

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

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

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Шляхтин О. А.

Москва 2024

Содержание

1. Введение	4
2. Литературный обзор	9
2.1. Литий-ионные химические источники тока	9
2.2. Анодные материалы	10
2.3. Электролиты	13
2.4. Катодные материалы	17
2.4.1. Материалы на основе литий-марганцевой шпинели LiMn_2O_4	18
2.4.2. Материалы на основе двойных фосфатов лития LiMePO_4 ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)	20
2.4.3. Материалы на основе кобальтата лития LiCoO_2	25
2.4.4. Материалы на основе манганита лития LiMnO_2	26
2.4.5. Материалы на основе никелата лития LiNiO_2	26
2.4.6. Материалы на основе $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$	28
2.4.7. Материалы на основе $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$	30
2.4.8. Материалы на основе $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$	30
2.4.9. Катодные материалы на основе $\text{Li}[\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$	32
2.4.10. Катодные материалы на основе $\text{Li}[\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$	36
2.4.11. Методы синтеза катодных материалов на основе $\text{Li}[\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$	46
2.4.12. Синтез композитных катодных материалов на основе $\text{Li}[\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$	54
2.5. Диоксид церия. Механизм взаимодействия с кислородом	63
2.6. Заключение	66
3. Экспериментальная часть	69
3.1. Синтез $\text{Li}[\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$ и композитов на его основе	69
3.1.1. Синтез $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$	69
3.1.2. Синтез $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$	70
3.1.3. Исследование химического взаимодействия $\text{Li}[\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$ с углеродом и углеродными прекурсорами.	70
3.1.4. Синтез композитов « $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ – углерод»	71
3.1.5. Исследование химического взаимодействия $\text{Li}[\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$ с оксидными добавками	71
3.1.6. Синтез композитов « $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ – CeO_2 »	71
3.1.7. Синтез композитов « $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ – CeO_2 – углерод»	72
3.2. Методы исследования	72
3.2.1. Исследование состава, структуры и морфологии	72
3.2.2. Исследование электрохимических свойств	74
4. Результаты и их обсуждение	77
4.1. Катодные материалы на основе $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$	77
4.1.1. Особенности фазообразования и морфологических свойств $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$	77
4.2. Химическое взаимодействие $\text{Li}[\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$ с углеродом и углеродными прекурсорами	89
4.3. Композиты « $\text{Li}[\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$ – углерод»	94
4.3.1. Композиты « $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$ – углерод», синтезированные с использованием поливинилового спирта в качестве источника углерода	94
4.3.2. Характеризация $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$	107
4.3.3. Композиты « $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ – углерод», синтезированные с использованием полистирола в качестве источника углерода	109
4.4. Химическое взаимодействие $\text{Li}[\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$ с различными оксидными соединениями. Поиск инертных добавок	118
4.4.1. Оксиды MeO_x , образующие при взаимодействии с $\text{Li}[\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$ сложные оксиды лития LiMeO_y	119

4.4.2. Оксиды $MeOx$, образующие при взаимодействии с $Li[Li, Ni, Mn, Co]O_2$ сложные оксиды кобальта $MeCoO_3$.	122
4.4.3. Оксиды, химически инертные по отношению к $Li[Li, Ni, Mn, Co]O_2$	123
4.5. Композиты « $Li[Li, Ni, Mn, Co]O_2 - CeO_2$ »	127
4.5.1. Композиты « $Li[Li_{0.13}Ni_{0.2}Mn_{0.47}Co_{0.2}]O_2 -$ диоксид церия», синтезированные методом соосаждения церия и переходных металлов.	127
4.5.2. Композиты « $Li[Li_{0.13}Ni_{0.2}Mn_{0.47}Co_{0.2}]O_2 -$ диоксид церия», синтезированные методом покрытия.	135
4.6. Композиты « $Li[Li_{0.13}Ni_{0.2}Mn_{0.47}Co_{0.2}]O_2 -$ диоксид церия - углерод»	141
5. Выводы	147
6. Список используемой литературы	149
7. Приложение	166

1. Введение

В связи с повсеместным развитием и применением в мире технических 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 $200 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$.

