. Nayak [et al.] // *Advanced Energy Materials*. — 2018. — Vol. 8, no. 8. — P. 1702397.
112. *Croguennec, L.* Recent Achievements on Inorganic Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries / L. Croguennec, M. R. Palacin // *Journal of the American Society*. — 2015. — Vol. 137. — P. 3140–3156.
113. Structural changes and thermal stability of charged $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ cathode materials studied by combined in situ time-resolved XRD and mass spectroscopy / S.-M. Bak [et al.] // *Applied Materials and Interfaces*. — 2014. — Vol. 6. — P. 22594–22601.

114. A facile cathode design combining Ni-rich layered oxides with Li-rich layered oxides for lithium-ion batteries / B. Song [et al.] // Journal of Power Sources. — 2016. — Vol. 325. — P. 620–629.
115. Lithium- and Manganese-Rich Oxide Cathode Materials for High-Energy Lithium Ion Batteries / J. Wang [et al.] // Advanced Energy Materials. — 2016. — Vol. 6, no. 21. — P. 1600906.
116. Insight into the atomic structure of Li_2MnO_3 in Li-rich Mn-based cathode materials and the impact of its atomic arrangement on electrochemical performance / Y. Song [и др.] // Journal of Materials Chemistry A. — 2017. — Т. 5, вып. 22. — С. 11214–11223.
117. Review of the U.S. Department of Energy's "Deep Dive" Effort to Understand Voltage Fade in Li- and Mn-rich Cathodes / J. R. Croy [et al.] // Accounts of Chemical Research. — 2015. — Vol. 48. — P. 2813–2821.
118. High-capacity lithium insertion materials of lithium nickel manganese oxides for advanced lithium-ion batteries: toward rechargeable capacity more than 300 mAh/g / T. Ohzuku [и др.] // Journal of Materials Chemistry. — 2011. — Т. 21, № 27. — С. 10179–10188.
119. $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ with Different Particle Sizes as Attractive Positive Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries: Insight into Yjeir Structure / H. Koga [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. — 2012. — Vol. 116. — P. 13497–13506.
120. Performance and design considerations for lithium excess layered oxide positive electrode materials for lithium ion batteries / S. Hy [и др.] // Energy and Environmental Science. — 2016. — Т. 9, № 6. — С. 1931–1954.
121. Abundant nanoscale defects to eliminate voltage decay in Li-rich cathode materials / H. Guo [et al.] // Energy Storage Materials. — 2019. — Vol. 16. — P. 220–227.
122. *Remith, P.* $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ microspheres constructed by hierarchically arranged nanoparticles as lithium battery cathode with enhanced electrochemical performance / P. Remith, N. Kalaiselvi // Nanoscale. — 2014. — Т. 6, вып. 24. — С. 14724–14732.
123. High capacity $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ / Y. Chen [et al.] // Electrochimica Acta. — 2013. — Vol. 87. — P. 686–692.

124. Synthesis–Structure–Property Relations in Layered, "Li-excess" Oxides Electrode Materials $\text{Li}[\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Ni}_x\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ ($x=1/3, 1/4, \text{ and } 1/5$) / C. R. F. [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. — 2010. — Vol. 157, no. 11. — A1202.
125. Li-rich layered $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ derived from transition metal carbonate with a micro–nanostructure as a cathode material for high-performance Li-ion batteries / D. Dai [et al.] // RSC Advances. — 2016. — Vol. 6, no. 99. — P. 96714–96720.
126. Tailoring the $(\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{4/6})\text{CO}_3$ precursors of Li-rich layered oxides for advanced lithium-ion batteries with the seed-mediated method / H. Zhang [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2017. — Vol. 709. — P. 692–699.
127. *Son, J.* Synthesis and electrochemical characterization of $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{–LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ / J. Son, H. J. Jeon, J. B. Lim // Advanced Powder Technology. — 2013. — Vol. 24. — P. 270–274.
128. Synthesis of Li-rich NMC: A Comprehensive Study / V. Pimenta [et al.] // Chemistry of Materials. — 2017. — Vol. 29. — P. 9923–9936.
129. Influences of carbonate co-precipitation temperature and stirring time on the microstructure and electrochemical properties of $\text{Li}_{1.2}[\text{Mn}_{0.52}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$ positive electrode for lithium ion battery / C. Wang [et al.] // Solid State Ionics. — 2015. — Vol. 281. — P. 96–104.
130. Tailored synthesis of $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$ spherical precursors for high capacity Li-rich cathode materials via a urea-based precipitation method / Z. Jingwen [et al.] // Journal of Power Sources. — 2013. — Vol. 238. — P. 245–250.
131. Synthesis of high capacity cathodes for lithium-ion batteries by morphology-tailored hydroxide co-precipitation / D. Wang [et al.] // Journal of Power Sources. — 2015. — Vol. 274. — P. 451–457.
132. Growth mechanism of $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{CO}_3$ precursor for high capacity Li-ion battery cathodes / D. Wang [et al.] // Journal of Materials Chemistry. — 2011. — Vol. 21, issue 25. — P. 9290–9295.

133. *Bommel, A. v.* Analysis of the Growth Mechanism of Coprecipitated Spherical and Dense Nickel, Manganese, and Cobalt-Containing Hydroxides in the Presence of Aqueous Ammonia / A. v. Bommel, J. R. Dahn // *Chemistry of Materials*. — 2009. — Vol. 21, no. 8. — P. 1500–1503.
134. Monodisperse $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ microspheres with enhanced lithium storage capability / F. Cheng [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2013. — Vol. 1, no. 17. — P. 5301.
135. Structure dependent electrochemical performance of Li-rich layered oxides in lithium-ion batteries / F. Fu [et al.] // *Nano Energy*. — 2017. — Vol. 35. — P. 370–378.
136. Porous layered lithium-rich oxide nanorods: Synthesis and performances as cathode of lithium ion battery / D. Chen [et al.] // *Electrochimica Acta*. — 2015. — Vol. 154. — P. 83–93.
137. Hierarchically Structured Lithium-Rich Layered Oxide with Exposed Active 010 Planes as High-Rate-Capability Cathode for Lithium-Ion Batteries / R. Yu [et al.] // *Sustainable Chemistry and Engineering*. — 2017. — Vol. 5. — P. 8970–8981.
138. Uniform $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ hollow microspheres with improved electrochemical performance by a facile solvothermal method for lithium ion batteries / H. Li [et al.] // *Electrochimica Acta*. — 2018. — Vol. 261. — P. 86–95.
139. Novel solis-state preparation and electrochemical properties of $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}]\text{O}_2$ material with a high capacity by acetate precursor for Li-ion batteries / L. Z. Zhou [и др.] // *Solid State Ionics*. — 2013. — T. 249/250. — C. 134–138.
140. Mitigating Voltage Fade in Cathode Materials by Improving the Atomic Level Uniformity of Elemental Distribution / J. Zheng [et al.] // *Nano Letters*. — 2014. — Vol. 14. — P. 2628–2635.
141. Electrochemical behavior of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ Catode material produced by SCS procedure / V. D. Zhuravlev [et al.] // *Electrochemical Energetics*. — 2015. — Vol. 15, no. 4. — P. 167–174.
142. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials / A. Varma [et al.] // *Chemical Reviews*. — 2016. — Vol. 116, no. 23. — P. 14493–14586.

143. High electrochemical performance of lithium-rich $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries / L. Zhang [et al.] // *Materials Letters*. — 2016. — Vol. 185. — P. 100–103.
144. Pulse combustion reactor as a fast and scalable synthetic method for preparation of Li-ion cathode materials / G. Križan [et al.] // *Journal of Power Sources*. — 2017. — Vol. 363. — P. 218–226.
145. *Zheng, J.* A comparison of preparation method on the electrochemical performance of cathode material $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ for lithium ion battery / J. Zheng, X. Wu, Y. Yang // *Electrochimica Acta*. — 2011. — Vol. 56, no. 8. — P. 3071–3078.
146. $\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ with Different Particle Sizes as Attractive Positive Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries: Insights into Their Structure / H. Koga [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2012. — Vol. 116, no. 25. — P. 13497–13506.
147. M. Pechini. — № 3,330,697 ; заявл. 11.07.1967, 3,330,697.
148. *Liu, W.* Synthesis and Electrochemical Studies of Spinel Phase LiMn_2O_4 Cathode Materials Prepared by the Pechini Process / W. Liu, G. C. Farrington // *Journal of Electrochemical Society*. — 1996. — Vol. 143, no. 3. — P. 879–884.
149. Surface modification of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ with conducting polypyrrole / C. Wu [et al.] // *Journal of Power Sources*. — 2013. — Vol. 231. — P. 44–49.
150. Synthesis, characterization and electrochemical performance of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries / X. Jin [et al.] // *Electrochimica Acta*. — 2013. — Vol. 114. — P. 605–610.
151. *Zheng, J. M.* A comparison of preparation method on the electrochemical performance of cathode material $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ for lithium ion battery / J. M. Zheng, X. B. Wu, Y. Yang // *Electrochimica Acta*. — 2011. — Vol. 56. — P. 3071–3078.
152. *Idemoto, Y.* Investigation on average and local structures of $\text{Li}(\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/6})\text{O}_2$ by the pair distribution function and density functional theory / Y. Idemoto, N. Akatsuka K. Kitamura // *Journal of Power Sources*. — 2015. — Vol. 299. — P. 280–285.

153. Carbonate coprecipitation preparation of Li-rich layered oxides using the oxalate anion ligand as high-energy, high-power and durable cathode materials for lithium-ion batteries / L. Xu [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2015. — Vol. 3. — P. 21219–21226.
154. *Lee, E.-S.* Understanding the effect of synthesis temperature on the structural and electrochemical characteristics of layered-spinel composite cathodes for lithium-ion batteries / E.-S. Lee, A. Huq, A. Manthiram // *Journal of Power Sources*. — 2013. — Vol. 240. — P. 193–203.
155. The Role of Metal Site Vacancies in Promoting Li-Mn-NiO Layered Solid Solutions / E. McCalla [et al.] // *Chemistry of Materials*. — 2013. — Vol. 25. — P. 2716–2721.
156. Formation of Layered–Layered Composites in the Li–Co–Mn Oxide Pseudoternary System during Slow Cooling / E. McCalla [et al.] // *Chemistry of Materials*. — 2013. — Vol. 25, no. 6. — P. 912–918.
157. *Shunmugasundaram, R.* High Capacity Li-Rich Electrode Materials with Reduced First-Cycle Irreversible Capacity Loss / R. Shunmugasundaram, R. S. Arumugam, D. J. R. // *Chemistry of Materials*. — 2015. — Vol. 27. — P. 757–767.
158. *Idemoto, Y.* Composition dependence of average and local structure of $x\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ active cathode material for Li-ion batteries / Y. Idemoto, M. Inoue, N. Kitamura // *Journal of Power Sources*. — 2014. — Vol. 259. — P. 195–202.
159. Effect of pristine nanostructure on first cycle electrochemical characteristics of lithium-rich lithium–nickel–cobalt–manganese-oxide cathode ceramics for lithium ion batteries / L. Riekehr [et al.] // *Journal of Power Sources*. — 2016. — Vol. 306. — P. 135–147.
160. Insight into the synergistic effect mechanism between the Li_2MO_3 phase and the LiMO_2 phase (M=Ni, Co, and Mn) in Li- and Mn-rich layered oxide cathode materials / S. Zhang [et al.] // *Electrochimica Acta*. — 2018. — Vol. 266. — P. 66–77.
161. The role of composition in the atomic structure, oxygen loss, and capacity of layered Li–Mn–Ni oxide cathodes / K. A. Jarvis [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2014. — Vol. 2, no. 5. — P. 1353–1362.

