

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Куриленко Константин Александрович

**МОДИФИКАЦИЯ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
 $\text{Li}(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

1.4.15 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2024

Диссертация подготовлена на кафедре неорганической химии Химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова.

Научный руководитель: **Шляхтин Олег Александрович**
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Скундин Александр Мордухаевич**
доктор химических наук, профессор,
Институт физической химии и электрохимии имени
А. Н. Фрумкина РАН, главный научный сотрудник

Пуха Владимир Егорович
доктор физико-математических наук,
Факультет фундаментальной физико-химической
инженерии МГУ имени М. В. Ломоносова, профессор

Шариков Феликс Юрьевич
доктор технических наук, Санкт-Петербургский горный
университет императрицы Екатерины II, главный
научный сотрудник

Защита диссертации состоится «24» мая 2024 года в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы д. 1, стр. 3, Химический факультет, ауд. 446.

Е-mail: ea_er@mail.ru (Еремина Е.А., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8), konst.kurilenko@yandex.ru (Куриленко К.А., соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М. В. Ломоносова (Ломоносовский проспект, д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/2947>.

Автореферат разослан «21» апреля 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Еремина Елена Алимовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В связи с повсеместным развитием и применением электротехнических устройств, от смартфонов до электромобилей, все более ужесточаются требования, предъявляемые к источникам тока. Необходимым становится дальнейшее увеличение удельной разрядной емкости, в том числе при высоких токах разряда, и ее сохранение при длительном циклировании. Компонентом аккумулятора, в наибольшей степени лимитирующим увеличение данного параметра для устройства в целом, является катодный материал. В настоящее время большое распространение получили катодные материалы на основе замещенного кобальтата лития $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, имеющие электрохимическую емкость свыше 200 мА·ч/г.

Основными факторами, ограничивающими повсеместное использование материалов данного типа, являются недостаточная скорость (де)интеркаляции ионов лития, гистерезис напряжения, выделение кислорода и падение рабочего потенциала при циклировании. Кроме этого, расширению сферы применения этой группы материалов на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, обогащенных литием и обладающих повышенной электрохимической емкостью, препятствует их взаимодействие с органическим электролитом при потенциалах 4.4-4.8 В относительно Li^+/Li .

Варьирование соотношения переходных металлов в В-подрешетке $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ является действенным способом оптимизации термической и структурной стабильности этих материалов, а управление морфологией и степенью агломерации частиц при синтезе позволяет уменьшить средние расстояния диффузии ионов Li^+ при их (де)интеркаляции в ходе электрохимического циклирования. В то же время отсутствие ясного понимания процессов фазообразования $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ осложняет получение материалов с воспроизводимыми функциональными свойствами.

Эффективным способом улучшения электрохимических параметров катодных материалов является создание композитов на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ с различными соединениями-модификаторами. По типу влияния на электрохимические свойства катодных материалов эти соединения можно разделить на две группы. Первые из них способствуют улучшению электрического контакта между частицами катодного материала и посредством этого влияют на интенсивность интеркаляции Li^+ . Модификаторы второй группы наносятся на поверхность кристаллитов активного материала с целью ограничения его электрохимического взаимодействия с электролитом, приводящего к деградации активного материала и его электрохимических свойств в ходе циклирования.

Модифицирующие добавки на основе углеродных материалов увеличивают электронную и, в меньшей степени, ионную проводимость композитного материала. В

качестве прекурсоров этих добавок используют различные органические вещества, от сахарозы до полипиррола, которые позволяют получать углеродные кластеры или пленку на поверхности $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$. В то же время основные требования к источникам углерода не сформулированы, а их влияние на свойства образующихся покрытий до настоящего времени не изучено. В еще большей степени это относится к модификаторам второй группы, выбор которых до настоящего времени производился авторами достаточно произвольно; в лучшем случае учитывалось наличие у них электронной или ионной проводимости.

С учётом вышесказанного целью данной работы являлся поиск методов повышения электрохимической емкости и токонесущей способности композитных катодных материалов на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$.

Для достижения данной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Изучить взаимодействие $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ с углеродом и продуктами пиролиза органических прекурсоров для последующей разработки неразрушающих методов нанесения углеродных покрытий и провести сравнительный анализ влияния различных органических прекурсоров и условий их карбонизации на характеристики получаемого аморфного углеродного материала.

2. Осуществить поиск добавок, обладающих высокой химической инертностью по отношению к $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, выявить возможные механизмы влияния таких добавок на свойства катодного материала и разработать оптимальные методы их введения, обеспечивающие максимальное положительное воздействие добавок на электрохимические свойства композита.

3. Синтезировать композитные катодные материалы на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, содержащие одновременно инертную добавку и углерод; исследовать влияние двухкомпонентных покрытий «инертная добавка - углерод» на кинетику (де)интеркаляции ионов Li^+ в структуру $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ и определяемые ей электрохимические свойства.

Научная новизна может быть сформулирована в виде следующих положений:

1. При исследовании процессов фазообразования $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ показано, что наличие стадии предварительного изотермического отжига при 500°C сопровождается уменьшением размера частиц и увеличением катионного разупорядочения.

2. Обнаружено и исследовано не описанное в литературе интенсивное взаимодействие $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ с углеродом и промежуточными продуктами пиролиза органических соединений при температурах выше 350°C . Показано, что первой стадией взаимодействия является катионное разупорядочение $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$. Интенсивность взаимодействия снижается при использовании органических прекурсоров с высокими температурами плавления ($T > 200^\circ\text{C}$), не содержащих кислорода.

3. Синтезированы композиты $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2 - \text{CeO}_2$, для которых обнаружено каталитическое воздействие наночастиц CeO_2 , находящихся в контакте с

кристаллитами катодного материала, на процессы обратимого окисления ионов O^{2-} в подрешетке $[MO_6]$ при потенциалах циклирования $Li[Li,Ni,Mn,Co]O_2$ выше 4.4 В. Введение диоксида церия и его производных на начальных стадиях синтеза способствует также уменьшению размера кристаллитов $Li[Li,Ni,Mn,Co]O_2$. Данные воздействия позволяют увеличить электрохимическую емкость композитов до значений свыше 220 $mA \cdot h/g$.

4. Впервые получены и охарактеризованы композитные катодные материалы на основе $Li[Li_{0.13}Ni_{0.20}Mn_{0.47}Co_{0.20}]O_2$ с двухкомпонентным покрытием « CeO_2 – углерод» с электрохимической емкостью более 230 $mA \cdot h/g$. Наличие пленки, содержащей sp^2 -гибридный углерод, на поверхности $Li[Li,Ni,Mn,Co]O_2$ уменьшает поляризацию на границе активной фазы с электролитом при циклировании.

Практическая значимость работы

Изученные в ходе работы закономерности фазообразования, механизмы влияния оксидных добавок и взаимосвязи «состав – синтез – строение – свойства» для композитных материалов на основе $Li[Li,Ni,Mn,Co]O_2$ открывают возможности для научно-обоснованного использования новых добавок и разработки оптимальных методов их нанесения.

Возможные области применения проводящих углеродных покрытий, предложенных в данной работе, не ограничены катодными материалами на основе $Li[Li,Ni,Mn,Co]O_2$. Они могут быть использованы и для других востребованных рынком катодных материалов, содержащих окислители. Значительный практический эффект, связанный с увеличением обратимой электрохимической емкости материалов на основе $Li[Li,Ni,Mn,Co]O_2$, может дать целенаправленное использование добавок и покрытий на основе нанокристаллического CeO_2 .

Положения, выносимые на защиту

1. Диоксид церия может способствовать стабилизации процессов обратимого селективного окисления O^{2-}/O^- при циклировании. За счет этого происходит увеличение электрохимической емкости композитов на основе $Li[Li,Ni,Mn,Co]O_2$, сохраняющееся при циклировании.

2. Содержание кислорода в углеродном прекурсор и доля sp^2 -гибридного углерода в продуктах пиролиза могут влиять на свойства пироуглеродного остатка и, в целом, композита на основе $Li[Li,Ni,Mn,Co]O_2$. Минимизация доли кислорода уменьшает степень взаимодействия $Li[Li,Ni,Mn,Co]O_2$ с продуктами пиролиза, а увеличение доли sp^2 -гибридного углерода способствует увеличению скорости (де)интеркаляции Li^+ .

3. Нанесение углеродного покрытия на композиты $Li[Li,Ni,Mn,Co]O_2$ с диоксидом церия, в отличие от нанесения на исходный $Li[Li,Ni,Mn,Co]O_2$, приводит к значительному увеличению обратимой электрохимической емкости уже при низкой скорости разряда (C/10).

4. Наличие стадии изотермических отжигов $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})(\text{OH})_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ при 500°C при синтезе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ влияет на морфологию образующихся частиц, примесный состав продуктов и, как следствие, на скорость (де)интеркаляции Li^+ в структуру активной фазы.

Публикации и апробация работы

Результаты исследования отражены в 21 печатной работе, в том числе 9 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук, в том числе в трех научных изданиях первого квартиля (Q1), индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, РИНЦ, и 12 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях по тематике работы.

Основные результаты работы представлены на следующих конференциях: Международная конференция «Наноматериалы: новые методы синтеза», Москва, 16-18 мая 2017; XIV International Conference «Topical Problems of Energy Conversion in Lithium Electrochemical Systems», 11-15 September 2016, Suzdal, Russia; Физико-химические основы разработки новых материалов и инновационных технологий, 21-23 апреля 2016 года, Москва; XIV конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии», 13-15 ноября 2015 года.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 14-08-31644, 16-33-60195, 16-08-00900).

Личный вклад автора

В диссертации представлены результаты исследований, выполненных лично автором или под его непосредственным руководством на базе Химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова в период 2013–2019 гг. Личный вклад автора в настоящую работу заключается в постановке цели и задач, разработке экспериментальных методик, непосредственном проведении экспериментов, обработке, анализе, обобщении полученных результатов и подготовке научных публикаций.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, включающих литературный обзор, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 174 страницах машинописного текста, содержит 96 рисунков и 19 таблиц. Список цитируемой литературы включает 250 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе (введение) обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели исследования, научная новизна и практическая значимость результатов работы.