Основными факторами, ограничивающими повсеместное использование материалов данного типа, являются низкая 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 $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ является действенным способом оптимизации его термической и структурной стабильности, а оптимизация морфологии частиц при синтезе позволяет уменьшить средние расстояния диффузии Li^+ при интеркаляции/деинтеркаляции. В то же время отсутствие ясного понимания механизмов 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. Первая из них способствует улучшению электрического контакта между частицами катодного материала и посредством этого влияет на процессы 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 первого типа на основе углеродных материалов увеличивают электронную и 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.

Учитывая вышесказанное, **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 $[\text{MO}_6]$ при потенциалах циклирования $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ выше 4.4 В. Введение диоксида церия и его производных на начальных стадиях синтеза способствует также уменьшению размера кристаллитов $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$. Данные воздействия позволяют увеличить электрохимическую емкость композитов до значений свыше $220 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$.

4. Впервые получены и охарактеризованы композитные катодные материалы на основе $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$ с двухкомпонентным покрытием « $\text{CeO}_2 - \text{углерод}$ » с электрохимической емкостью более $230 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$. Наличие пленки, содержащей sp^2 -гибридный углерод, на поверхности $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ 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 $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ 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 $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$. 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 $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, 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 $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, сохраняющееся при циклировании.

2. Содержание кислорода в углеродном прекурсоре 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 $(Ni_{0.5}Mn_{0.5})(OH)_n \cdot xH_2O$ при $500^\circ C$ при синтезе $Li[Li,Ni,Mn]O_2$ 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, входящих в список ВАК, и 12 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях по тематике работы.

Основные результаты работы представлены на следующих конференциях: Международная конференция «Нanomатериалы: 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; Chemistry and physics at low temperatures, 24-29 August 2014, 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 16-33-60195, 16-08-00900, 14-08-31644).

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.

Часть экспериментов выполнена в рамках курсовой работы Поляковой Т.Р., а также бакалаврской и магистерской диссертации Горбунова Д.В., в которых автор являлся одним из руководителей.

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, 19 таблиц и приложение. Список цитируемой литературы включает 250 наименований.

2. Литературный обзор

2.1. Литий-ионные химические источники тока

Литий-ионный аккумулятор состоит из нескольких электрохимических ячеек, связанных последовательно или параллельно для обеспечения необходимого напряжения и силы тока, соответственно. Каждая ячейка состоит из следующих компонентов: отрицательный электрод (анод), на котором во время разрядки происходит электрохимическое окисление; положительный электрод (катод), на котором происходит электрохимическое восстановление; электролит, который обеспечивает перенос ионов с одного электрода на другой; сепаратор, который обеспечивает электрическую изоляцию электродов и отсутствие механического контакта между ними. Схема работы электрохимической ячейки литий-ионного аккумулятора с графитовым анодом и катодом из кобальтата лития представлена на рисунке 1. Во время заряда ячейки катионы лития деинтеркалируются из положительного электрода и интеркалируются в отрицательный.