162. High-Performance Li-Rich Layered Transition Metal Oxide Cathode Materials for Li-Ion Batteries / K. Redel [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. — 2019. — Vol. 166, no. 3. — A5333—A5342.
163. *Weppner, W.* Determination of the Kinetic Parameters of Mixed-Conducting Electrodes and application to the System Li_3Sb / W. Weppner, R. A. Huggins // Journal of Electrochemical Society. — 1977. — Vol. 124, no. 10. — P. 1569—1578.
164. Thermodynamic and Mass Transport Properties of "LiAl" / C. J. Wen [et al.] // Journal of Electrochemical Society. — 1979. — Vol. 126, no. 12. — P. 2258—2266.
165. *Ivanishev, A. V.* Lithium transport processes in electrodes on the basis of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ by constant current chronopotentiometry, cyclic voltammetry and pulse chronoamperometry / A. V. Ivanishev, A. V. Churikov, A. V. Ushakov // Electrochimica acta. — 2014. — Vol. 122. — P. 187—196.
166. *Graf, D. L.* Crystallographic Tables for the Rhombohedral Carbonates / D. L. Graf // The American Mineralogist. — 1961. — Vol. 46, no. 11/12. — P. 1283—1316.
167. *Wu, Q.-H.* Photoemission Spectroscopy and Electronic Structures of LiMn_2O_4 / Q.-H. Wu, A. Thissen, W. Jaegermann // Chinese Physical Letters. — 2006. — Vol. 23, no. 8. — P. 2202—2205.
168. *Thackeray, A. A.* Manganese oxides for lithium batteries / A. A. Thackeray // Progress in Solid State Chemistry. — 1997. — Vol. 25. — P. 1—71.
169. Mn3s X-ray Photoelectron Spectra of Polynuclear Trimethylacetate Complexes of Manganese / A. G. Kochur [et al.] // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. — 2010. — Vol. 74, no. 5. — P. 625—630.
170. Surface properties of LiCoO_2 , LiNiO_2 and $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ / A. W. Moses [et al.] // Applied Surface Science. — 2007. — Vol. 253, no. 10. — P. 4782—4791.
171. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni / M. C. Biesinger [et al.] // Applied Surface Science. — 2011. — Vol. 257, no. 7. — P. 2717—2730.
172. URL: https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx.

173. *Apte, A. D.* Extent of oxidation of Cr(III) to Cr(VI) under various conditions pertaining to natural environment / A. D. Apte, V. Tare, P. Bose // Journal of Hazardous Materials. — 2006. — T. B128. — C. 164–174.
174. Combined Neutron Diffraction, NMR, and Electrochemical Investigation of the Layered-to-Spinel Transformation in LiMnO_2 / A. R. Armstrong [et al.] // Chemistry of Materials. — 2004. — Vol. 16. — P. 3106–3118.
175. Synthesis and electrochemical characterization of Cr-doped lithium-rich $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Mn}_{0.56}\text{Co}_{0.08-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ cathodes / U. Nisar [et al.] // Emergent Materials. — 2018. — Vol. 1. — P. 155–164.
176. Synthesis and Characterization of $\text{Li}[\text{Li}_{0.27}\text{Cr}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{Mn}_{0.53}]\text{O}_2$ Cathode for Lithium-Ion Batteries / I. R. Mangani [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. — 2007. — Vol. 154, no. 4. — A359–A363.
177. Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_{1.3}\text{Nb}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_2$ as a high-capacity cathode material for rechargeable lithium batteries / W. Wang [et al.] // Chemical Communications. — 2018. — Vol. 54. — P. 13809–13812.
178. Oxygen Vacancies and Stacking Faults Introduced by Low-temperature Reduction Improve the Electrochemical Properties of Li_2MnO_3 Nanobelts as Lithium-ion Battery Cathodes / Y. Sun [et al.] // Applied Materials and Interfaces. — 2017. — Vol. 44, no. 9. — P. 38545–38555.
179. Surface properties of LiCoO_2 , LiNiO_2 and $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ / A. W. Moses [et al.] // Applied Surface Science. — 2007. — Vol. 253, no. 10. — P. 4782–4791.
180. Layered $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2$ Cathodes for Lithium Ion Batteries: Understanding Local Structure via Magnetic Properties / N. A. Chernova [et al.] // Chemistry of Materials. — 2007. — Vol. 19. — P. 4682–4693.
181. *Strobel, P.* Crystallographic and Magnetic Structure of Li_2MnO_3 / P. Strobel, B. Lambert-Andron // Journal of Solid State Chemistry. — 1988. — Vol. 75. — P. 90–98.
182. On the Ageing of High Energy Lithium-Ion Batteries—Comprehensive Electrochemical Diffusivity Studies of Harvested Nickel Manganese Cobalt Electrodes / O. Capron [et al.] // Materials. — 2018. — Vol. 11, no. 2. — P. 176.

183. Evolutions of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.61}\text{Ni}_{0.18}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ during the Initial Charge/Discharge Cycle Studied by Advanced Electron Microscopy / Y. Sun [et al.] // Chemistry of Materials. — 2012. — Vol. 24. — P. 3558—3566.

Список рисунков

1.1	Схематическое представление принципа работы литий-ионного аккумулятора на примере $\text{Li}_x\text{C}_6/\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ системы [16]	12
1.2	Схематическое представление структуры LiCoO_2 [21]	13
1.3	Изотермическое сечение фазовой диаграммы Li-Mn-O [23]	14
1.4	Схематическое представление структуры шпинели типа $\text{A}[\text{B}_2]\text{O}_4$ [17]	15
1.5	Фазовая диаграмма в тройной системе LCO, LMO, LNO [39]	19
1.6	Модель кристаллической структуры оксида $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [49]	20
1.7	Фазовая диаграмма в тройной системе LCO, LMO, LNO. Точками отмечены составы, используемые в промышленном масштабе [53] . . .	21
1.8	Схематическое изображение идеальной (а) и реальной (б) структур LiFePO_4 [54]	22
1.9	Схематическое изображение кристаллической структуры LiFePO_4 (а) и FePO_4 (б) [54]	22
1.10	Действие покрытия Al_2O_3 на катодный материал [77]	25
1.11	Циклируемость материалов NCA (исходный), NLTO-NCA и SLTO-NCA после 200 циклов при скорости разряда $1C$ и температуре 60°C [79]	26
1.12	Циклический ресурс исходного (черная кривая) и покрытого LiAlO_2 (красная кривая) катодных материалов в интервале 2.0-4.8 В при скорости тока $0.2C$ [84]	27
1.13	Схематическое изображение формирования структуры «ядро-оболочка» катодного материала состава $\text{Li}[(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.8}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.2}]\text{O}_2$ [86]	28
1.14	Разрядная емкость катодного материала с градиентной структурой оболочки в разных диапазонах напряжений в зависимости от цикла (для сравнения зеленая кривая — катодный материал с составом ядра $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2]$) [87]	29
1.15	Циклический ресурс материала сравнения (а) и катодного материала с градиентной структурой (б) в разных диапазонах напряжения при скорости тока $0.5C$ [88]	30

- 1.16 Удельная разрядная емкость на первом цикле для материала сравнения и допированных медью оксидов (слева) и циклируемость материала сравнения и оксида допированного медью при $x = 0.05$, скорость тока $0.1C$ (справа) [94] 32
- 1.17 Сравнение удельных разрядных емкостей для LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , LiFePO_4 и обогащенных литием оксидов [106] 34
- 1.18 Схематическое изображение структур моноклинной фазы (Li_2MnO_3) и тригональной фазы (LiMO_2) [9] 34
- 1.19 Используемые методы получения обогащенных литием оксидов. Распределение по годам [120] 36
- 1.20 Содержание марганца (в ат. %) в полученном прекурсор, измеряемое каждые 20 мин (слева); рост сферических частиц в процессе синтеза (справа) [128] 37
- 1.21 Остаточная концентрация Ni и Mn в растворе после синтеза карбоната $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{CO}_3$ при разных значениях pH [132] 38
- 1.22 Насыпная плотность полученных гидроксидов при разных значениях pH [133] 39
- 1.23 Микрофотографии $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (время синтеза 5 ч) при значениях pH: (A) 10.6; (B) 11; (C) 11.4, (D) 11.8 [133] 40
- 1.24 Микрофотографии оксидов состава $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ с различной формой частиц (слева) и сравнение их электрохимических характеристик (справа) [135] 41
- 1.25 Микрофотографии образцов, полученных методом сокристаллизации в обратной мицеллярной эмульсии (сверху) и твердофазным методом (снизу) и их разрядные емкости при разных скоростях тока, соответственно [136] 42
- 1.26 Разрядные кривые при разных скоростях тока для оксида состава $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}]\text{O}_2$, полученного твердофазным методом [139] 43
- 1.27 Сравнительные электрохимические характеристики обогащенных литием образцов, полученных разными методами [141] 43
- 1.28 Циклируемость оксидов $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$, полученных авторами [151] разными методами 45

1.29	Модель кристаллической структуры $x\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ оксида (слева) и расположение атомов металлов (справа) [158]	47
1.30	Трехмерные атомные модели LiMO_2 , показывающие различные плоскости типа NaCl 111, в которых могут находиться слои металла M и Li на (а) (111) NaCl , (б) $(11\bar{1})$ NaCl , (в) $(\bar{1}11)$ NaCl , (г) $(\bar{1}\bar{1}1)$ NaCl [161]	49
2.1	Конструкция дискового макета для электрохимических испытаний .	57
2.2	Схематическая иллюстрация одной ступени/титра гальваностатического прерывистого титрования [163]	59
3.1	Микрофотографии 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-CN (г)	64
3.2	Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограммы карбонатного прекурсора для образца LR-CC и их разность (серая линия). Синие штрихи обозначают расчетные положения пиков	65
3.3	Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограммы прекурсора для образца LR-CN и их разность (серая линия). Синие штрихи обозначают расчетные положения пиков гидроксида никеля, черные – оксида марганца	66
3.4	Микрофотографии образцов LR-P0 (а), LR-P1 (б) и LR-P2 (в) состава $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	67
3.5	Дифрактограммы обогащенных литием оксидов. На вставке показаны пики низкой интенсивности ($20\text{-}30^\circ 2\theta$), принадлежащие моноклинной фазе с пр. гр. C2/m	68
3.6	Светлопольные снимки для зерен моноклинной (C2/m) фазы в образце LR-CC с расшифровкой ЭД (а) и зерен тригональной $\text{R}\bar{3}\text{m}$ фазы с расшифровкой ЭД (б)	69
3.7	Кристаллиты оксидов с отмеченными областями анализа EDX для образца LR-P1 (а-в), для образца LR-P2 (г-д), для образца LR-CC (ж-и)	71