Во второй главе (литературный обзор) рассмотрены основные характеристики, принципы работы и требования, предъявляемые к основным компонентам литий-ионных аккумуляторов (катод, анод и электролит), а также современные пути их развития. Особое внимание уделено катодным материалам с повышенным содержанием лития на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$. Указаны механизмы их работы, особенности морфологии и структуры, а также основные факторы, влияющие на их электрохимические характеристики. В частности, проведена систематизация методов синтеза и модификации $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$. Представлен анализ характеристик модификаторов и их влияния на структурные, морфологические и электрохимические параметры $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$. В заключении приводится обоснование актуальности данного исследования.

В третьей главе (экспериментальная часть) представлены методики синтеза и методы характеризации материалов на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$.

Синтез $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ проводили методом соосаждения гидроксидов переходных металлов (pH 9-11) с последующим обезвоживанием осадка в вакууме ($T = -40 \div 30^\circ\text{C}$, 0.1-0.3 мбар, 72 часа) или при атмосферном давлении ($T = 80^\circ\text{C}$) и последующей серией высокотемпературных отжигов смеси продуктов сушки с LiOH при $500-900^\circ\text{C}$.

Для исследования взаимодействия $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ с органическими веществами и полимерами (полистирол, поливиниловый спирт и др.), служащими в качестве источника углерода, смесь, содержащую активную фазу и 15 масс. % углеродного прекурсора, помещали в трубчатую печь Nabertherm на 15 минут при температурах $350-900^\circ$ в атмосфере аргона.

Для исследования взаимодействия $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ с оксидами (CeO_2 , Yb_2O_3 , Er_2O_3 и др.) смесь активной фазы и 1 – 30 масс. % оксида металла подвергали изотермическому отжигу при температурах $600-900^\circ\text{C}$.

Композиты на основе « $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2 - \text{CeO}_2$ » получали двумя методами. В первом из них (соосаждение), церий в виде $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ вводился в рабочий раствор перед соосаждением гидроксидов переходных металлов $(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})(\text{OH})_n - \text{Ce}(\text{OH})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Затем полученные гидроксиды смешивали с $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и подвергали изотермическим отжигам при 500 и 850°C (12 часов). При использовании другого метода (покрытие), спиртовой раствор $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ наносился на предварительно синтезированный $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$. После выпаривания спирта полученные смеси подвергали изотермическому отжигу при 600°C (2 часа). Количество вводимого CeO_2 составляло 1-10 масс. % от $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$.

Комплекс использованных в работе методов исследования был направлен на изучение:

1. Элементного состава материалов (масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, энергодисперсионный рентгеновский микроанализ);

2. Фазового состава, процессов фазообразования, а также результатов взаимодействия $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ с углеродными прекурсорами и оксидными модификаторами (рентгенофазовый анализ, уточнение структуры по методу Ритвельда, электронная дифракция);

3. Морфологии $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ и композитов на его основе (растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, измерения удельной поверхности по методу BET);

4. Состава пироуглеродных покрытий (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния);

5. Количества остаточного углерода (термогравиметрия с анализом выделяющихся газов);

6. Электрохимических характеристик $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ и композитов на его основе (циклическая вольтамперометрия, гальваностатическое циклирование, спектроскопия электрохимического импеданса, гальваностатическое прерывистое титрование).

При исследовании электрохимических характеристик смесь для приготовления катодной пасты (85% активного материала, 10% ацетиленовой сажи (Timcal, Бельгия, выполняющей роль электропроводящей добавки), 5 % пластификатора - поливинилидендифторида, растворённого в N-метилпирролидоне) гомогенизировалась в течение 30 секунд. Полученная паста наносилась на сетку из нержавеющей стали толщиной 0.05 мм. Для удаления растворителя полученные электроды выдерживались в сушильном шкафу при температуре 90°C в течение 1 часа. После прессования под давлением 1 т/см² в течение 30 с электроды сушили в вакууме (0.5-1.0 мбар) при температуре 120°C в течение 8 часов. Масса активного материала на пластинах составляла 10-20 мг на 1 см². Анод и электрод сравнения изготавливались из лития марки ЛЭ-1 накатыванием его на никелевую сетку с приваренным к ней токоподводом из никелевой фольги. Изолированные с помощью сепаратора (пористый пропилен) активный электрод, противоэлектрод и электрод сравнения помещались в герметичную тефлоновую ячейку. Содержание воды в боксе при сборке ячеек не превышало 0.5 ppm.

Гальваностатические зарядно-разрядные кривые и циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали с помощью потенциостата-гальваностата 100N Metrohm Autolab (Швейцария) и потенциостата Biologic VMP-3 в диапазоне потенциалов 2÷4.6 (4.8) В относительно Li^+/Li при температуре 25°C. Плотность тока при циклировании составляла 10 – 400 мА на 1 г активного материала. Скорость развертки потенциала при ЦВА составляла 50 -1000 мВ/с.

В четвертой главе (результаты и обсуждение) текущей работы представлены и обсуждены основные экспериментальные результаты работы.

1. Катодные материалы на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$

Для изучения фазообразования $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ соосажденные $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})(\text{OH})_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ подвергали серии изотермических отжигов при 500-900°C (Рис. 1А).

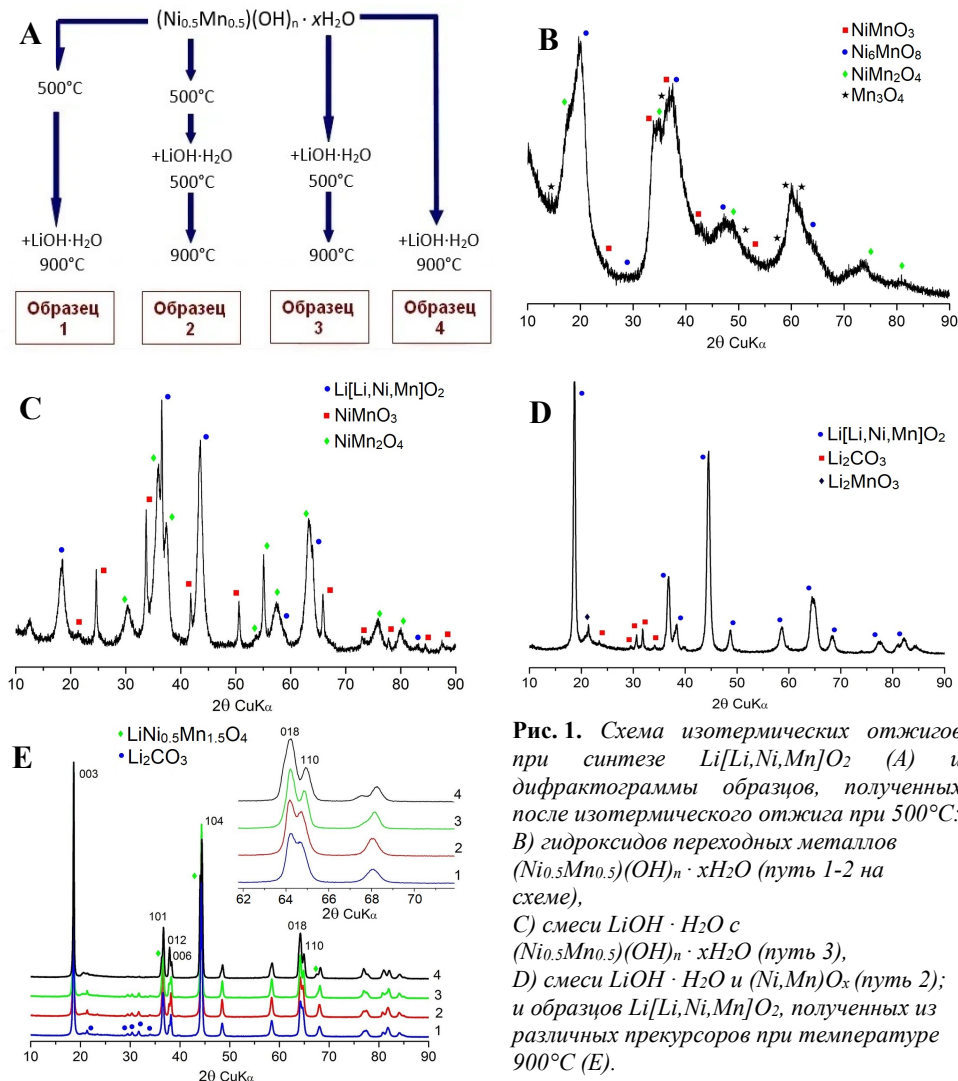


Рис. 1. Схема изотермических отжигов при синтезе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ (А) и дифрактограммы образцов, полученных после изотермического отжига при 500°C: В) гидроксидов переходных металлов $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})(\text{OH})_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (путь 1-2 на схеме), С) смеси $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ с $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})(\text{OH})_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (путь 3), Д) смеси $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_x$ (путь 2); и образцов $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$, полученных из различных прекурсоров при температуре 900°C (Е).

В зависимости от наличия или отсутствия дополнительной стадии изотермического отжига сублимационных криогелей $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})(\text{OH})_n$ при 500°C фазообразование $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ может протекать по двум различным путям.

При наличии этой стадии при 500°C возможно формирование фаз NiMnO_3 и NiMn_2O_4 (Образцы 1,2, Рис. 1В) [1], которые при дальнейшем введении лития в виде $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ трансформируются в слоистый гексагональный $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ (Рис. 1С). Несмотря на большое количество дефектов структуры, проявляющееся в значительном уширении пиков, формирование кристаллических фаз ильменита и шпинели при 500°C, по-видимому, затрудняет процесс упорядочения катионов между подрешетками слоистого $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ при 900°C (Рис. 1D).