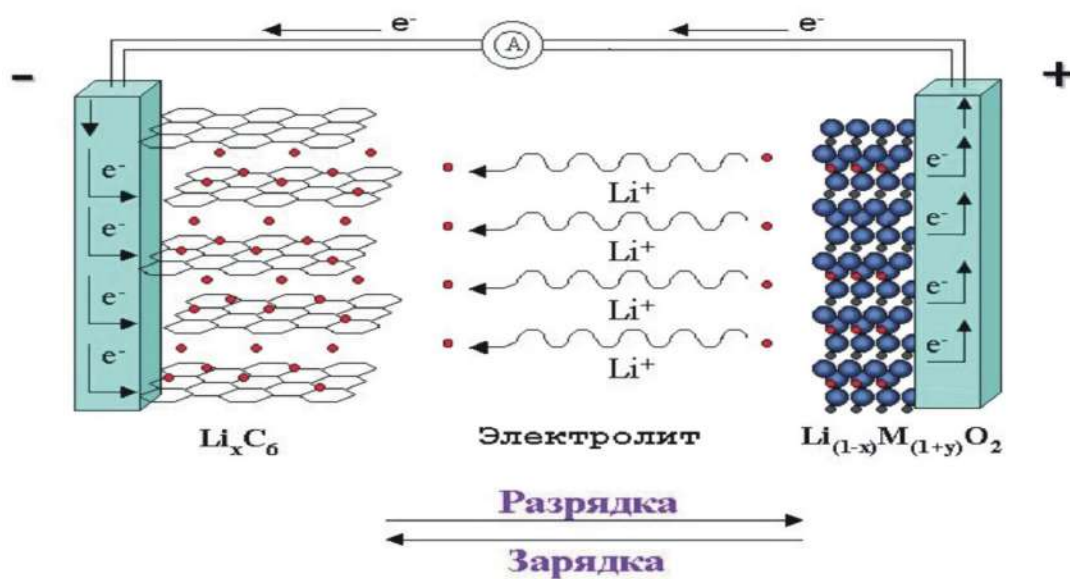


Рис. 1. Схема процессов, протекающих в ячейке Li-ионного аккумулятора.

При этом протекающий процесс можно описать следующим уравнением реакции:



При разряде протекают обратные процессы. Электролит, обладая только ионным типом проводимости, обеспечивает избирательный транспорт ионов лития. При этом материалы электродов должны обладать как ионной, так и электронной проводимостью. Многие электрохимически активные материалы не являются хорошими электронными проводниками, поэтому для повышения их электронной проводимости к ним добавляют

различные проводящие добавки или наносят на них соответствующие покрытия. Однако электрохимическая реакция происходит только в местах контакта активного материала и электролита, поэтому электроды представляют собой сложные пористые композиты или материалы на основе дисперсных порошков с высокой удельной поверхностью, обеспечивающие короткие диффузионные расстояния для ионов лития.

Основными параметрами, характеризующими каждую, в том числе литиевую батарею, являются:

- Рабочее напряжение (В) – среднее напряжение, при котором протекает потенциалообразующая электрохимическая реакция.
- Удельная электрохимическая емкость ($\text{мА} \cdot \text{ч/г}$) – заряд, который способен отдать электродный материал в ходе циклирования на единицу массы.

Теоретическая удельная емкость электродного материала может быть рассчитана по формуле:

$C = nF/M$, где n – число электронов, участвующих в обратимом электрохимическом процессе; M – молярная масса, г/моль , F – постоянная Фарадея ($26805 \text{ мА} \cdot \text{ч/моль}$).

- Мощность (Вт) – произведение рабочего напряжения (В) на разрядный ток (А). Характеризует скорость передачи энергии от аккумулятора или его зарядки.

- Удельная энергоемкость ($\text{Вт} \cdot \text{ч/г}$) – произведение электрохимической емкости ($\text{мА} \cdot \text{ч/г}$) на рабочее напряжение (В). Характеризует количество передаваемой от аккумулятора энергии на 1 г активной массы катодного материала.

Все указанные параметры, используемые для оценки литий-ионных аккумуляторов, в первую очередь зависят от типов используемых электродных материалов.

2.2. Анодные материалы

Ввиду того, что электрохимическая ячейка литиевого аккумулятора должна иметь наибольшую разность потенциалов (ЭДС), материал анода (восстановитель) должен иметь наиболее отрицательный потенциал, в то время как материал катода (окислитель) – наиболее положительный. С этой точки зрения самым предпочтительным анодным материалом считается литий ввиду его высокой удельной емкости ($3860 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$), низкого потенциала ($E_0 = -3.04 \text{ В}$ относительно H^+/H_2). При использовании металлического лития в качестве анода можно было бы получить электрохимическую батарею, обладающую высокими значениями мощности и энергоемкости. В существующих конструкциях литиевых аккумуляторов образование литиевых дендритов на поверхности анода при циклировании приводит к высокой вероятности короткого замыкания, что резко

ограничивает возможности применения лития в качестве материала анода, однако поиски методов предотвращения образования дендритов продолжаются.

Избежать многих недостатков литиевого анода можно при использовании графита в качестве отрицательного электрода. Удельный объем многих углеродных графитированных материалов при внедрении достаточно большого количества лития изменяется не более чем на 10% [1]. При этом теоретическая удельная емкость графита составляет 372 мАч/г. Литий в интеркаляционном соединении LiC_6 находится в электронном состоянии, близком к металлическому, и потенциал этого соединения близок к потенциалу лития.