3.8	Зарядно-разрядные кривые образцов при токе разряда 20 мА/г — формировочные циклы для образцов LR-CC и LR-P0	72
3.9	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)	73
3.10	Циклирование образца LR-P1 в разных диапазонах напряжений, ток разряда 80 мА/г (верхняя синяя кривая при токе 20 мА/г для сравнения) (а), изменение напряжения разряда в разных диапазонах напряжений для этого же образца (верхняя синяя кривая при токе 20 мА/г для сравнения) (б)	74
3.11	dQ/dV кривые для образца LR-P1 в диапазоне напряжений 2.5-4.8 В, ток разряда 80 мА/г (а), в диапазоне напряжений 2.5-4.3 В (б) и в диапазоне напряжений 3.0-4.8 В (в)	74
3.12	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)	75
3.13	Зависимость разрядной емкости от номера цикла при разном токе разряда (а) и зависимость остаточной разрядной емкости от тока разряда для всех образцов (б)	76
3.14	Микрофотографии и распределение агломератов по размерам для допированных образцов и образца сравнения LR	79
3.15	Микрофотографии для некоторых допированных образцов и образца сравнения LR	80
3.16	Карты распределения элементов по частицам оксидов LR-Mg, LR-Cr и LR-Zr	81
3.17	Карты распределения элементов по поверхности частиц оксидов LR-K-тв, LR-Na-тв и LR-Mg-тв	82
3.18	Типичные дифрактограммы для образцов LR, LR-K-тв, LR-Mg	83
3.19	Фотоэлектронные спектры Mn3s оксидов: LR (а), LR-Mg (б), LR-Cr (в), LR-Zr (г) и LR-Mg-тв (д)	85
3.20	Фотоэлектронные спектры Mg1s образца LR-Mg (а), Cr2p образца LR-Cr — пики 1 и 2 — 2p3/2, пики 1' и 2' — 2p1/2 (б), Zr3d образца LR-Zr (в) и Mg1s образца LR-Mg-тв	86

- 3.21 Зарядно-разрядные кривые на 1-ом цикле циклирования до высокого напряжения (а) и первые производные емкости по напряжению от напряжения на том же цикле допированных образцов (б) (диапазон напряжений 2.5-4.8 В, удельный ток 20 мА/г, анодный пик при 4.5 В не показан) 87
- 3.22 Удельная энергия, отдаваемая материалом при разряде в диапазоне 2.5-4.8 В при токе 80 мА/г, в зависимости от номера цикла (а) и номера цикла при разных удельных токах разряда (б) 88
- 3.23 Зарядно-разрядные кривые на 80-ом цикле (а) и первые производные емкости по напряжению от напряжения на 80 цикле заряда/разряда для допированных оксидов (б) (диапазон напряжений 2.5-4.8 В, удельный ток 80 мА/г) 89
- 3.24 Удельная энергия, отдаваемая материалом при разряде, в диапазоне 2.5-4.8 В в зависимости от номера цикла при удельном токе разряда 80 мА/г (а) и от номера цикла при разных удельных токах разряда (80, 160, 240, 320, 400, 480 мА/г (б) 91
- 3.25 Микрофотографии полученных оксидов (сверху метод Печини, снизу соосаждение) разных составов (приведены в одном масштабе) 93
- 3.26 Распределение агломератов по размерам для серии образцов LRC (а) и LRP (б) 94
- 3.27 Дифрактограммы для оксидов, полученных соосаждением — LRC (а) и методом Печини — LRP (б) 94
- 3.28 Дифрактограммы образцов серии LRC, уточненные методом Ритвельда. Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограммы и их разность (серая линия). Синие штрихи обозначают расчетные положения пиков моноклинной фазы, черные – тригональной. На вставках показаны пики низкой интенсивности, принадлежащие моноклинной фазе . . . 95
- 3.29 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 98

3.30	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 локальные ЭГ от этих кристаллитов, приведены на Рисунке (б) и на вставках к Рисункам в, г.	100
3.31	Расшифровка составной электронограммы в образце LRC-35/65 . . .	101
3.32	Темнопольные ПЭМ снимки образца LRC-20/80: подсвечен только $R\bar{3}m$ (LiMeO_2) кристаллит с ориентацией [11-20] (DF2) (а), подсвечен только $R\bar{3}m$ (LiMeO_2) кристаллит с ориентацией [-1-120] (DF1) (б), подсвечено все зерно, состоящее из двух кристаллитов $R\bar{3}m$ (LiMeO_2) и моноклинной фазы (Li_2MnO_3) с ориентацией [-10-1] $C2/m$ (DF3) (в)	102
3.33	Составная SAED микродифракция (оригинал слева) от микрокристаллитов, показанных на предыдущем Рисунке 3.32 в образце LRC-20/80	103
3.34	Кристаллиты образцов LRC-50/50 (а) LRC-35/65 (б-д) и LRC-20/80 (е) с отмеченными областями анализа EDX	105
3.35	dQ/dV кривые для образцов LR-50/50, LR-35/65, LR20/80 при формировочном циклировании в интервале напряжений 2.5-4.2 В (ток разряда 15-20 мА/г)	106
3.36	Изменение разрядной энергии оксидов, полученных разными методами, при циклическом заряде/разряде током 80 мА/г в интервале напряжений 2.5-4.8 В	107
3.37	Изменение разрядной энергии во время циклирования при разных токах разряда (интервал напряжения 2.5-4.8 В) для образцов LRC (а) и для образцов LRP (б)	108
3.38	Изменение разрядной энергии образцов при циклическом заряде/разряде током 80 мА/г в интервалах напряжений 2.5-4.3 В (а) и 3.0-4.8 В (б)	108
3.39	ЦВА кривые для образцов LRC-50/50 (а) и LRC-35/65 (б), LRC-35/65 (в) и линейное приближение для окислительных и восстановительных пиков (г)	110

- 3.40 Зависимости коэффициентов диффузии ионов лития от напряжения на разряде для образцов серии LRC — левый столбец; зависимости поляризационных сопротивлений от напряжения разряда образцов серии LRC — правый столбец (удельный ток разряда 80 мА/г) 111
- 3.41 Темнопольный снимок (а) и его микродифракция от составной частицы, сросшейся из двух родственных фаз LiMO_2 и Li_2MO_3 по плоскостям (001), наблюдаемая вдоль общей [001] оси для обеих фаз (б) 112
- 3.42 HRTEM снимки образования шпинельной фазы на краю кристаллов в образце LRC-35/65 113
- 3.43 Темнопольные снимки (а, в) и их микродифракции от структуры срастания двух родственных фаз LiMO_2 и Li_2MO_3 по плоскостям (001), наблюдаемые вдоль общей [001] оси для обеих фаз в катодном материале LRC-20/80 (б) 114
- 3.44 Темнопольный снимок шпинельной фазы в образце LRC-35/65 с отмеченной областью EDX анализа (а), расшифровка его локальной электронной дифракции (б), соотношения элементов по результатам EDX анализа (в) и спектр EDX анализа (г) 116
- A.1 Микрофотографии карбонатных прекурсоров для образцов LRC-50/50 (а, б), для образцов LRC-35/65 (в, г) и для образцов LRC-20/80 (д, е) 153
- A.2 Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограммы карбонатного прекурсора для образца LRC-35/65 и их разность (серая линия). Синие штрихи обозначают расчетные положения пиков 154
- A.3 Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограммы карбонатного прекурсора для образца LRC-20/80 и их разность (серая линия). Синие штрихи обозначают расчетные положения пиков 154
- A.4 Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограммы карбонатного прекурсора для образца LR-Cr и их разность (серая линия). Синие штрихи обозначают расчетные положения пиков моноклинной фазы, черные — тригональной 155

- А.5 Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограммы карбонатного прекурсора для образца LR-Mg и их разность (серая линия). Синие штрихи обозначают расчетные положения пиков моноклинной фазы, черные — тригональной 155
- А.6 Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограммы карбонатного прекурсора для образца LR-Zr и их разность (серая линия). Синие штрихи обозначают расчетные положения пиков моноклинной фазы, черные — тригональной 156
- А.7 Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограммы образца LR-Mg-тв и их разность (серая линия). Синие штрихи обозначают расчетные положения пиков моноклинной фазы, черные — тригональной 156
- А.8 Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограммы образца LR-Na-тв и их разность (серая линия). Синие штрихи обозначают расчетные положения пиков моноклинной фазы, черные — тригональной 157
- А.9 Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограммы образца LR-K-тв и их разность (серая линия). Синие штрихи обозначают расчетные положения пиков моноклинной фазы, черные — тригональной 157
- А.10 Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограммы образца LR-Cr и их разность (серая линия). Синие штрихи обозначают расчетные положения пиков моноклинной фазы, черные — тригональной 158
- А.11 Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограммы образца LR-Zr и их разность (серая линия). Синие штрихи обозначают расчетные положения пиков моноклинной фазы, черные — тригональной 158
- А.12 Дифференциальные и интегральные кривые распределения агломератов по размерам для карбонатного прекурсора образца LR-CC (а, б) и для гидроксидного прекурсора образца LR-CH (в, г) . 159
- А.13 Зависимости омических сопротивлений от напряжения разряда образцов серии LRC 160
- А.14 Микрофотографии карбонатных прекурсоров для образцов LR-Cr, LR-Mg, LR-Zr 161

- А.15 Кристаллиты образцов LRC-50/50 (а, б), LRC-35/65 (в, г) и LRC-20/80 (д, е), прошедших 110 циклов заряда/разряда, с отмеченными областями анализа EDX 161
- А.16 Фотоэлектронные спектры Mn2p оксидов: LR (а), LR-Mg (б), LR-Cr (в), LR-Zr (г), LR-Mg-ТВ (д) 162
- А.17 Фотоэлектронные спектры Co2p3 оксидов: LR (а), LR-Mg (б), LR-Cr (в), LR-Zr (г), LR-Mg-ТВ (д) 162
- А.18 Фотоэлектронные спектры Ni2p3 оксидов: LR (а), LR-Mg (б), LR-Cr (в), LR-Zr (г), LR-Mg-ТВ (д) 163

Список таблиц

1	Заложенные мольные доли металлов во всех синтезированных оксидах	53
2	Морфология полученных оксидов и данные их элементного ICP-MS анализа	65
3	Энергии связи на исходной поверхности оксидов	67
4	Результаты локального EDX анализа по данным просвечивающей микроскопии (см. Рисунок 3.7)	70
5	Характеристики выбранных допантов в сравнении с аналогичными данными для марганца, никеля, кобальта и лития	77
6	Данные элементного анализа допированных образцов и образца LR .	78
7	Параметры ячейки тригональной фазы в допированных образцах . .	84
8	Энергии связи на исходной поверхности оксидов	84
9	Сравнение удельных емкостей, величин необратимой емкости в первом цикле до 4.8 В и теоретических значений разрядной емкости оксидов	88
10	Данные элементного анализа методом ICP-MS и морфология обогащенных литием оксидов разных составов	93
11	Параметры ячеек и размер кристаллитов оксидов серии LRC	96
12	Энергии связи на исходной поверхности оксидов	96
13	Магнитные характеристики образцов серии LRC	97
14	Результаты локального EDX анализа по данным просвечивающей микроскопии (см. Рисунок 3.34)	104
15	Коэффициенты диффузии ионов лития на заряде и разряде ячеек, рассчитанные по данным ЦВА	109
16	Параметры элементарных ячеек для смешанных карбонатов - прекурсоров образцов серии LRC и размер их кристаллитов, а также параметры элементарных ячеек карбонатов марганца, никеля, кобальта из литературных данных [166]	164
17	Параметры элементарной ячейки и размеры кристаллитов для карбонатных прекурсоров образца LR и допированных образцов . .	164