В случае отсутствия промежуточной стадии изотермического отжига сублимационных гидроксидов при 500°C синтез $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$, по-видимому, протекает без образования промежуточных кристаллических продуктов, затрудняющих кристаллографическое упорядочение, однако может сопровождаться одновременным образованием шпинели $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

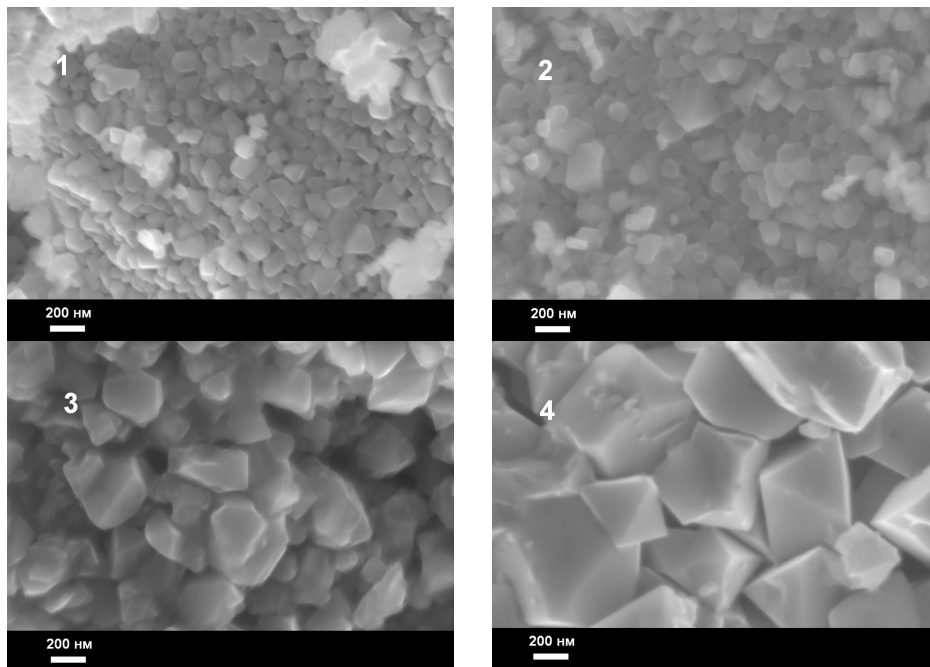


Рис. 2. Микрофотографии образцов $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$, полученных при 900°C различными методами (см. рис. 1А).

Согласно данным растровой электронной микроскопии (Рис. 2), размер кристаллитов $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ при 900°C увеличивается от 150-200 нм у образцов серий 1 и 2 до 800 нм у серии 4. В первом и втором образце литий вводился в смесь оксидных фаз, полученную термическим разложением при 500°C смеси гидроксидов переходных металлов. Частицы

шпинели и ильменита, видимо, выступают в качестве ингибитора роста частиц $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$, что позволяет получать кристаллиты небольших размеров. Напротив, синтез $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ из аморфных гидроксидов в расплаве LiOH при 900°C способствует интенсивному протеканию процессов фазообразования, кристаллографического упорядочения и роста зерна, имеющих близкую диффузионную природу. Из приведенных наблюдений следует, что использование промежуточных стадий синтеза является эффективным инструментом контроля размера кристаллитов. При этом следует учитывать, что процессы кристаллографического упорядочения в таких случаях протекают медленнее, чем при прямом синтезе.

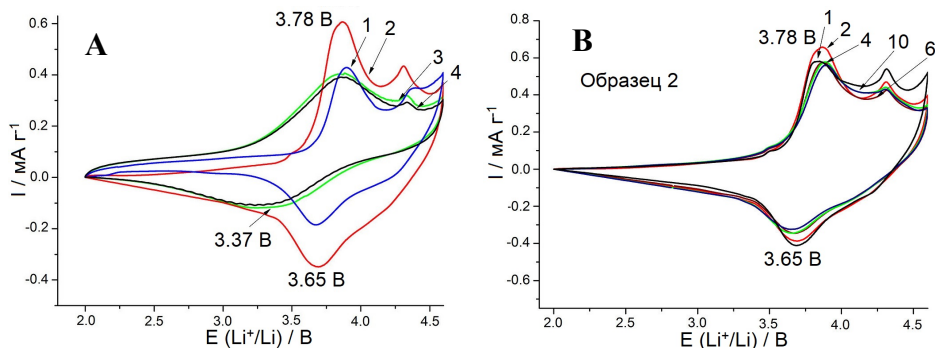


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы материалов $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ различных серий на втором цикле (А) и материала серии 2 на 1,2,4,6 и 10-м циклах (В). Скорость развертки потенциала 50 мкВ/с.

Циклические вольтамперограммы образцов различных серий приведены на рисунке 3. Вольтамперограммы первой и второй серии образцов, в отличие от остальных, имеют ярко выраженные пики в катодной и анодной областях. Положение пиков полностью соответствует литературным данным [2]. Пик в зарядной области циклической вольтамперограммы образца второй серии при 3.78 В и соответствующий ему пик при разряде 3.65 В относятся к обратимым процессам $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{4+}$. Оставшиеся два пика в анодной области, по-видимому, отвечают окислению атомов кислорода в анионной подрешетке $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ (4.3-4.45 В) и электролитному эффекту (>4.57 В) - окислению электролита с образованием пленки продуктов реакции на поверхности электродов, препятствующей процессам внедрения-экстракции лития. При дальнейшем циклировании (Рис. 3В) отношение интенсивностей пиков основного процесса $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{4+}$ (≈ 3.8 В) и пиков, соответствующих окислению кислородной подрешетки (~ 4.4 В), уменьшается, что свидетельствует о росте вклада этих необычных процессов по мере циклирования в интегральный процесс компенсации заряда при (де)интеркаляции лития.

Пики образцов третьей и четвертой серий размыты практически на всю область потенциалов, что говорит о кинетических проблемах при (де)интеркаляции ионов лития при циклировании вследствие наличия фазы шпинели и большого среднего размера частиц (до 800 нм) данных серий (Рис. 2, 3-4). Пики катодной области данных образцов сильно смещены относительно пиков анодной, что также говорит о достаточно низкой обратимости процессов интеркаляции лития в этих материалах.

Таким образом, в зависимости от наличия или отсутствия дополнительной стадии изотермического отжига сублимационных криогелей $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})(\text{OH})_n$ при 500°C фазообразование $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ может протекать по двум различным путям (Рис. 1А). При наличии стадии при 500°C , по всей видимости, формируются «неупорядоченные» фазы NiMnO_3 и NiMn_2O_4 (Рис. 1В). В случае отсутствия промежуточной стадии изотермического отжига сублимационных гидроксидов при 500°C синтез $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$, по-видимому, протекает без образования сложных оксидов никеля и марганца, однако сопровождается одновременным образованием шпинели LiMn_2O_4 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) и интенсивным ростом зерна. Электрохимические исследования образцов $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$, полученных с использованием предварительного отжига $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})(\text{OH})_n$ при 500°C , демонстрируют значительно лучшую обратимость процессов (де)интеркаляции ионов Li^+ в структуру $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$.

2. Химическое взаимодействие $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ с углеродом и углеродными прекурсорами

Изучение основных стадий химического взаимодействия с углеродом производилось на основе $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ ($R\bar{3}m$: $a = 2.8763(6) \text{ \AA}$, $c = 14.253(2) \text{ \AA}$, $R_p = 7.3\%$, примесь $\text{Li}_2\text{CO}_3 \sim 2\%$; далее $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$). Одним из способов повышения электронной проводимости материалов на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ является покрытие частиц данной фазы аморфным углеродом.

В качестве углеродных прекурсоров в существующих работах использовались самые различные органические вещества, от сахарозы до полипиррола, позволяющие улучшить электрохимические параметры $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$, однако критерии отбора веществ, выступающих в качестве источников углерода, и систематические исследования влияния свойств покрытий на электрохимические свойства композитных материалов до настоящего времени не описаны.

Одним из вариантов проведения процесса карбонизации углеродных прекурсоров на поверхности $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ в более управляемом режиме является замена окислительной атмосферы пиролиза на инертную. Результаты проведенных нами экспериментов показывают (Рис. 4А), что в аргоне при температурах выше 650°C начинается интенсивное химическое взаимодействие $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ с различными формами углерода, которое приводит к образованию примесных фаз. Дальнейшие исследования показали, что

органические прекурсоры углерода могут обладать еще более высокой реакционной способностью по отношению к $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$. В соответствии с предыдущими наблюдениями, изотермический отжиг смеси, содержащей $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ и 30 масс. % полиэтиленгликоля (ПЭГ, $M_r = 1900\text{--}2200$), проводился при температуре 350°C .

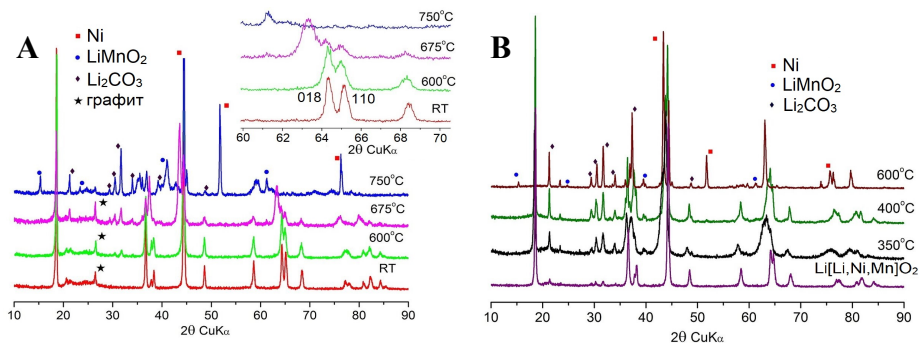
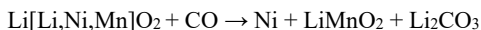


Рис. 4. Диффрактограммы смесей $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ с техническим графитом (А) и полиэтиленгликолем после их изотермических отжигов в аргоне при различных температурах в течение 15 мин. (В); RT – комнатная температура.

Однако, по данным РФА, продукты изотермического отжига уже при этой температуре содержали примеси карбоната лития (Рис. 4В). При увеличении температуры отжига до 600°C наблюдается полная деградация $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ с образованием LiMnO_2 , Li_2CO_3 и металлического никеля. Ввиду того, что среди продуктов пиролиза ПЭГ самым сильным восстановителем является монооксид углерода, процесс деградации $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$, по-видимому, можно представить в следующем виде:



Другим важным параметром, влияющим на интенсивность деградации $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$, является количество полиэтиленгликоля в реакционной смеси. При увеличении содержания ПЭГ интенсивность взаимодействия возрастает, на что указывает уширение рефлексов (018)/(110) и, как следствие, уменьшение их расщепления (Рис. 5А).