Дальнейшее развитие анодных материалов на основе углеродных материалов связано с изучением углеродных нанотрубок, нановолокон и графена, которые могут существенно улучшить энергоемкость и мощность литий-ионных аккумуляторов [2–4]. Так, например, углеродные нанокольца с наружным диаметром 20 нм и толщиной стенки в 3.5 нм продемонстрировали электрохимическую емкость более 1200 мА·ч/г при плотности тока 0.4 А/г. Увеличение электрохимической емкости при высоких токах разряда стало возможно благодаря сокращению диффузионных путей и увеличению количества вакантных позиций в кристаллической решетке, облегчающих транспорт ионов лития.

Другим классом анодных материалов, привлекающим внимание исследователей, являются соединения на основе оксидов титана, в частности, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Структура $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ построена по типу шпинели и способна интеркалировать до 3 моль ионов Li^+ :



Этот класс материалов характеризуется низкой токсичностью, относительной дешевизной, а также небольшим изменением объема при интеркаляции-деинтеркаляции лития (2-3%). Основным преимуществом материалов данного типа является отсутствие побочных реакций с электролитом и возможность стабильного циклирования, в том числе при высоких токах разряда (сохранение более 90% емкости при скорости разряда до 10С на 15000-м цикле), что делает возможным использование этих материалов в электромобилях [4,5]. Недостатками материалов данной группы являются относительно низкая теоретическая емкость (175 мА·ч/г), высокий рабочий потенциал (1.55В) и низкая электронная проводимость (10^{-13} См/см). Частично компенсировать их можно путём повышения электронной проводимости $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с помощью допирования, а также повышения суммарной интенсивности массообмена ионами Li^+ с электролитом путем уменьшения размера частиц [4].

Требованиям высокой емкости удовлетворяют анодные материалы на основе кремния, германия, оксидов кремния и олова, в которых ионы лития взаимодействуют с материалом анода с образованием новых индивидуальных химических соединений. Их теоретическая емкость колеблется от 783 мА·ч/г для SnO₂ до 4210 мА·ч/г для кремния, однако общей для них проблемой является недостаточная устойчивость внутренних контактов при циклировании вследствие значительного циклического изменения объема анодного материала при заряде и разряде аккумулятора [4].

Кремний обладает самыми большими из них гравиметрической (4200 мА·ч/г в пересчете на Li₂₂Si₅) и объемной (9786 мА·ч/см³) удельной емкостью; кроме того, рабочий потенциал кремния близок к графиту и равен 0.4 В относительно Li/Li⁺. Немаловажным фактором является и распространенность кремния в земной коре. Огромное значение электрохимической емкости объясняется возможностью образования интерметаллических соединений кремния, содержащих большое количество лития (Li₁₂Si₇, Li₇Si₃, Li₁₃Si₄, Li₂₂Si₅) [6]. Основная проблема при использовании кремния заключается в особенно значительном (более 400%) увеличении объема при образовании этих соединений. Одним из путей решения этой проблемы является использование пористых анодных материалов на основе нанопроволок, нанотрубок и наносфер из кремния, которые могут демонстрировать стабильную обратимую емкость свыше 2000 мА·ч/г [7].

Другим интенсивно развивающимся направлением в области поиска и создания анодных материалов является использование соединений переходных металлов, таких как оксиды, фосфиды, сульфиды и нитриды металлов (Fe, Co, Cu, Mn, Ni). В ходе циклирования происходит восстановление переходного металла с образованием Li_xA_y, где А = кислород, фосфор, сера, азот. Аноды, основанные на данных соединениях, демонстрируют высокие значения обратимой емкости (500-1000 мА·ч/г) благодаря участию большого количества электронов в электрохимической реакции:



Оксиды железа (α-Fe₂O₃ и Fe₃O₄) характеризуются низкой стоимостью, экологичностью и высокой доступностью. Они способны участвовать в обратимых реакциях с литием, которые могли бы обеспечить этим материалам теоретическую емкость 1007 и 926 мА·ч/г, соответственно. Однако из-за низкой электропроводности оксидов, низкой скорости диффузии ионов Li, большого объемного расширения и агрегации частиц металлического железа во время зарядки и разрядки возникают проблемы с падением емкости при циклировании. Преодоление данного недостатка возможно при помощи изменения размера, формы и пористости материала [8,9], а также за счет стабилизации структуры и за счет углеродного покрытия [10,11].