- 18 Результаты локального EDX анализа по данным просвечивающей микроскопии отработанных катодных материалов (см. Рисунок А.15) 165

Приложение А

Дополнительный иллюстративный материал

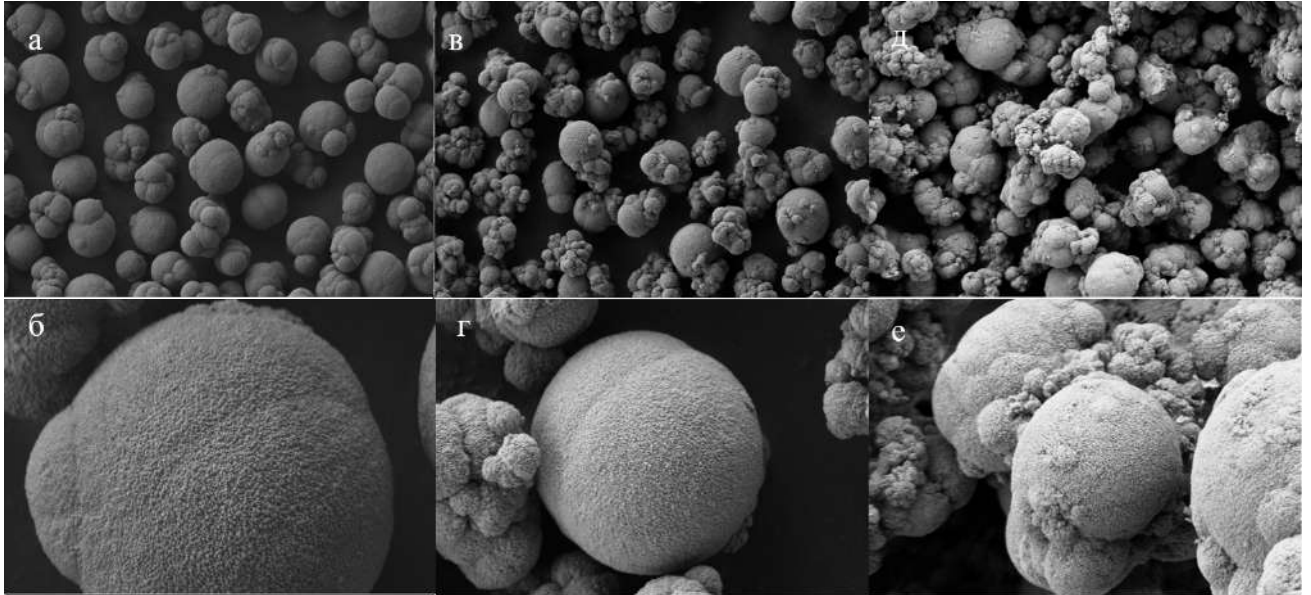


Рисунок А.1 — Микрофотографии карбонатных прекурсоров для образцов LRC-50/50 (а, б), для образцов LRC-35/65 (в, г) и для образцов LRC-20/80 (д, е)

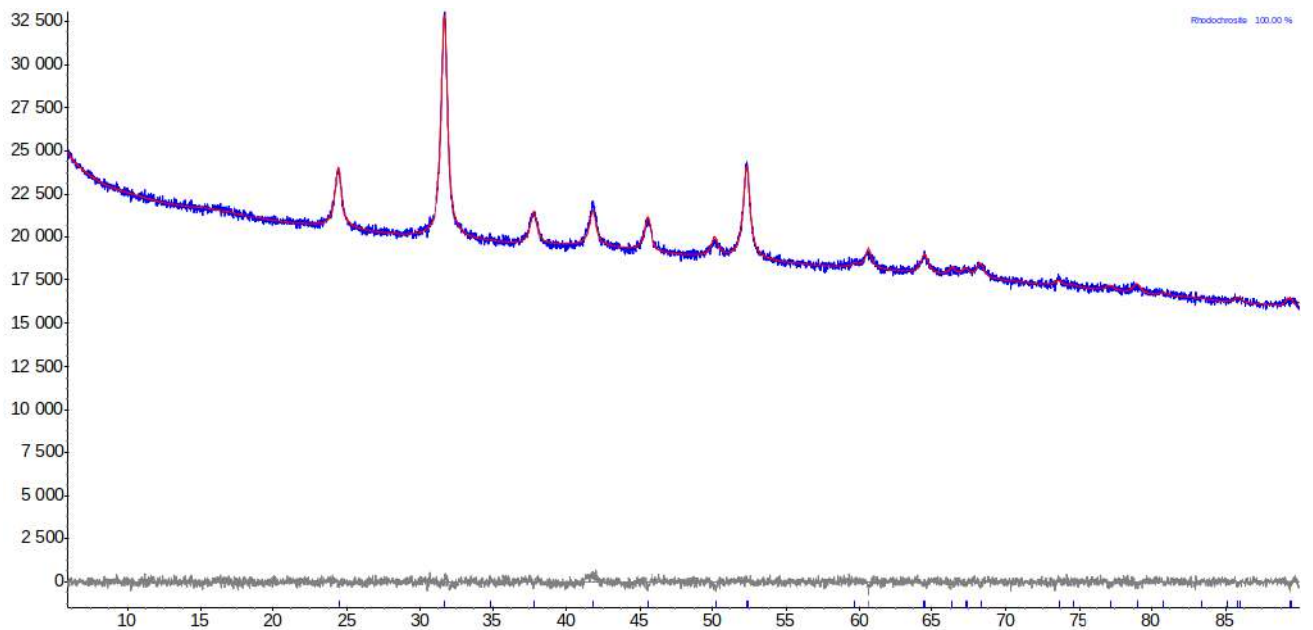


Рисунок А.2 — Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограммы карбонатного прекурсора для образца LRC-35/65 и их разность (серая линия). Синие штрихи обозначают расчетные положения

ПИКОВ

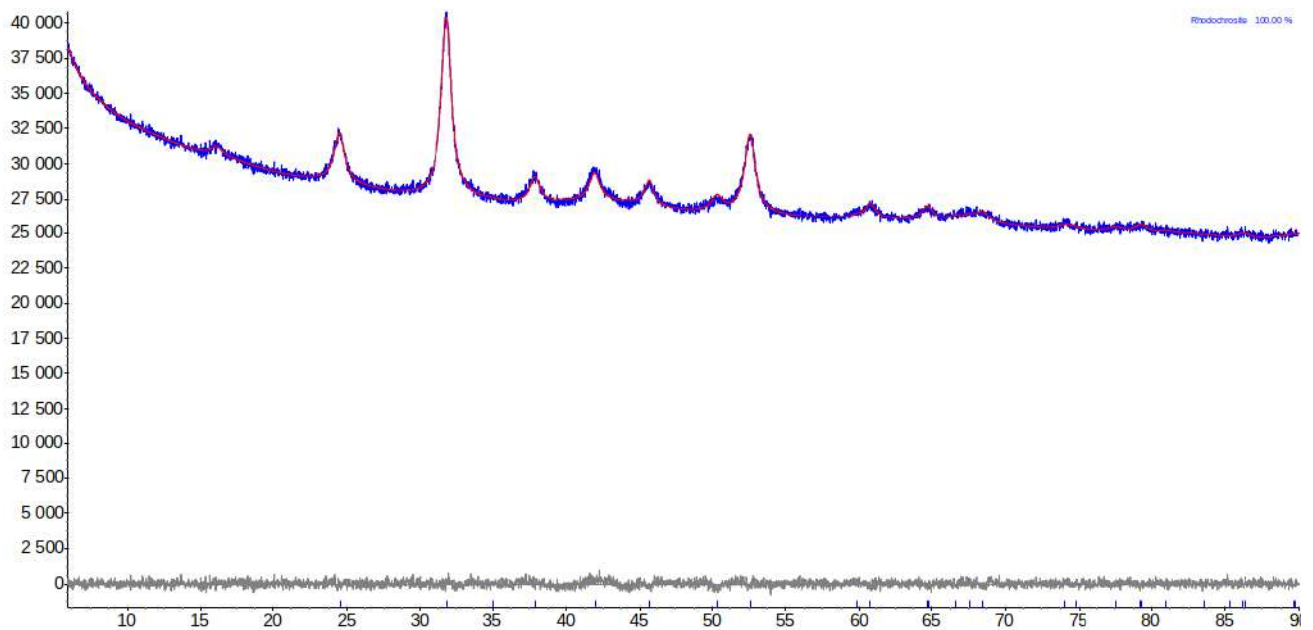


Рисунок А.3 — Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограммы карбонатного прекурсора для образца LRC-20/80 и их разность (серая линия). Синие штрихи обозначают расчетные положения

ПИКОВ

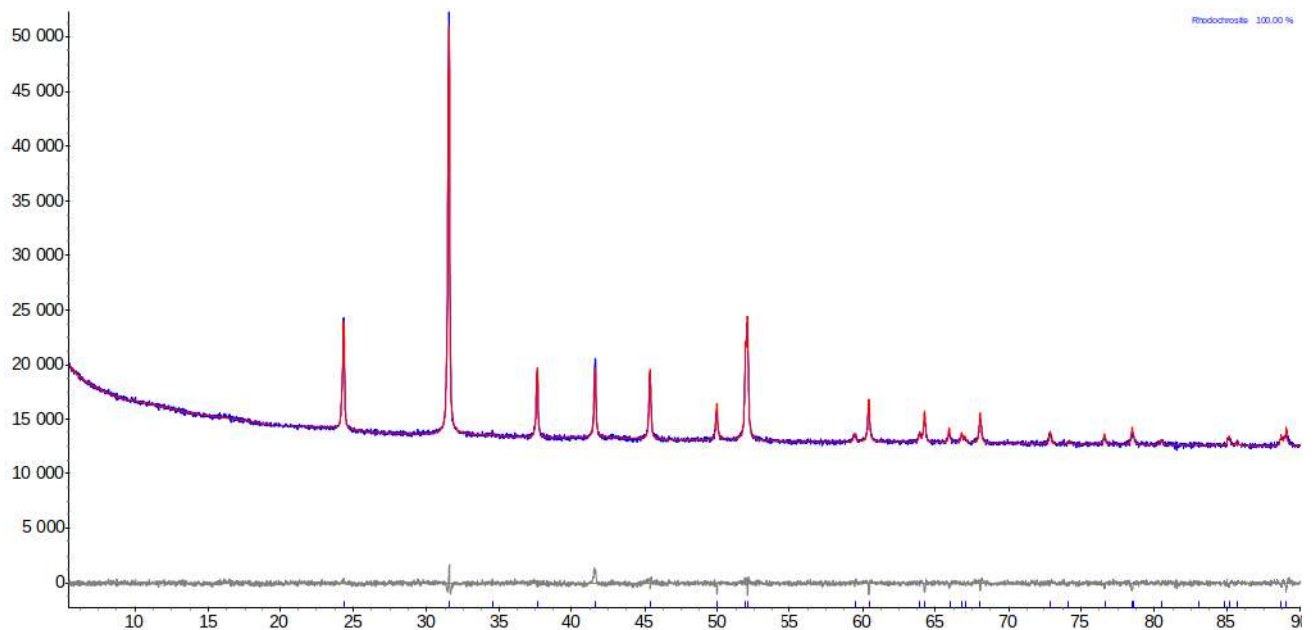


Рисунок А.4 — Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограммы карбонатного прекурсора для образца LR-Cr и их разность (серая линия). Синие штрихи обозначают расчетные положения пиков моноклинной фазы, черные — тригональной