Как отмечалось ранее, это свидетельствует об увеличении катионного разупорядочения Li^+ и Ni^{2+} , что негативно сказывается на электрохимических свойствах материалов данного семейства. Уменьшение расщепления данных рефлексов можно зафиксировать уже при 4 масс. % ПЭГ. При этом содержание углеродных и органических остатков в продуктах пиролиза смесей $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ с ПЭГ в атмосфере аргона при увеличении содержания ПЭГ изменяется немонотонно и составляет от 1.5 % (4 масс. % ПЭГ) до 3 % (10 масс. % ПЭГ).

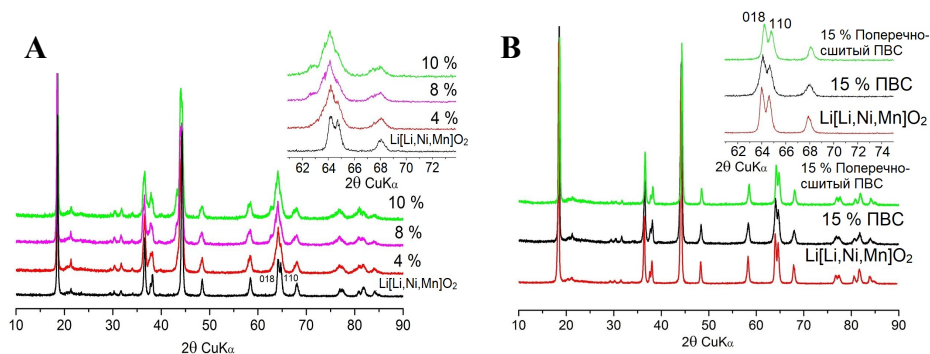


Рис. 5. Дифрактограммы $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ и смесей с различными количествами ПЭГ (А) и с линейным и поперечно-сшитым поливиниловым спиртом (ПВС) после их термической обработки в атмосфере аргона при 350°C (В).

Высокая восстановительная активность промежуточных продуктов пиролиза указывает на то, что для снижения интенсивности их взаимодействия с $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ в ходе пиролиза было бы целесообразно использовать прекурсоры, содержащие меньшее количество кислорода. Предполагалось также, что увеличению электронной проводимости углеродного покрытия должно способствовать увеличение доли углерода в sp^2 – гибридной форме. В связи с этим при выборе углеродных прекурсоров, кроме требований малого количества атомов кислорода или их отсутствия и высоких температур кипения и плавления, учитывалась также их возможность образовывать покрытия с высоким содержанием двойных связей углерод-углерод.

Одним из органических прекурсоров, который в определенной степени удовлетворяет данным требованиям, является поливиниловый спирт $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH}))_n-$. В его состав входит гидроксильная группа, которая легко удаляется в диапазоне температур $240\text{--}310^\circ\text{C}$ с образованием кратной связи.

Рентгенофазовый анализ композитов $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ с продуктами пиролиза линейного и поперечно-сшитого ПВС (Рис. 5В) при 350°C подтверждает отсутствие восстановления исходной фазы, на что указывает сохранение расщепления пиков (018) и (110). После пиролиза композита $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ с поперечно-сшитым ПВС при 350°C количество оставшегося углерода составляет 5.5%. При этом количество углерода после пиролиза композита с линейным поливиниловым спиртом при 350°C составляет 4.5%.

На рисунке 6 представлены микрофотографии исходного $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ и его композитов с углеродом, полученных с использованием различных видов ПВС. На поверхности частиц $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ в композитах, полученных на основе линейного ПВС, наблюдается тонкая углеродная пленка толщиной 5-7 нм, местами переходящая в

углеродно-органические островки, связывающие частицы исходного оксидного материала в единую 3D-сетку.

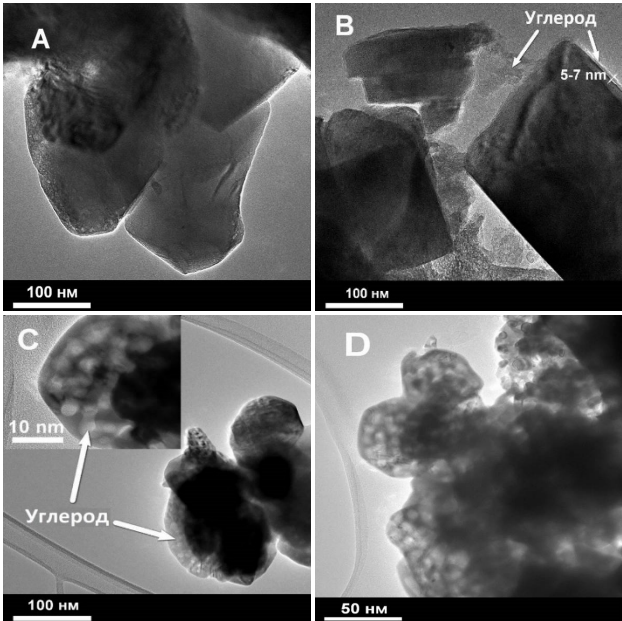


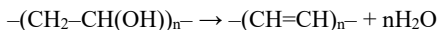
Рис. 6. ПЭМ-микрофотографии: А) чистого $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$; В) композита $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ с углеродом (прекурсор линейный ПВС); С) композита $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ с углеродом (прекурсор поперечно-сшитый ПВС); D) пленки углерода, полученной изотермическим отжигом поперечно-сшитого ПВС при 350°C (15 мин) в атмосфере аргона.

Табл. 1. Доли различных компонент C1s в спектрах рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии композитов, полученных пиролизом смесей $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ (LLNM) с линейным и с поперечно-сшитым ПВС.

Образец	Доли компонент C1s спектра, %					
	285.0 эВ	286.3 эВ	287.2 эВ	288.3 эВ	290.1 эВ	291.7 эВ
	C=C (C–C)	C–O	C=O	O–C=O	–CO ₃ ^{2–}	-
LLNM + линейный ПВС	50.7	9.7	8.2	7.8	19.8	3.8
LLNM + поперечно-сшитый ПВС	35.9	15.5	9.2	5.1	28.1	6.2

В случае композита, полученного из поперечно-сшитого ПВС, на поверхности частиц $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ наблюдаются пористые оксидно-углеродные остатки. Поры, по всей видимости, являлись центрами пиролиза ПВС. Продукты пиролиза линейного ПВС

содержат большее количество С–С и С=С связей по сравнению с аналогичными продуктами поперечно-сшитого ПВС. Отщепление воды в ходе пиролиза линейного ПВС при 350°C по схеме:



происходит, по-видимому, гораздо легче, чем разложение поперечно-сшитого ПВС до $-(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$ (Табл. 1).

Анализируя влияние источника углерода, необходимо заметить, что кинетические характеристики композита, полученного термолизом линейного ПВС в присутствии $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$, заметно лучше по сравнению с композитом, полученным термолизом поперечно-сшитого ПВС. Это отражается, в частности, в меньшей протяженности области потенциалов внедрения лития в $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ и, соответственно, в меньшей поляризации электрода после циклирования композита, полученного из линейного ПВС, на высоких токах разряда по сравнению с аналогичным

образцом, полученным из поперечно-сшитого ПВС (Рис.7).

По всей видимости, данное явление можно объяснить более равномерным распределением углеродного покрытия, а также большей долей более электропроводящей sp^2 -формы углерода в покрытии, полученном пиролизом линейного ПВС, по сравнению с материалом покрытия из поперечно-сшитого ПВС.

Таким образом, приведенные данные показывают, что органическое соединение, выступающее в качестве источника углерода, должно содержать минимальное количество атомов

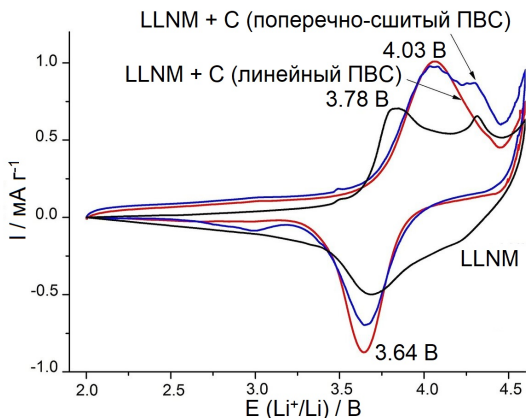


Рис. 7. Циклические вольтамперограммы композитов, полученных пиролизом смесей $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ (LLNM) с линейным и с поперечно-сшитым ПВС. Скорость развертки потенциала 50 мВ/с.

кислорода в своем составе, иметь высокие температуры плавления и обладать возможностью образовывать сопряженную систему двойных связей в ходе синтеза покрытия. При этом даже частичное изменение метода синтеза пироуглерода (введение дополнительной стадии формирования поперечных связей в ПВС) приводит к получению композитов на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ с различными характеристиками углеродного покрытия, в частности, с различным соотношением sp^2 - и sp^3 - форм углерода (Табл. 1). Возможной причиной различного соотношения sp^2 - и sp^3 -форм могут являться

особенности состава и строения полимерных прекурсоров, приводящие к различиям в механизме их пиролиза.

3. Химическое взаимодействие $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ с различными оксидными соединениями

Как и в случае с углеродными прекурсорами, к материалам оксидных покрытий в данной работе предъявлялся ряд требований, определяющих целесообразность их использования в композитах на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$. Прежде всего, эти соединения не должны взаимодействовать при синтезе и эксплуатации с оксидами переходных металлов, входящими в состав $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, с образованием новых оксидных соединений. Такое взаимодействие приводит к разрушению структуры катодного материала, что приводит к уменьшению его количества, и обычно сопровождается увеличением сопротивления при интеркаляции Li^+ .

В общем случае, желательно, чтобы такое взаимодействие не приводило к образованию новых соединений данных оксидов с Li_2O и твердых растворов с $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, содержащих более 1-3 % катионов вводимого оксида. Способность образовывать твердые растворы обычно связывается с близостью ионных радиусов катиона, входящего в состав оксида, и ионов переходных металлов в $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$.