Таким образом, можно выделить три группы анодных материалов, в наибольшей степени привлекающих интерес исследователей. Первая из них основана на обратимой интеркаляции лития в углеродные материалы и сложные оксиды титана без разрушения их структуры. Графитовые материалы с упорядоченными углеродными слоями хорошо изучены и используются в аккумуляторах для ноутбуков и смартфонов.

Вторая категория материалов, таких как Si, Ge, SiO_x , SnO_2 , обеспечивает более высокую плотность энергии по сравнению с предыдущей группой. Однако в этом случае электрохимический процесс сопровождается значительным циклическим изменением объема частиц материала, что приводит к его разрушению, потере контакта между частицами и, в результате, значительной потере емкости и мощности при циклировании. Уменьшение размеров частиц до наноуровня наряду с использованием композитов с проводящей матрицей улучшает общую производительность анода. Кремний, SnO_2 и их композиты с углеродом являются наиболее перспективными материалами данной группы, однако дороговизна их массового производства ограничивает их широкое применение.

Третья группа конверсионных анодных материалов, включающая оксиды, фосфиды, нитриды и сульфиды переходных металлов, далека от коммерческого применения из-за гистерезиса потенциала и плохого сохранения емкости при циклировании. Для решения этих проблем применяются различные виды изменения морфологии их частиц и создание композитов на их основе.

Несмотря на успехи в исследовании и создании анодных материалов с необходимыми свойствами, общий прогресс в развитии аккумуляторных батарей в значительной степени зависит и от других компонентов электрохимической системы. В частности, интенсивность образования и состав поверхностной пленки (SEI) на поверхности электродов и «электролитное окно потенциалов», которым определяется возможность использования конкретного электродного материала, напрямую зависят от состава и свойств применяемого электролита.

2.3. Электролиты

Жидкие электролиты для литий-ионных батарей представляют собой сложные гомогенные системы, состоящие из растворителей, солей лития и электролитных добавок.

В общем, к электролитам литий-ионных аккумуляторов предъявляются следующие требования:

- Широкий диапазон рабочих температур (низкая температура плавления, высокая температура кипения);
- Низкая вязкость для улучшения ионной проводимости;

- Хорошая растворимость и диссоциируемость используемой соли лития в смеси растворителей (высокая относительная диэлектрическая проницаемость) для обеспечения необходимой концентрации ионов Li^+ ;

- Большое электрохимическое окно потенциалов для работы с низковольтными анодами и высоковольтными катодами.

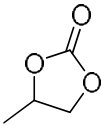
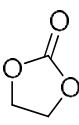
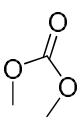
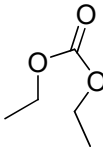
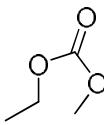
Помимо вышеперечисленных пунктов, немаловажны также экологичность, термическая стабильность и низкая стоимость электролита. Свойства основных циклических и ациклических карбонатов, используемых в электролитах литий-ионных батарей, приведены в таблице 1.

Взаимодействие растворителей с литированным графитом (LiC_6) или металлическим литием ограничивает использование протонных растворителей. Для этих целей могут использоваться только апротонные полярные растворители, которые растворяют достаточное количество литиевой соли и образуют растворы с высокой ионной проводимостью. Эти требования ограничивают спектр возможных растворителей простыми и сложными эфирами, алкилкарбонатами, нитрилами и сульфонами.

Этиленкарбонат является важной частью электролита, способствующей увеличению растворимости литиевых солей, а также облегчающей образование эффективного пассивирующего слоя на поверхности анода (SEI), который блокирует возможность интеркаляции ионов растворителя в межслоевое пространство графита. При рабочих температурах аккумулятора этиленкарбонат находится в твердом агрегатном состоянии ($T_{\text{пл}} = 36.5^\circ\text{C}$), поэтому к нему добавляют различные органические растворители (Табл. 1), снижающие температуру плавления смеси и способствующие увеличению рабочего диапазона потенциала аккумулятора.