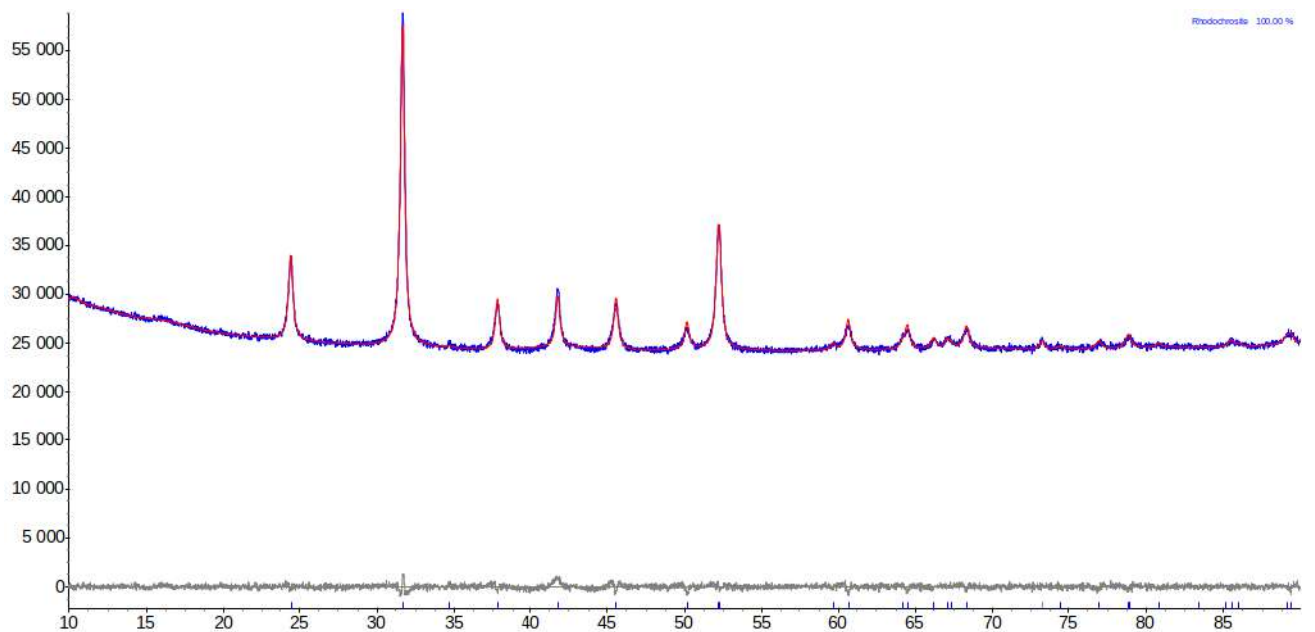


Рисунок А.5 — Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограммы карбонатного прекурсора для образца LR-Mg и их разность (серая линия). Синие штрихи обозначают расчетные положения пиков моноклинной фазы, черные — тригональной

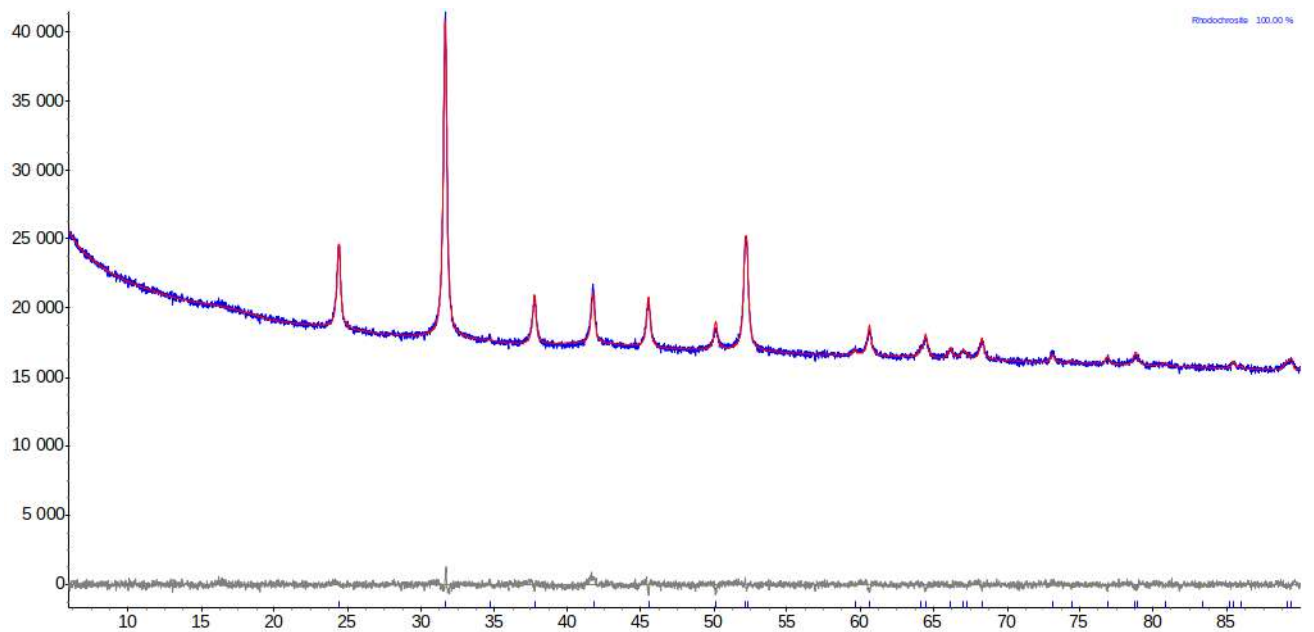


Рисунок А.6 — Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограммы карбонатного прекурсора для образца LR-Zr и их разность (серая линия). Синие штрихи обозначают расчетные положения пиков моноклинной фазы, черные — тригональной

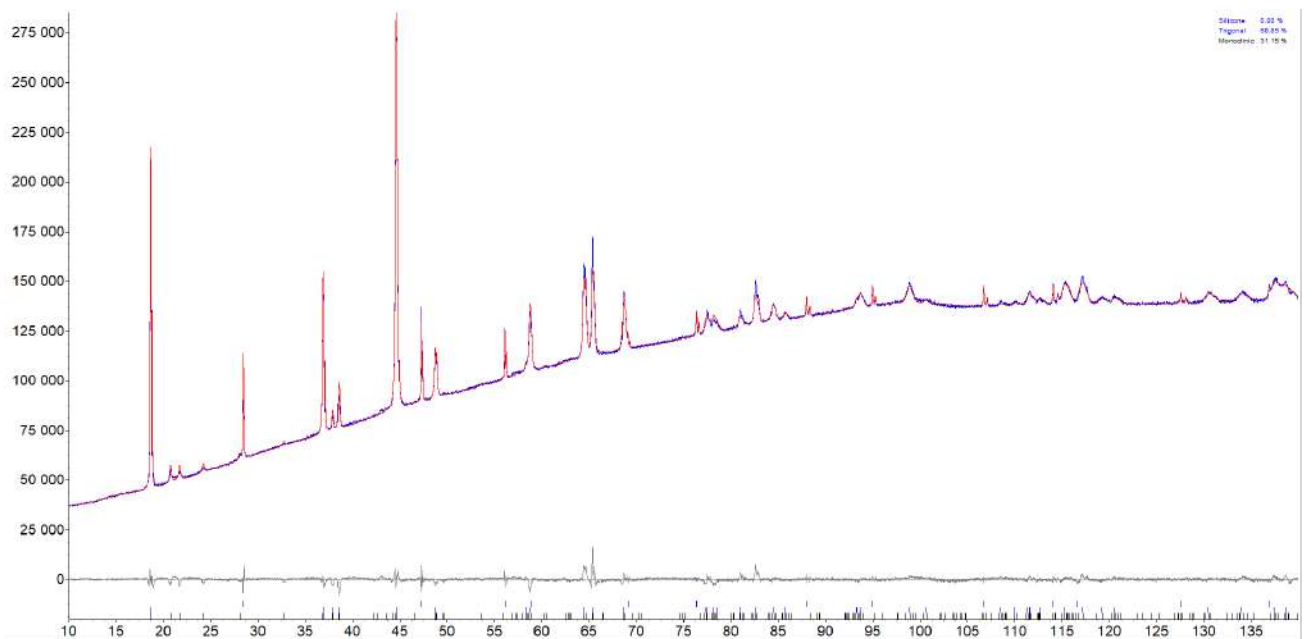


Рисунок А.7 — Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограммы образца LR-Mg-тв и их разность (серая линия). Синие штрихи обозначают расчетные положения пиков моноклинной фазы, черные — тригональной

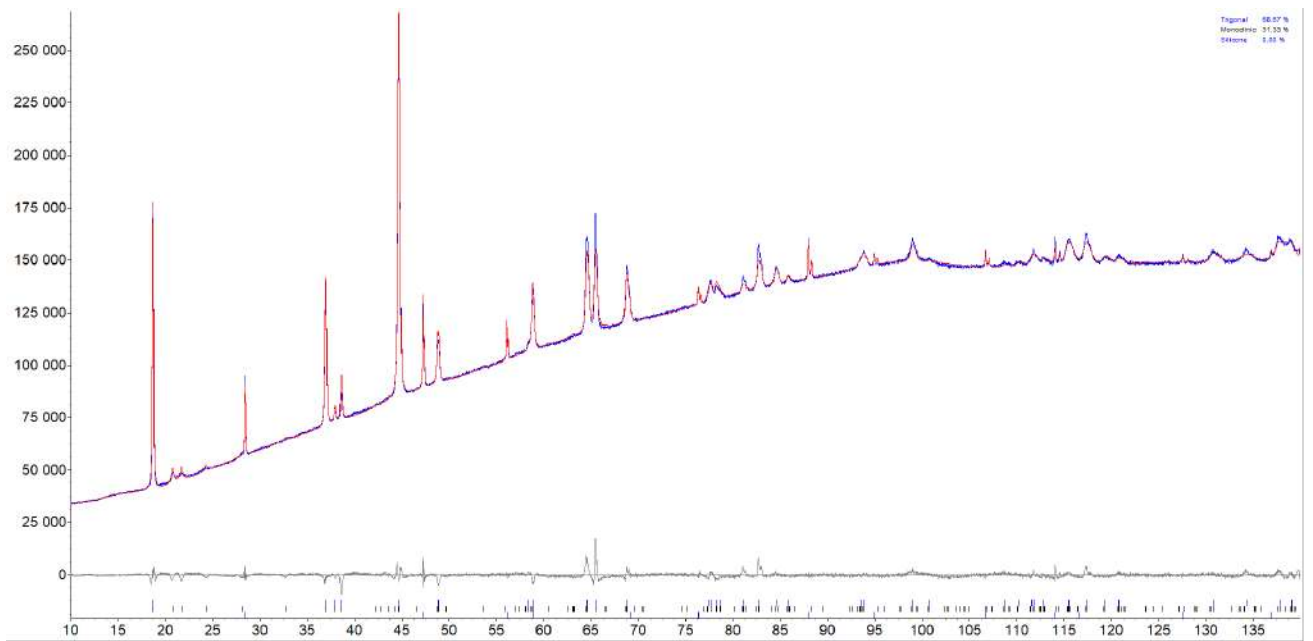


Рисунок А.8 — Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограммы образца LR-Na-тв и их разность (серая линия). Синие штрихи обозначают расчетные положения пиков моноклинной фазы, черные — тригональной