Кроме этого, желательно, чтобы используемые соединения обладали существенной ионной проводимостью по ионам Li^+ . В противном случае покрытия будут препятствовать переносу Li^+ из электролита в твердую фазу, что приведет к увеличению сопротивления переноса заряда и ухудшению кинетических характеристик композитного материала.

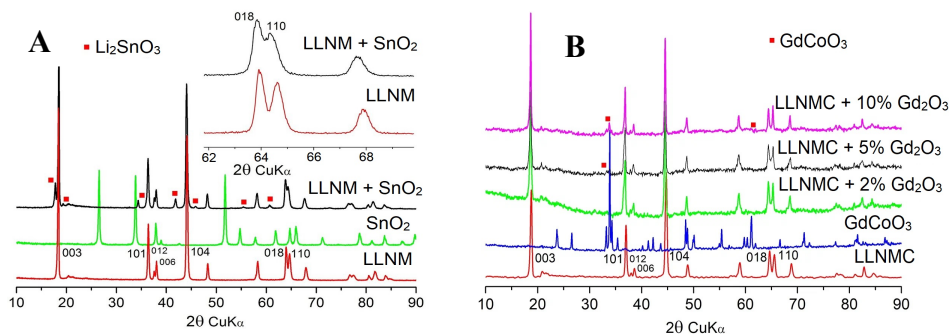


Рис. 8. Дифрактограммы продуктов взаимодействия $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ (LLNM) с SnO_2 и $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ (LLNMC) с различными количествами Gd_2O_3 (B).

Данные РФА продуктов взаимодействия позволили разделить исследуемые оксиды на три основные группы. Интенсивное химическое взаимодействие $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ с оксидами первой группы в любых количествах приводит к образованию новых соединений данных оксидов с оксидом лития. Рефлексы индивидуальных оксидов при

этом полностью исчезают с одновременным появлением пиков нового соединения (Рис. 8А). Данный процесс сопровождается увеличением катонного разупорядочения ионов Ni^{2+} и Li^+ между подрешетками, на что указывает уменьшение расщепления пиков 018 и 110 на дифрактограммах, образующихся после отжига смесей продукта реакции и $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$.

Некоторые индивидуальные оксиды элементов (Gd_2O_3 , Nd_2O_3), чьи ионные радиусы превосходят радиусы переходных металлов, входящих в состав исходной фазы, взаимодействуют с ней с образованием соответствующих кобальтатов GdCoO_3 (Рис. 8В) и NdCoO_3 .

Третью группу составляют оксиды металлов (CeO_2 , Er_2O_3 , Yb_2O_3), имеющие большие радиусы по сравнению с Ni^{2+} , Mn^{4+} и Co^{3+} и не образующие устойчивых соединений с оксидами кобальта и лития. Продукты совместного изотермического отжига $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ с оксидами данной группы не содержат каких-либо признаков взаимодействия между ними (Рис. 9).

При этом данные циклической вольтамперометрии показывают, что разрядная емкость композитных материалов с инертными Er_2O_3 и Yb_2O_3 (Рис. 10А) уменьшается при циклировании и уже на 4-м цикле становится меньше емкости чистого $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$.

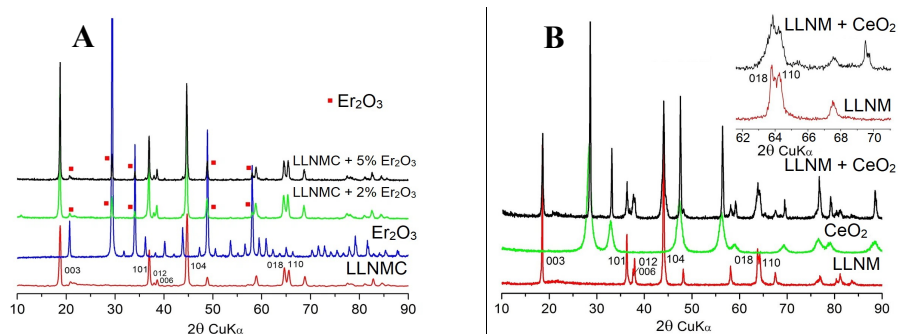


Рис. 9. Дифрактограммы продуктов взаимодействия $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ (LLNMC) с Er_2O_3 (А) и $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ (LLNM) с CeO_2 (В).

По всей видимости, отсутствие проводимости по Li^+ и низкая электронная проводимость Yb_2O_3 и Er_2O_3 отрицательно сказываются на электрохимических свойствах полученных композитов. Таким образом, несмотря на высокую химическую инертность этих оксидов по отношению к $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, использование этих соединений для улучшения свойств катодных материалов вряд ли целесообразно.

Совсем иное электрохимическое поведение продемонстрировал катодный материал с покрытием на основе оксида церия (Рис. 10В). Электрохимическая емкость данного композита составляла 208 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ (диапазон циклирования 2-4.6 В), при этом значение данного параметра на 20-м цикле увеличивалось до 220 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$. Кроме этого, профиль

ЦВА кривых для этих композитов значительно отличался от чистого $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ и его композитов с оксидами эрбия и иттербия, что свидетельствует об активации редокс-процессов в кислородной подрешетке при интеркаляции/деинтеркаляции ионов Li^+ в структуру активного материала.

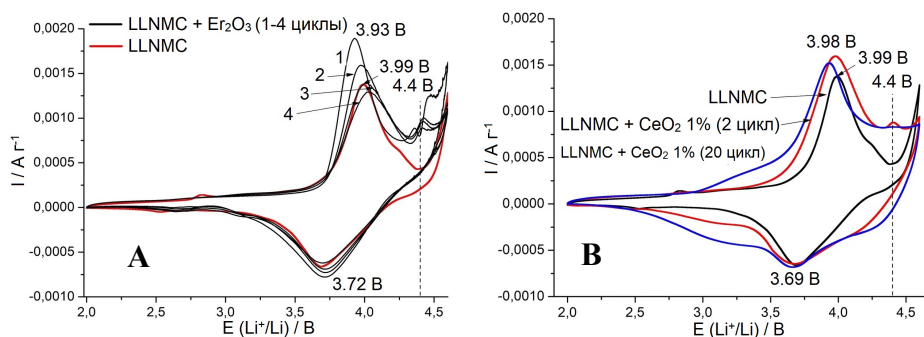


Рис. 10. Циклические вольтамперограммы композитов $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ (LLNMC) с Er_2O_3 (1 масс. %) (A) и CeO_2 (1 масс. %) (B). Скорость развертки потенциала 50 мкВ/с.

По литературным данным [3], на первом цикле заряда до потенциалов 4.2-4.4 В, происходит деинтеркаляция ионов Li^+ из литиевой подрешетки $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, сопровождающаяся окислением ионов переходных металлов $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$. Максимальная емкость при этом не превышает 178 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$. При потенциалах 4.2-4.6 В происходят активация кислородной подрешетки ($\text{O}^{2-}/\text{O}^\cdot$, O^{2-}/O_2 и др.) и деинтеркаляция ионов лития из слоев переходных металлов, которые сопровождаются увеличением электрохимической емкости свыше 178 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$. При этом необратимое выделение кислорода (O^{2-}/O_2) сопровождается перемещением части ионов марганца в тетраэдрические пустоты литиевой подрешетки с их дальнейшим восстановлением до Mn^{3+} . При разряде происходят последовательные процессы интеркаляции Li^+ в подрешетки переходных металлов гексагональной фазы и литиевые подрешетки гексагональной и шпинельной фаз, сопровождающиеся восстановлением $\text{O}^\cdot$, Ni^{4+} и Co^{4+} , Mn^{4+} , соответственно. Стоит отметить, что увеличение количества шпинельной фазы пропорционально количеству выделившегося кислорода (O^{2-}/O_2).

Наблюдаемые аномалии (обратимые процессы (де)интеркаляции Li^+ в области потенциалов 4.2-4.6 В) указывали на то, что роль CeO_2 в формировании комплекса электрохимических свойств катодных композитов на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ не сводилась к формированию барьерного покрытия и заслуживала более детального изучения.

4. Композиты «Li[Li,Ni,Mn,Co]O₂ – CeO₂»

Кристаллическая структура Li[Li_{0.13}Ni_{0.20}Mn_{0.47}Co_{0.20}]O₂ охарактеризована как смесь тригональной (R $\bar{3}$ m) и моноклинной (C2/m) фаз в соотношении 50:50. По данным рентгеновской дифракции, параметры элементарных ячеек в пространственной группе R $\bar{3}$ m: $a = 2.8557(1)$ Å, $c = 14.242(1)$ Å, $R_p = 7.87\%$; в C2/m: $a = 4.9562(7)$ Å, $b = 8.534(1)$ Å, $c = 5.0336(6)$ Å, $\beta = 109.16^\circ$, $R_p = 6.31\%$.

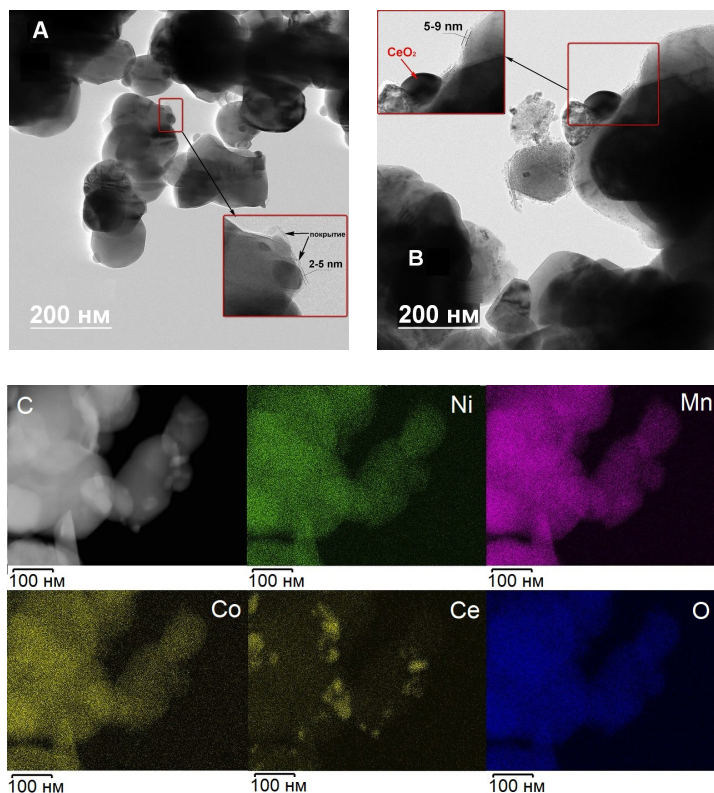


Рис. 11. ПЭМ-микрофотографии композитов «Li[Li_{0.13}Ni_{0.20}Mn_{0.47}Co_{0.20}]O₂ – CeO₂» с 1 (А) и 5 (В) масс. % CeO₂ и EDX-карты распределения элементов для композитов с 1 масс. % CeO₂, полученных методом покрытия (С).