Общепринятым подходом стало сочетание растворителей с низкой вязкостью с вязкими растворителями, которые имеют высокую диэлектрическую проницаемость. Большинство электролитов, используемых в наиболее распространенных современных литий-ионных аккумуляторах, состоят из раствора LiPF_6 в смеси этиленкарбоната (EC) и линейных карбонатов, например, этилметилкарбоната (EMC) и диметилкарбоната (DMC). Этот состав обеспечивает достаточно широкое электрохимическое окно потенциалов для литиевых батарей (4–4.8 В) благодаря сложным явлениям пассивации электродов. Состав добавок, используемых в коммерческих растворах электролитов, обычно не раскрывается.

Табл. 1. Физические свойства органических растворителей, применяемых в литий-ионных аккумуляторах [12].

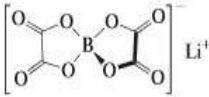
Название растворителя	Пропилен-карбонат (PC)	Этилен-карбонат (EC)	Диметил-карбонат (DMC)	Диэтил-карбонат (DEC)	Этилметил-карбонат (EMC)
Графическая формула					
Плотность, г/мл	1.189	1.321	1.069	0.980	1.205
Температура кипения, °С	241.7	238	90	126.8	107
Температура плавления, °С	-54.5	36.5	3	-43	-53
Вязкость, мПа·с (25°С)	2.51	1.9	0.585	0.748	0.644
Диэлектрическая постоянная	64.92	90.36 (40°С)	3.12	2.82 (20°С)	64.9
Потенциал окисления, В	4.3	5.2	5.1	5.2	5.2

Действительно, многие практически используемые электролиты содержат этиленкарбонат (EC) и линейные карбонаты с еще более низкой вязкостью (DMC, DEC, EMC). Однако данные системы имеют ряд недостатков, таких как низкие термическая и электрохимическая стабильность (разложение при высоких напряжениях в ходе циклирования). Рядом авторов показано, что использование фторированных растворителей помогает решить обе проблемы, но их следует использовать в основном в качестве соразтворителей из-за их более высокой вязкости по сравнению с нефторированными аналогами [13]. Хотя связь C–F является полярной и увеличивает общую относительную диэлектрическую проницаемость растворителя, их более высокая вязкость приводит к снижению ионной проводимости [14]. Было показано также, что фторированные растворители улучшают пассивирующие свойства поверхностных пленок, сформированных на графитовых и кремниевых анодах [15,16].

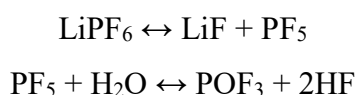
Соли, используемые в данных системах (Табл. 2), должны способствовать образованию поверхностной пленки, быть инертными по отношению к токосъемнику и термически стабильными. Показано, что LiClO₄ обладает высокой растворимостью в

апротонных растворителях, что способствует высокой ионной проводимости растворов, но образует менее устойчивую поверхностную пленку и, что важнее всего, может быть взрывоопасным [17]. LiPF_6 имеет хороший баланс свойств, таких как высокая растворимость и ионная проводимость, стабильное образование SEI в сочетании с ЕС и разумная термическая стабильность [18].

Табл. 2. Физические свойства солей, применяемых в электролитах литий-ионных аккумуляторов [12].

Название растворителя	LiPF_6	LiClO_4	LiAsF_6	LiBOB	LiTFSI
Графическая формула	$\text{Li}^+[\text{PF}_6]^-$	$\text{Li}^+[\text{ClO}_4]^-$	$\text{Li}^+[\text{AsF}_6]^-$		$\text{Li}^+[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$
Ионная проводимость (25°C), $\text{мСм} \cdot \text{см}^{-1}$ (1М в пропиленкарбонате)	5.8	5.6	5.7	-5	5.1
Ионная проводимость (25°C), $\text{мСм} \cdot \text{см}^{-1}$ (1М в смеси этиленкарбонат-диметилкарбонат)	10.7	8.4	11.1	-11	9.0

Одним из основных недостатков, обнаруженных у LiPF_6 , является образование HF при реакции со следовыми количествами воды [19]:



Образовавшаяся HF взаимодействует с катионами переходных металлов катодного материала. Катионы переходных металлов мигрируют на сторону анода и осаждаются на поверхности графита, что ухудшает пассивацию анода и приводит к побочным реакциям, увеличивая его сопротивление и понижая емкость [20].