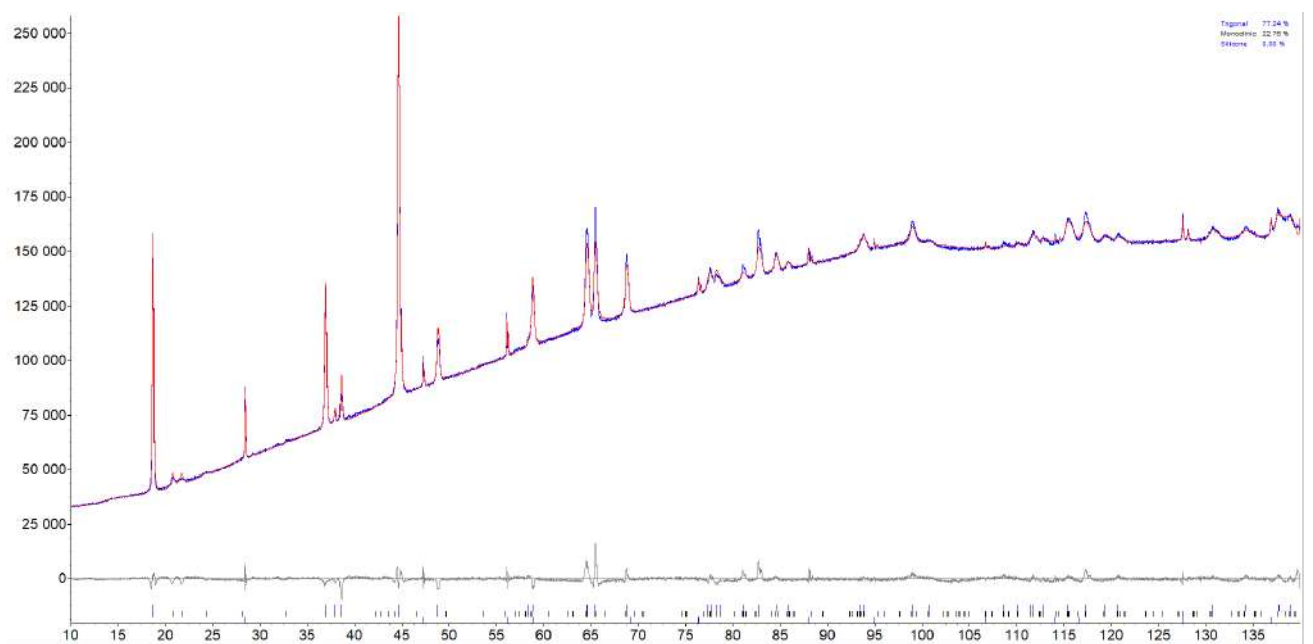


Рисунок А.9 — Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограммы образца LR-K-тв и их разность (серая линия). Синие штрихи обозначают расчетные положения пиков моноклинной фазы, черные — тригональной

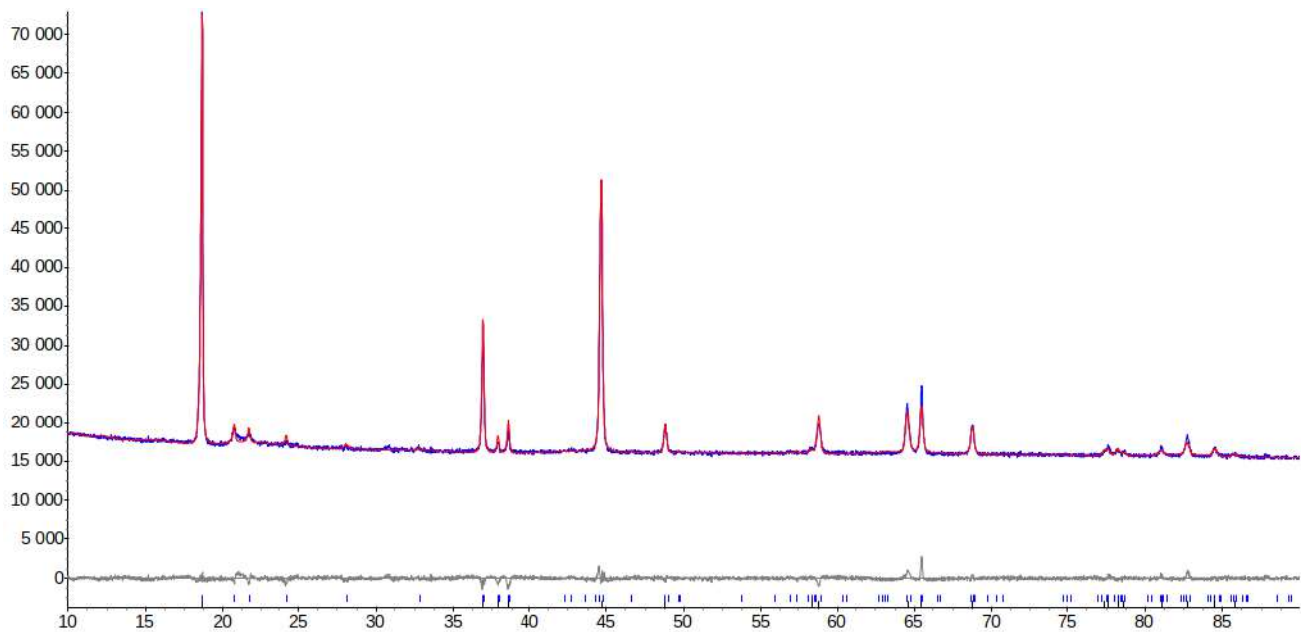


Рисунок А.10 — Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограммы образца LR-Cr и их разность (серая линия). Синие штрихи обозначают расчетные положения пиков моноклинной фазы, черные — тригональной

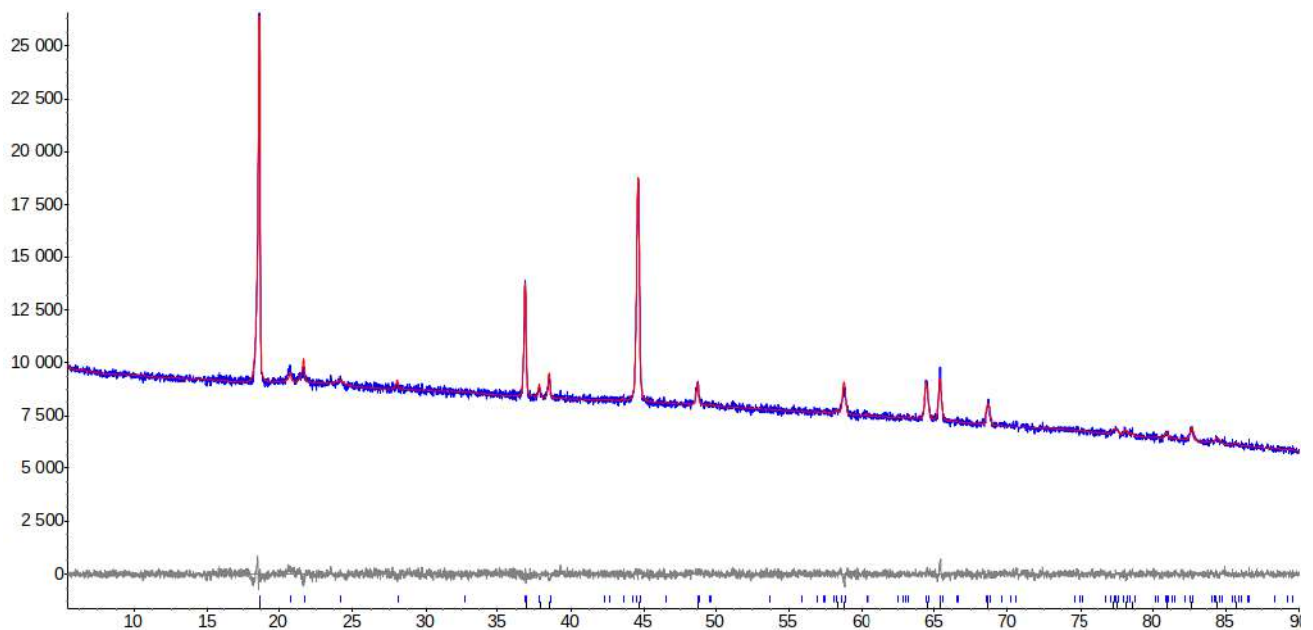


Рисунок А.11 — Теоретическая (красная линия) и экспериментальная (синяя линия) дифрактограммы образца LR-Zr и их разность (серая линия). Синие штрихи обозначают расчетные положения пиков моноклинной фазы, черные — тригональной