Микрофотографии композитов Li[Li_{0.13}Ni_{0.20}Mn_{0.47}Co_{0.20}]O₂ с CeO₂ (Fm $\bar{3}$ m, $a = 5.4074(7)$ Å), полученных методом покрытия, свидетельствуют о наличии на поверхности фазы как неоднородного покрытия толщиной 2-5 нм (Рис. 11А), так и отдельных частиц с размерами 20-60 нм (Рис. 11В). При увеличении количества

вводимого диоксида церия до 5 масс. % происходит увеличение размера частиц CeO_2 до 80-100 нм и толщины пленки до 5-9 нм.

Разрядная электрохимическая емкость композита $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ с 1 масс. % CeO_2 на первых циклах составляет 220 мА·ч/г при среднем напряжении 3.8 В (диапазон потенциалов 2 - 4.6 В; Рис. 12А,В). При дальнейшем циклировании наблюдается падение среднего потенциала до 3.55 В (21 цикл), объясняемое увеличением доли шпинельной фазы в структуре материала [3-5]. При увеличении верхней границы потенциала до 4.8 В разрядная емкость увеличивается до 235 мА·ч/г (Рис. 12С).

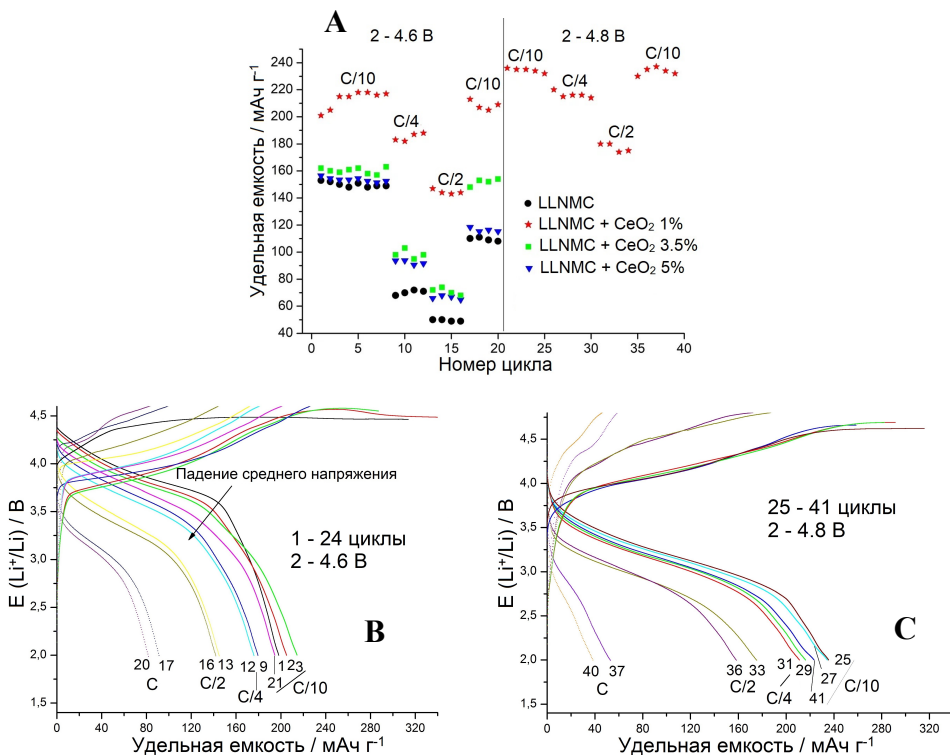


Рис. 12. Изменение разрядных емкостей $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ (LLNMC) и его композитов с диоксидом церия (1-5 масс. %) полученных методом покрытия (А); зарядно-разрядные кривые $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2 - \text{CeO}_2$ (1 масс. %, покрытие): В) 1-24 циклы в диапазоне потенциалов 2-4.6 В; С) 25-41 циклы в диапазоне потенциалов 2-4.8 В. Скорости разряда/заряда C - C/10.

Значительное различие в значениях разрядных емкостей чистого $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ и его композита с 1 масс. % CeO_2 уже с первых циклов не

может быть объяснено снижением интенсивности химического взаимодействия электролита с частицами активной фазы за счет барьерного влияния диоксида церия. На первых циклах при малой скорости разряда различие в результатах взаимодействия электролита с частицами исходного $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ и композитов на его основе не может быть существенным. При этом разрядные емкости $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ и его композитов с 3.5 и 5 масс. % диоксида церия изменяются при циклировании практически синхронно (Рис. 12А), хотя интенсивность барьерного эффекта с увеличением толщины защитного покрытия должна возрастать.

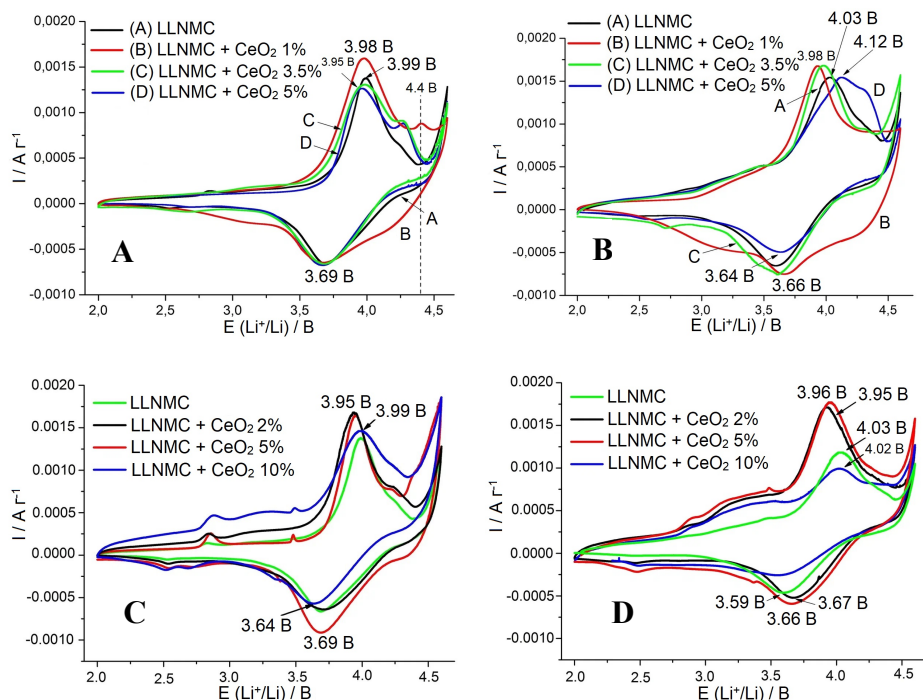


Рис. 13. Кривые циклической вольтамперометрии $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ (LLNMC) и его композитов с диоксидом церия на 3 и 20 циклах, полученных методами покрытия (A, B) и соосаждения (C, D). Скорость развертки потенциала 50 мкВ/с.

На возможную причину увеличения разрядной емкости композита с 1 масс. % диоксида церия указывает сопоставление кривых циклической вольтамперометрии для разных образцов исследуемой серии (Рис. 13). В диапазоне зарядных потенциалов 2-4.1 В наблюдается одинаковый ход кривых ЦВА для $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ и всех его композитов с диоксидом церия. Зарядные пики для чистого и композитных материалов

почти не отличаются и лежат в диапазоне 3.95-3.99 В. Однако при дальнейшем увеличении потенциалов свыше 4.1 В наблюдается различие в ходе кривых ЦВА чистого материала, композита с 1 масс. % CeO_2 и композитов с 3.5 и 5 масс. % диоксида церия. При заряде в этом диапазоне потенциалов чистый $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ не имеет пиков, в то время как композиты с 3.5 и 5% CeO_2 имеют необратимый пик в районе 4.2 В, а композит с 1 масс. % оксида церия имеет обратимый пик при 4.4 В.

Согласно литературным данным, эта область потенциалов достаточно специфична для окислительно-восстановительных процессов в кислородной подрешетке $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$, в частности, для окисления ионов O^{2-} [4-6], которое может являться причиной различного поведения ЦВА кривых в этом диапазоне. Нанокристаллический диоксид церия, популярный катализатор процессов окисления, известен своей способностью адсорбировать различные кислородные анионы на поверхности своих частиц [7]. Таким образом, при циклировании композита $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ в присутствии CeO_2 в зоне межфазного контакта, вероятно, происходит активация окислительно-восстановительных процессов в кислородной подрешетке $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$, сопровождающаяся частичным обратимым окислением ионов кислорода $\text{O}^{2-}/\text{O}^\cdot$. Обратимость данного процесса подтверждается сохранением пиков в диапазоне 4.6–4.1 В на ЦВА-кривой данного композита в разрядной области на 20-м цикле (Рис. 13В).

Кроме этого, перенос ионов $\text{O}^\cdot$ с поверхности активного материала провоцирует миграцию марганца в тетраэдрические пустоты литиевой подрешетки, что в процессе циклирования способствует образованию шпинельной области с сохраняющимися характерными пиками в районе 3.5-2.5 В на разрядных ходах ЦВА-кривых [3-5]. В случае композитов, содержащих 3.5 и 5 % диоксида церия, характерный необратимый пик присутствует только на начальных циклах, что свидетельствует в пользу необратимого окисления части ионов кислорода до газообразного O_2 .