Электролиты на основе биоксалато-бората лития (LiBOB) имеют электрохимическое окно стабильности более 4.5 В, что делает их потенциальными кандидатами для использования в электрохимических ячейках, в которых катодными материалами выступают высоковольтные шпинели или оливины [21], однако более низкая растворимость LiBOB по сравнению с LiPF_6 приводит к снижению их ионной проводимости. Некоторые исследования продемонстрировали более высокую стабильность электролита на основе LiBOB при высоких температурах, поскольку эта

соль обладает высокой инертностью по отношению к следовым количествам воды и не образует вредного HF [22,23].

В последнее время в качестве замены традиционного LiPF_6 начинает использоваться бис-(трифторметан)-сульфонамид; $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiTFSI). LiTFSI показывает хорошую термическую стабильность по сравнению с LiPF_6 и не склонен к образованию HF [24]. Растворы LiTFSI демонстрируют приемлемую ионную проводимость, но её значения заметно меньше, чем у растворов LiPF_6 [18], а цена их намного выше. Самым большим недостатком этого соединения является коррозионная активность по отношению к алюминиевому токосъемнику [20].

Наиболее простым способом повлиять на свойства электролита является введение в него небольшого количества добавок. Обычно их действие направлено на образование SEI и увеличение его стабильности, защиту катодного материала, стабилизацию LiPF_6 [25]. Восстановительные добавки, которые имеют более высокий восстановительный потенциал, образуют предварительную поверхностную пленку на графитовом аноде до того, как происходит фактическое образование SEI. Этот временный слой ограничивает побочные реакции и снижает необратимые потери емкости. Одной из наиболее известных добавок является полимеризуемый винилиденкарбонат, который уменьшает потери емкости и увеличивает стабильность свойств электродов при циклировании [26].

Недостаточная стабильность LiPF_6 при повышенных температурах является большой проблемой литий-ионных аккумуляторов. Успешное подавление или, по крайней мере, ингибирование образования HF может оказать огромное положительное влияние на стабильность ячейки. Одним из способов замедлить образование HF является добавление в электролит LiF . Слабые комплексообразующие агенты, например, трис-2,2,2-трифторэтил фосфит (TTFP), могут координировать PF_5 , что приводит к увеличению стабильности электрохимической системы при циклировании [27].

Как было указано выше, основными нерешенными задачами разработки электролитов для литий-ионных аккумуляторах являются увеличение «электролитного окна» и ограничение взаимодействия электродов с продуктами гидролиза электролитных солей, которые растворяют оксиды переходных металлов, входящих в состав катодного материала. Данные факторы предъявляют дополнительные требования к составу, структуре и свойствам используемых катодных материалов.

2.4. Катодные материалы

Ключевыми требованиями к материалам, которые могут успешно использоваться для изготовления положительного электрода в литий-ионных аккумуляторах, являются

следующие [28]:

- Наличие в составе материала легко и обратимо окисляемых и восстанавливаемых ионов;
- Обратимость реакции с ионами лития. Высокая стабильность структуры материала в широком диапазоне содержания лития. Интеркаляция/деинтеркаляция Li^+ должна происходить при минимальном искажении кристаллической структуры материала;
- Большая ёмкость материала по отношению к литию (не менее одного атома лития на один атом переходного металла);
- Быстрая интеркаляция и диффузия ионов Li^+ в объем материала. Данные свойства необходимы для увеличения удельной мощности литий-ионного аккумулятора;
- Высокая электронная проводимость для обеспечения лёгкого внедрения и перемещения электронов во время электрохимической реакции. Данный фактор способствует протеканию реакции во всех точках контакта материала с электролитом, в отличие от непроводящего материала, где реакция протекает только в местах контакта катодного материала, электролита и электрического проводника. Уменьшение до минимума количества проводящих добавок, снижающих удельную ёмкость ячейки;
- Экономическая доступность и экологическая безвредность.