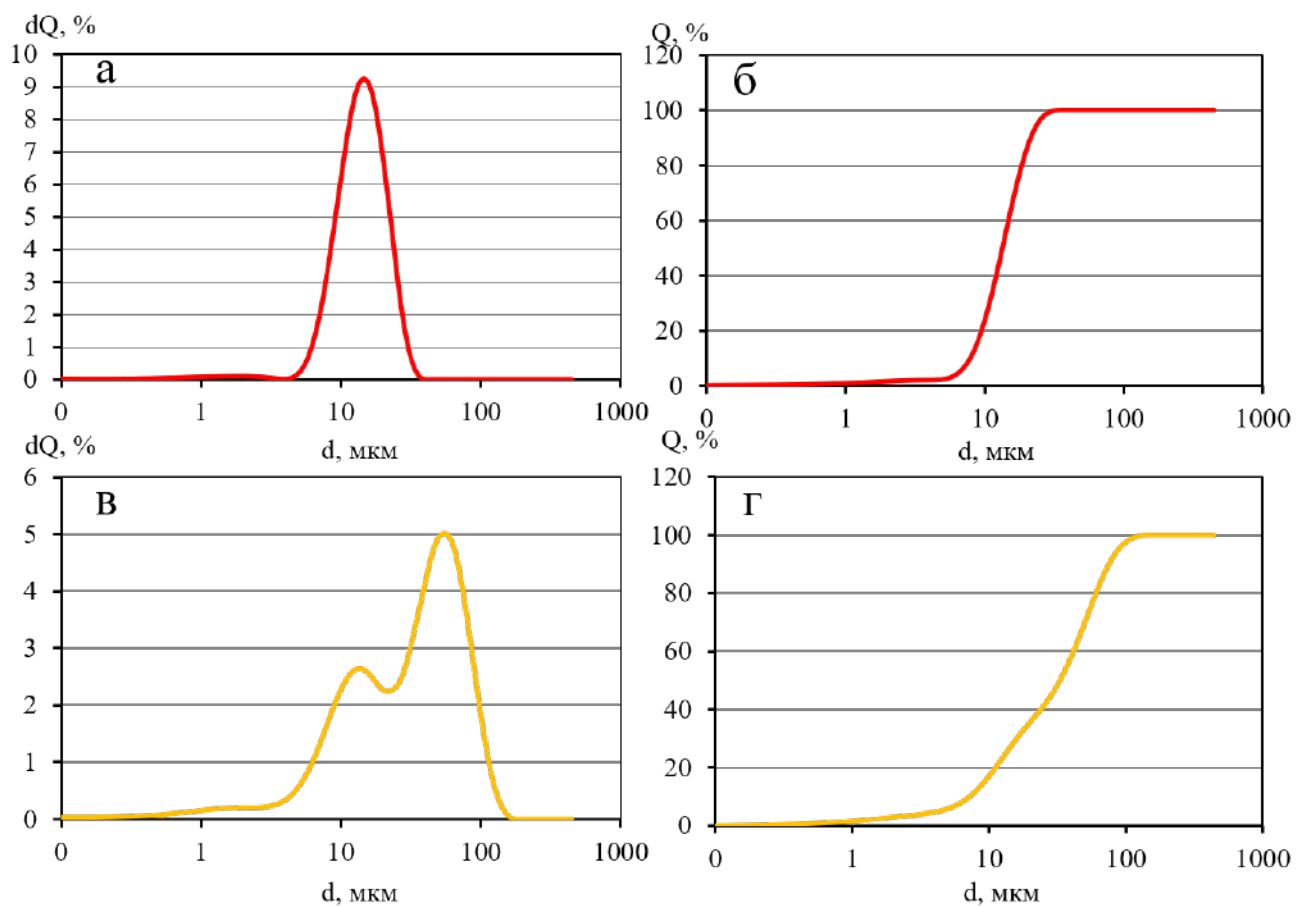


Рисунок А.12 — Дифференциальные и интегральные кривые распределения агломератов по размерам для карбонатного прекурсора образца LR-CC (а, б) и для гидроксидного прекурсора образца LR-CH (в, г)

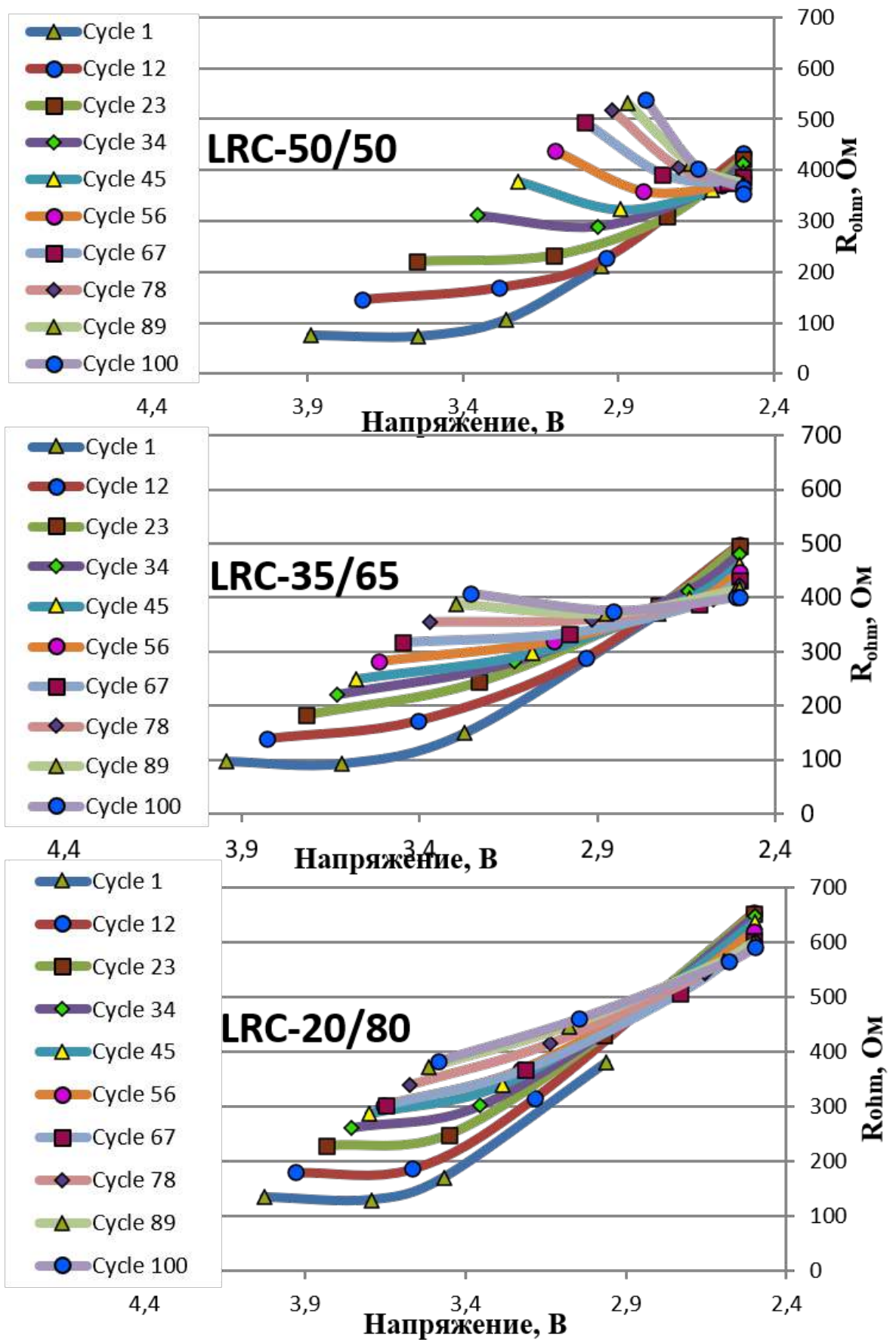


Рисунок А.13 — Зависимости омических сопротивлений от напряжения разряда образцов серии LRC

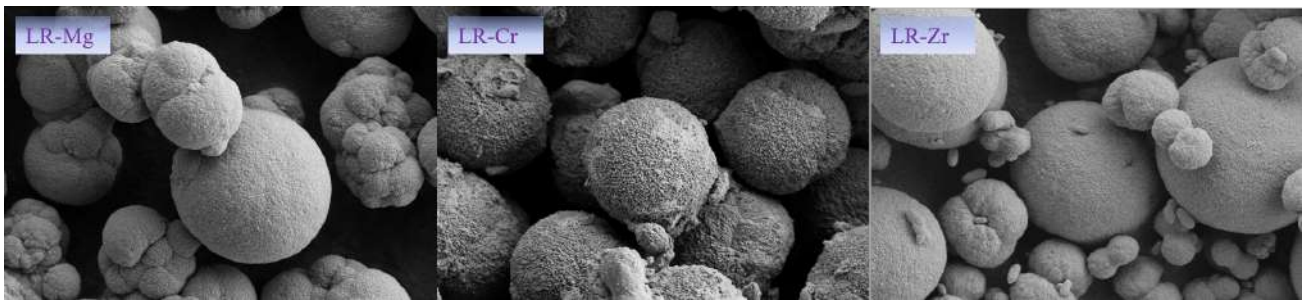


Рисунок А.14 — Микрофотографии карбонатных прекурсоров для образцов LR-Cr, LR-Mg, LR-Zr

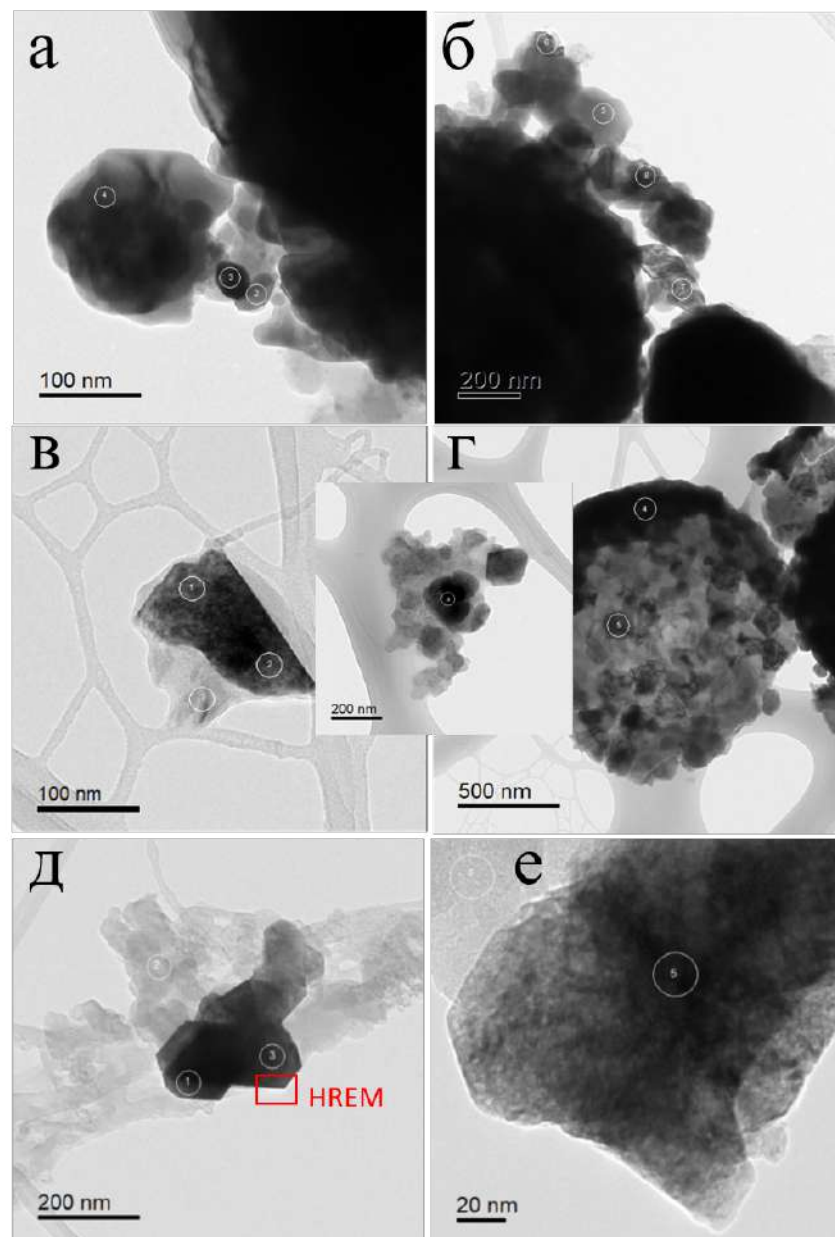


Рисунок А.15 — Кристаллиты образцов LRC-50/50 (а, б), LRC-35/65 (в, г) и LRC-20/80 (д, е), прошедших 110 циклов заряда/разряда, с отмеченными областями анализа EDX