При увеличении количества вводимого диоксида церия наблюдается также рост размера его частиц с 20-60 нм до 80-100 нм, что, согласно литературным данным [7], должно снижать как его ионную проводимость, так и связанную с ней каталитическую активность в процессах окисления. Параметр элементарной ячейки и кислородная нестехиометрия диоксида церия в существенной степени увеличиваются при уменьшении размера частиц CeO_{2-x} . Таким образом, более крупные по размерам частицы CeO_2 в случае 3.5 и 5 масс. % композитов должны обладать существенно меньшей каталитической активностью по сравнению с 1% композитом. Отсутствие пиков в данном диапазоне для чистого материала свидетельствует об отсутствии значимого вклада процессов окисления-восстановления кислорода в В-подрешетке в компенсацию заряда при интеркаляции-деинтеркаляции лития.

Другой возможной причиной повышенной обратимости процессов окисления O^{2-}/O^- может являться поверхностное допирование $Li[Li_{0.13}Ni_{0.20}Mn_{0.47}Co_{0.20}]O_2$ ионами Ce^{3+} (Ce^{4+}). Более сильные, по сравнению со связями $M(Co, Ni, Mn)-O$, $Ce-O$ связи, стабилизируют структуру, препятствуя необратимому удалению кислорода из нее и последующей миграции переходных металлов между подрешетками [8].

Стоит отметить, что метод локализации частиц диоксида церия на поверхности $Li[Li_{0.13}Ni_{0.20}Mn_{0.47}Co_{0.20}]O_2$ существенно влияет на возможность активации решеточного кислорода.

Интенсивность обратимых окислительно-восстановительных процессов в кислородной подрешетке $Li[Li_{0.13}Ni_{0.20}Mn_{0.47}Co_{0.20}]O_2$ при введении диоксида церия на начальных этапах синтеза (метод соосаждения) значительно ниже, чем при CeO_2 в покрытии, и начинает проявляться на кривых ЦВА (4.2-4.5 В на разряде) только при введении 5 масс. % CeO_2 (Рис. 13С). При этом интенсивность данного обратимого процесса значительно снижается при циклировании (Рис. 13D).

Увеличение количества диоксида церия в композите до 10 масс. % сопровождается увеличением сопротивления переносу заряда, уменьшением удельной поверхности материала с 11.9 до 7.5 m^2/g и, как следствие, практически полным отсутствием видимой обратимости процессов в кислородной подрешетке на кривых ЦВА (Рис. 13С, D).

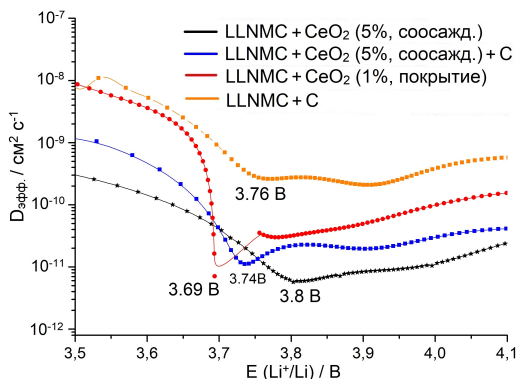


Рис. 14. Коэффициенты диффузии композитов $Li[Li_{0.13}Ni_{0.20}Mn_{0.47}Co_{0.20}]O_2$ (LLNMC) с диоксидом церия и углеродом, рассчитанные из годографов спектроскопии электрохимического импеданса. электролита.

Учитывая, что обратимый процесс O/O^{2-} происходит при затрудненной интеркаляции Li^+ из подрешетки переходных металлов, немаловажным фактором, влияющим на степень обратимости окислительно - восстановительных процессов в кислородной подрешетке, может являться скорость диффузии ионов лития в твердой фазе. Так, коэффициенты диффузии композитов, полученных методом покрытия, на порядок

По всей видимости, введение CeO_2 при соосаждении неизбежно приводит к локализации значительной его части не только на внешней поверхности, но и внутри плотных агрегатов частиц $Li[Li_{0.13}Ni_{0.20}Mn_{0.47}Co_{0.20}]O_2$, образующихся на высокотемпературных стадиях синтеза и труднодоступных для

выше чем у композитов, синтезированных с помощью соосаждения (Рис. 14). Это указывает на большую обратимость кислородных редокс-процессов в композите, полученном методом покрытия, что, как следствие, приводит к большей, сохраняющейся при длительном циклировании, разрядной емкости до 235 мА·ч/г (Рис. 12).

5. Композиты «Li[Li,Ni,Mn,Co]O₂ – CeO₂ - пироуглерод»

Логичным продолжением модификации катодных материалов данной группы с использованием активирующей добавки CeO₂ является улучшение кинетики интеркаляции/деинтеркаляции Li⁺ путем нанесения на них углеродно-органических покрытий, которое может привести к увеличению обратимости процессов O²⁻/O²⁻ в кислородной подрешетке. Наибольший практический интерес этот процесс представляет для композитов, полученных методом соосаждения, скорость транспорта ионов лития в которых заметно меньше (Рис. 14).

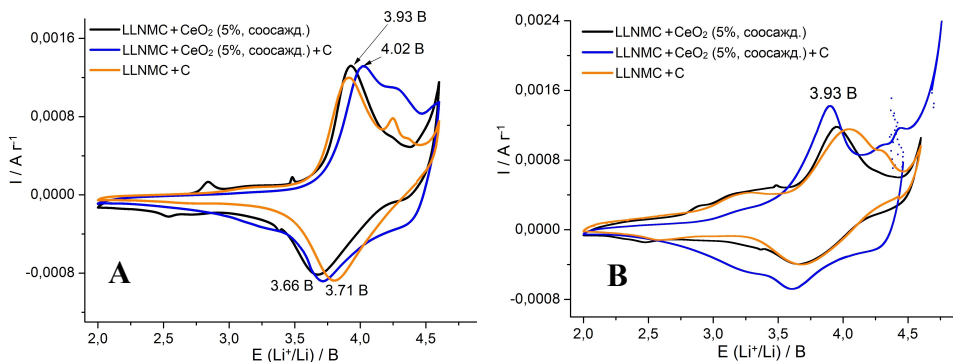


Рис. 15. Кривые циклической вольтамперометрии $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ и его композитов с диоксидом церия (5 масс. %) и пироуглеродом, полученных методом соосаждения на 3-м цикле (A); на 30-м цикле (B). Скорость развертки потенциала 50 мкВ/с.

Нанесение пироуглерода на поверхность $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ – CeO₂ (соосаждение, 5 масс. %) приводит к одновременному улучшению кинетики интеркаляции Li⁺ (коэффициент диффузии 10⁻¹⁰-10⁻¹¹ см²/с, Рис. 14) в сочетании с возможностью каталитического окисления O²⁻/O²⁻ за счет CeO₂. Это способствует появлению сохраняющихся при циклировании процессов обратимой активации кислородной подрешетки Li[Li,Ni,Mn,Co]O₂ (Рис. 15, пики в диапазоне 4-4.5 В разряда) со значительным приростом разрядной емкости относительно «двойных» композитов с CeO₂ до 200 мА·ч/г при 20 мА/г. При повышении верхней границы потенциала до 4.8 В разрядная емкость «тройного» композита увеличивается до 215 мА·ч/г (Рис. 16).

Несмотря на высокие показатели коэффициентов диффузии Li^+ в твердой фазе 10^{-8} - 10^{-10} $\text{см}^2/\text{с}$ (Рис. 14) у композита $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ – пироуглерод (1.5 масс. %), процессы активации его кислородной подрешетки в значительной степени необратимы (Рис. 15А,В). В отсутствие диоксида церия, катализатора окисления $\text{O}^{2-}/\text{O}^\cdot$, значительная часть решеточного кислорода окисляется до O_2 , не принимая участия в ходе окислительно-восстановительного процесса при разряде (разрядная емкость не более 170 $\text{мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$, Рис. 16).

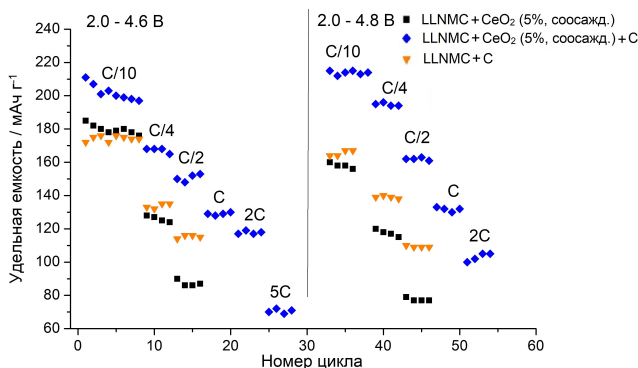


Рис. 16. Значения разрядных емкостей при циклировании различных композитов и потенциалах разряда 2-4.6(4.8) В.

В композите $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2 - \text{CeO}_2$ (соосаждение, 5 масс. %), наоборот, возможность каталитического окисления $\text{O}^{2-}/\text{O}^\cdot$ не подкрепляется хорошей кинетикой интеркаляции Li^+ в твердой фазе (коэффициенты диффузии 10^{-10} - 10^{-12} $\text{см}^2/\text{с}$, Рис 14). Эффект от введения диоксида церия в данном случае больше сводится к «барьерному», ограничивающему электрохимическое взаимодействие электролита с рабочей фазой (разрядная емкость 160-170 $\text{мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$, Рис. 16).

Стоит отметить, что локализация частиц диоксида церия при его нанесении на уже готовый $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ (метод покрытия) приводит к сравнимой с «тройным» композитом, полученным методом соосаждения, кинетике интеркаляции ионов лития ($D_{\text{эфф.}} \sim 10^{-8}$ - 10^{-11} $\text{см}^2/\text{с}$, Рис. 14) и схожему обратимому эффекту активации кислородной подрешетки.