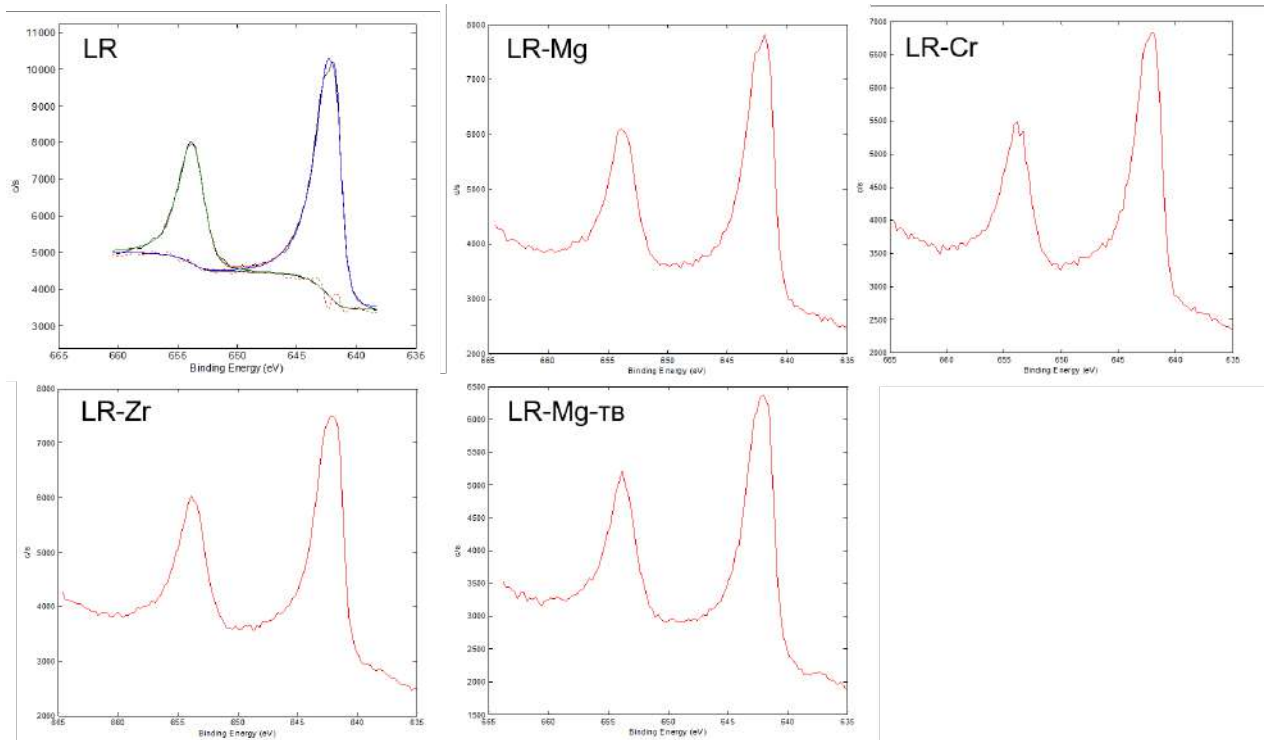


Рисунок А.16 — Фотоэлектронные спектры Mn2p оксидов: LR (а), LR-Mg (б), LR-Cr (в), LR-Zr (г), LR-Mg-тв (д)

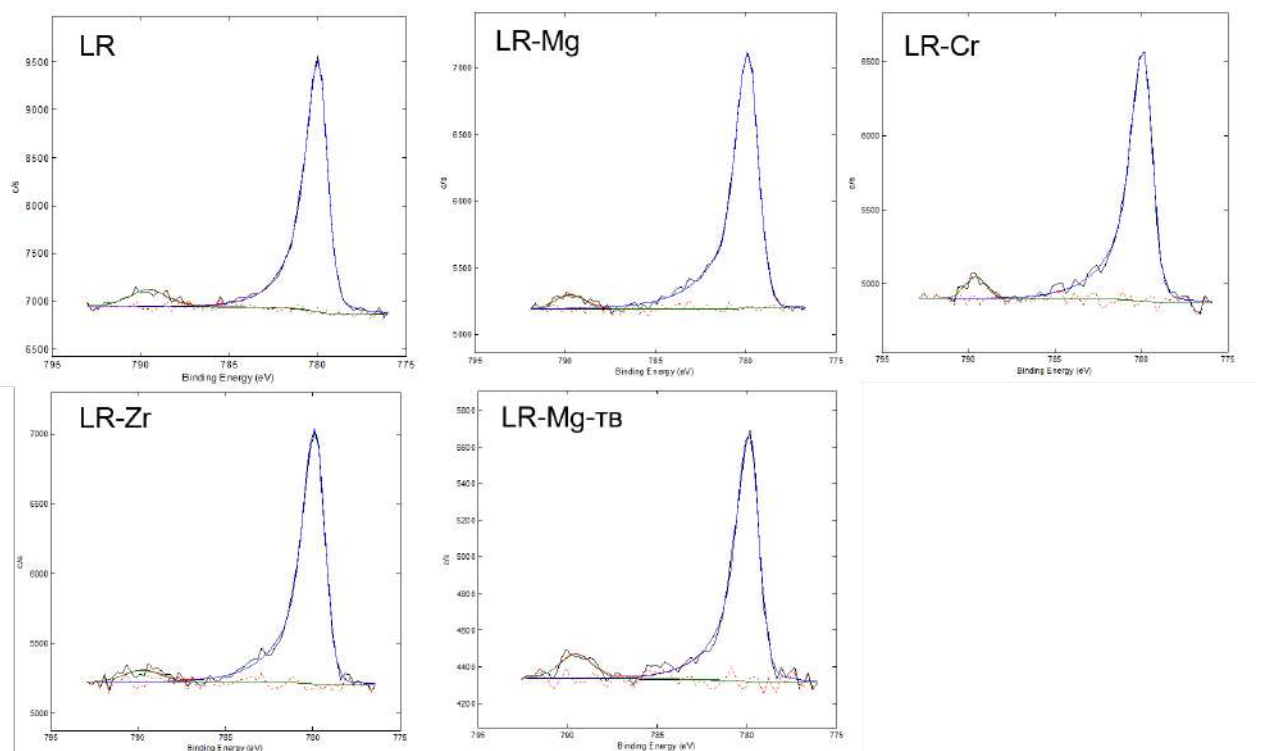


Рисунок А.17 — Фотоэлектронные спектры Co2p3 оксидов: LR (а), LR-Mg (б), LR-Cr (в), LR-Zr (г), LR-Mg-тв (д)

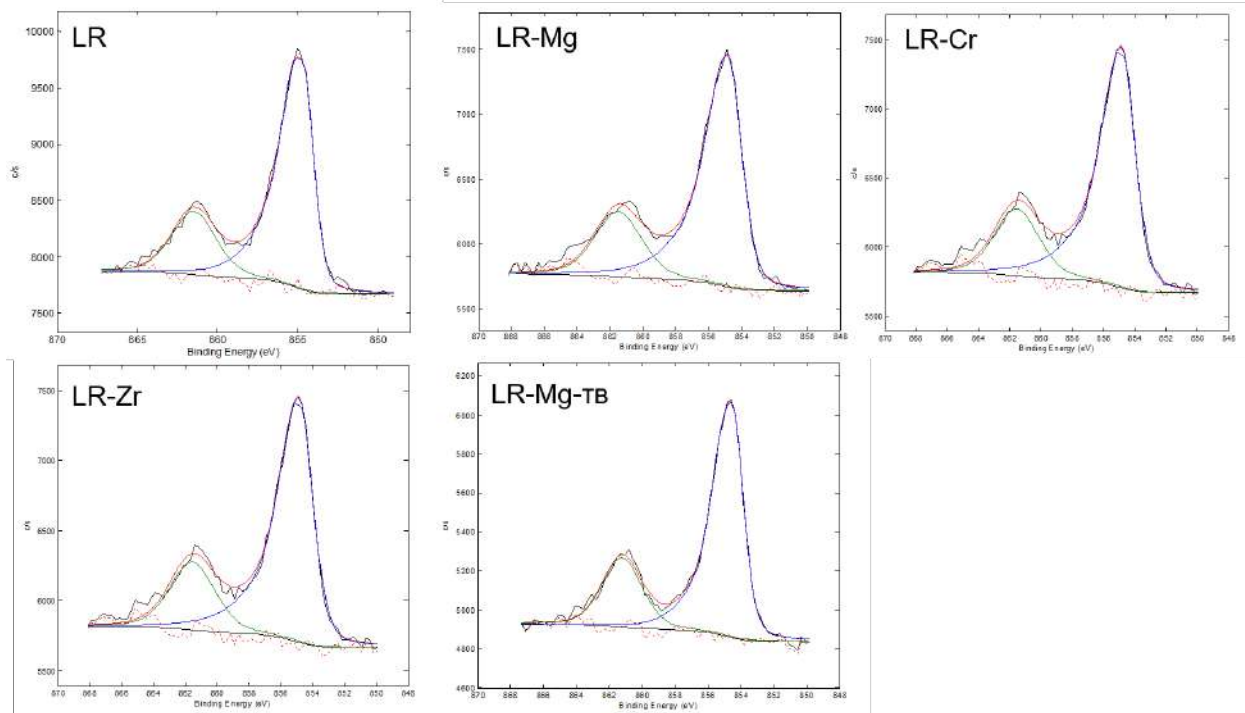


Рисунок А.18 — Фотоэлектронные спектры Ni2p₃ оксидов: LR (а), LR-Mg (б), LR-Cr (в), LR-Zr (г), LR-Mg-тв (д)

Приложение Б

Дополнительные табличные данные

Таблица 16 — Параметры элементарных ячеек для смешанных карбонатов - прекурсоров образцов серии LRC и размер их кристаллитов, а также параметры элементарных ячеек карбонатов марганца, никеля, кобальта из литературных данных [166]

	MnCO ₃	NiCO ₃	CoCO ₃	прекурсор LRC-50/50	прекурсор LRC-35/65	прекурсор LRC-20/80
ОКР, нм	-	-	-	36.3(3)	12.6(2)	7.3(1)
a, Å	4.7771	4.598	4.658	4.795	4.754	4.745
c, Å	15.664	14.723	14.958	15.568	15.431	15.354
V, Å ³	309.572	269.507	281.075	309.940	302.020	299.360

Таблица 17 — Параметры элементарной ячейки и размеры кристаллитов для карбонатных прекурсоров образца LR и допированных образцов

Образец	прекурсор LR	прекурсор LR-Cr	прекурсор LR-Mg	прекурсор LR-Zr
ОКР, нм	60.2	94	27.8	35.1
a, Å	4.7541	4.7680	4.7524	4.7540
c, Å	15.5027	15.5540	15.4944	15.5099
V, Å ³	303.43	306.229	303.06	303.57

Таблица 18 — Результаты локального EDX анализа по данным просвечивающей микроскопии отработанных катодных материалов (см. Рисунок А.15)

Образец	Область анализа	Мольные доли металлов		
		Mn/ \sum Me	Co/ \sum Me	Ni/ \sum Me
LRC-50/50	2	0.694	0.147	0.158
	3	0.603	0.161	0.237
	4	0.485	0.184	0.330
	5	0.399	0.230	0.371
	6	0.424	0.224	0.351
	7	0.440	0.176	0.384
	8	0.482	0.334	0.184
LRC-35/65	1	0.559	0.213	0.229
	2	0.556	0.22	0.216
	3	0.532	0.235	0.233
	4	0.468	0.239	0.292
	5	0.469	0.246	0.284
	6	0.339	0.305	0.357
	8	0.416	0.266	0.319
	9	0.501	0.237	0.262
LRC-20/80	1	0.443	0.266	0.291
	2	0.442	0.266	0.292
	3	0.429	0.296	0.275