Таким образом, при активации кислородной подрешетки $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, индикатором которой является повышение обратимой зарядно-разрядной емкости свыше 180 $\text{мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$), могут протекать два конкурирующих процесса: необратимое выделение кислорода O^{2-}/O_2 , сопровождающееся миграцией ионов марганца в литиевую подрешетку, и обратимый процесс $\text{O}^{2-}/\text{O}^\cdot$ с деинтеркаляцией ионов Li^+ из подрешетки переходных металлов. Преобладание второго процесса способствует увеличению обратимой разрядной

электрохимической емкости $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$. Важными условиями этого являются одновременно высокие значения коэффициентов диффузии Li^+ в твердой фазе и селективности окисления кислорода O^{2-}/O . По всей видимости, наличие диоксида церия может способствовать приоритетному каталитическому окислению O^{2-} до пероксо-форм O^- и их стабилизации, а пироуглеродное покрытие - значительно улучшать кинетику дендеркаляции Li^+ .

ВЫВОДЫ

1. При исследовании окислительно-восстановительного взаимодействия $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ с углеродом и промежуточными продуктами пиролиза органических соединений при повышенных температурах установлено, что первой стадией взаимодействия является катионное разупорядочение $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$. Значимая интенсивность восстановительной деградации $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ при нанесении пироуглеродных покрытий наблюдается при $T > 350^\circ\text{C}$. Показано, что интенсивность деградации снижается при использовании органических прекурсоров с высокими температурами плавления ($T > 200^\circ\text{C}$). Установлено, что пиролиз полистирола при 450°C приводит к формированию на поверхности кристаллитов $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ наноструктурированных покрытий, содержащих органические остатки, но обладающих высокой проводимостью вследствие содержания значительной части углерода в состоянии sp^2 -гибридизации.

2. Экспериментально доказано, что подавляющее большинство материалов, используемых в качестве высокотемпературных керамических носителей, активно реагирует с $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ при температурах $800\text{--}900^\circ\text{C}$. Впервые установлена химическая инертность оксидов эрбия, иттербия по отношению $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$. Введение оксида церия на любой стадии синтеза $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ приводит к образованию сферических наночастиц CeO_2 на его поверхности.

3. Показано, что формирование композитов на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, содержащих 1-5 масс. % оксида церия, может приводить к значительному увеличению значений электрохимической емкости катодного материала (свыше $230 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ при токе $\text{C}/10$). Величина наблюдаемого эффекта зависит как от количества вводимого CeO_2 , так и от способа его введения. Наблюдаемый уровень значений емкости указывает на возможный вклад обратимых окислительно-восстановительных процессов в анионной подрешетке $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ в процессы компенсации заряда при (де)интеркаляции ионов лития в ходе электрохимического циклирования. На наличие такого вклада указывает также появление в ряде случаев значимого эффекта на кривых ЦВА в области, характерной для электрохимических процессов в анионной подрешетке $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$. Активация таких процессов, вероятно, связана с каталитическим действием нанокристаллического

CeO₂ на окислительно-восстановительные процессы в зоне контакта Li[Li,Ni,Mn,Co]O₂ и CeO₂.

4. Установлено, что одновременное присутствие CeO₂ и углерода в композитах на основе Li[Li,Ni,Mn,Co]O₂ может приводить к дальнейшему увеличению устойчивости и абсолютной величины электрохимической емкости катодного материала при высоких токах разряда, что указывает на возможность их синергетического воздействия на окислительно-восстановительные процессы при электрохимическом циклировании катодных материалов на основе Li[Li,Ni,Mn,Co]O₂.

Список используемой литературы

1. Feltz A., Tofer J. Investigations on electronically conducting oxide systems XXVI. Preparation and properties of Ni₆MnO₈ and NiMnO_{3-d} (d=0.02) // J. Alloys Compd. 1993. 196. p. 75–79.
2. Yoncheva M., Stoyanova R., Zhecheva E., Alcántara R., Ortiz G., Tirado J. Electrochemical performance and local cationic distribution in layered LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂ electrodes for lithium ion batteries // Electrochim. Acta. 2009. 54. p. 1694–1701.
3. Mohanty D., Kalnaus S., Meisner R., Rhodes K., Li J., Payzant E., Wood D., Daniel C. Structural transformation of a lithium-rich Li_{1.2}Co_{0.1}Mn_{0.55}Ni_{0.15}O₂ cathode during high voltage cycling resolved by in situ X-ray diffraction // J. Power Sources. 2013. 229. p. 239–248.
4. Wang J., He X., Paillard E., Laszczynski N., Li J., Passerini S. Lithium- and manganese-rich oxide cathode materials for high-energy lithium ion batteries // Adv. Energy Mater. 2016. 6. p. 1600906.
5. Peralta D., Colin J., Boulineau A., Simonin L., Fabre F., Bouvet J., Feydi P., Chakir M., Chapuis M., Patoux S. Role of the composition of lithium-rich layered oxide materials on the voltage decay // J. Power Sources. 2015. 280. p. 687–694.
6. Rozier P., Tarascon J. Review — Li-rich layered oxide cathodes for next-generation Li-ion batteries: chances and challenges // J. Electrochem. Soc. 2015. 162. p. A2490–A2499.
7. Макаев С. В., Иванов В. К., Кулова Т. Л., Полежаева О. С., Брылев О. А., Скундин А. М., Третьяков Ю. Д., Электрохимическая интеркаляция лития в нанокристаллический диоксид церия // Ж. Неорг. Хим. 2010. 55. с. 1059–1062.
8. Silvestri L., Celeste A., Tuccillo M., Brutti S. Li-rich layered oxides: structure and doping strategies to enable co-poor/Co-free cathodes for li-ion batteries // Crystals. 2023. 13. p. 204–209.
9. Shi S. J., Mai Y. J., Tang Y. Y., Gu C. D., Wang X. L., Tu J. P. Preparation and electrochemical performance of ball-like LiMn_{0.4}Ni_{0.4}Co_{0.2}O₂ cathode materials // Electrochim. Acta. 2012. 77. p. 39–46.

Основные публикации по теме диссертации

Список статей в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, РИНЦ:

1. **Kurilenko K. A.**, Shlyakhtin O. A., Petukhov D. I., Garshev A. V., Valeev R. G. Modification of $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ cathode material by layered CeO_2 -C coating // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2019. 23. p. 433-439. Импакт-фактор – 2.5 (WoS), доля участия – 40%.
2. **Kurilenko K. A.**, Petukhov D. I., Garshev A. V., Shlyakhtin O. A. Anionic redox effect on the electrochemical performance of LLNMC- CeO_2 -C nanocomposites // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2018. 9(6). p. 775-782. Импакт-фактор – 1.0 (РИНЦ), доля участия – 60%.
3. **Kurilenko K. A.**, Shlyakhtin O. A., Petukhov D. I., Garshev A. V. Catalytic effect of nanostructured CeO_2 coating on the electrochemical performance of $\text{Li}(\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ // *Solid State Ionics*. 2018. 324. p. 59-64. Импакт-фактор – 3.2 (WoS), доля участия – 40%.
4. **Kurilenko K. A.**, Shlyakhtin O. A., Petukhov D. I., Garshev A. V. Effect of CeO_2 coprecipitation on the electrochemical performance of $\text{Li}(\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ - CeO_2 -C composite cathode materials // *Journal of Power Sources*. 2017. 354. p. 189-199. Импакт-фактор – 9.2 (WoS), доля участия – 40%.
5. **Kurilenko K. A.**, Shlyakhtin O. A., Brylev O. A., Petukhov D. I., Garshev A. V. Effect of the nanostructured carbon coatings on the electrochemical performance of $\text{Li}_{1.4}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ -based cathode materials // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2016. 7. p. 1960-1970. Импакт-фактор – 3.1 (WoS), доля участия – 40%.
6. **Kurilenko K. A.**, Gorbunov D. V., Shlyakhtin O. A. Interaction of $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ cathode materials with single and complex oxides at 900°C // *Ionics*. 2016. 22(5). p. 601-607. Импакт-фактор – 2.8 (WoS), доля участия – 40%.
7. **Kurilenko K. A.**, Shlyakhtin O. A., Brylev O. A., Drozhzhin O. A. The effect of synthesis conditions on the morphology, cation disorder and electrochemical performance of $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ // *Electrochimica Acta*. 2015. 152. p. 255-264. Импакт-фактор – 6.6 (WoS), доля участия – 40%.
8. **Kurilenko K. A.**, Shlyakhtin O. A., Brylev O. A., Drozhzhin O. A. On the chemical interaction of $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_2$ with carbon and carbon precursors // *Ceramics International*. 2014. 40. p. 16521-16527. Импакт-фактор – 5.2 (WoS), доля участия – 40%.
9. **Kurilenko K. A.**, Brylev O. A., Filippova T. V., Baranchikov A. E., Shlyakhtin O. A. Freeze drying of $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2013. 4(1). p. 105-112. Импакт-фактор – 1.0 (РИНЦ), доля участия – 50%.

Благодарности

Автор работы выражает глубокую благодарность своему руководителю д.х.н. Шляхтину Олегу Александровичу за помощь и поддержку при постановке задач, обсуждении результатов и подготовке текста диссертационной работы. Отдельную благодарность автор выражает к.х.н. Петухову Д.И. и доценту к.х.н. Брылёву О.А. за участие в обсуждении полученных результатов и подготовке научных статей, к.х.н. Гаршеву А.В. за проведение исследований методами электронной микроскопии, к.х.н. Дрожжину О.А. за помощь при проведении электрохимических измерений и студентам Горбунову Д.В. и Поляковой Т.Р. за участие в работах по синтезу композитных материалов.

Автор также признателен сотрудникам Химического факультета МГУ за помощь при проведении инструментальных анализов к.х.н. Елисееву А.А., к.х.н. Федотову С.С., к.х.н. Малышеву С.А., к.т.н. Абрамчуку С.С., к.х.н. Иткису Д.М., к.х.н. Филипповой Т.В.

Особую благодарность автор выражает своим первым учителям к.х.н. Ширикову Н.А., к.х.н. Шириковой О.И., к.х.н. Лисицыну А.З., Колубай Н.Л., а также родственникам Куриленко Н.А., Куриленко А.А., Куриленко Н.А., Карабановой А.М. за мотивацию и постоянную поддержку.