На протяжении всего периода исследования и развития литий-ионных источников тока предложено множество неорганических и органических веществ, пригодных для использования в качестве положительных электродов. Основываясь на химической природе данных веществ, можно выделить следующие основные группы: оксиды (MnO_2), сульфиды (FeS , CuS), селениды и теллуриды металлов; халькогены и халькогениды; слоистые и туннельные соединения на основе переходных металлов для внедрения лития в структуру (V_2O_5 , LiCoO_2 , LiFePO_4 , LiMn_2O_4). Остановимся подробнее на оксидных катодных материалах.

2.4.1. Материалы на основе литий-марганцевой шпинели LiMn_2O_4

Материалы на основе марганца весьма привлекательны из-за низкой стоимости и незначительного отрицательного воздействия марганца на окружающую среду. LiMn_2O_4 был впервые предложен Thackeray в 1983 году и впоследствии тщательно изучен его группой [29]. Структура шпинели очень привлекательна с точки зрения внедрения лития. Структура LiMn_2O_4 относится к пространственной группе Fd-3m . При этом кислород образует кубическую плотнейшую упаковку, в которой ионы лития занимают 1/8 тетраэдрических пустот, а марганец – половину октаэдрических (Рис. 2А). Оставшиеся октаэдрические позиции имеют общие ребра с тетраэдрическими пустотами и образуют

трехмерные каналы для интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития [29]. Разрядная кривая LiMn_2O_4 имеет два выраженных плато в районе 3 В и 4 В, соответственно (Рис. 2В).

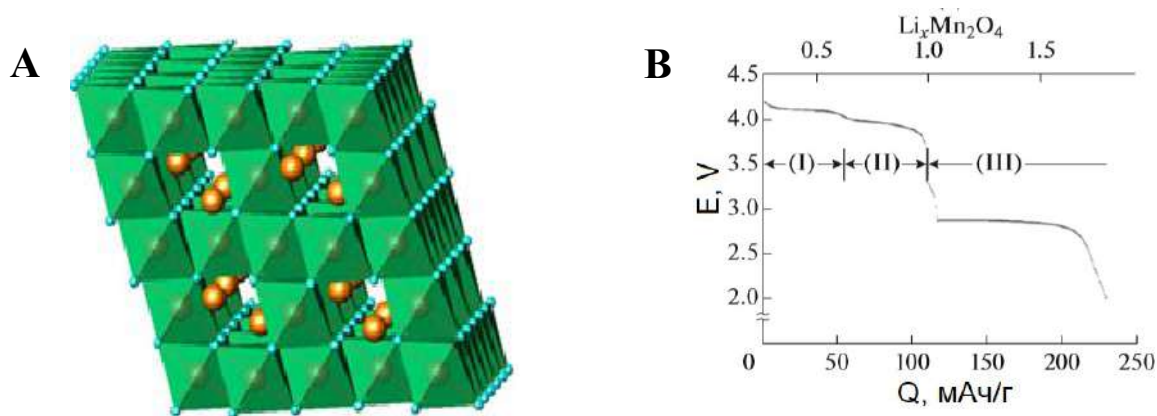


Рис. 2. Структура (А) и характерный вид разрядной кривой LiMn_2O_4 (В)[29].

Внедрение/извлечение ионов лития в тетраэдрические позиции происходит в области 4 В при сохранении исходной кубической решетки шпинели. Плато при 3 В связано с внедрением ионов лития в вакантные октаэдрические позиции, которое сопровождается переходом кубической фазы в тетрагональную, обусловленным искажением Яна-Теллера Mn^{3+} в $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ [30]. Изменение структуры сопровождается увеличением объема элементарной ячейки на 5.6%, что уменьшает стабильность структуры при циклировании [30]. Циклирование LiMn_2O_4 в диапазоне до 4 В дает электрохимическую емкость в районе 120 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ при максимальном извлечении ионов лития до $\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_4$, однако из-за растворения марганца при циклировании наблюдается систематическое падение электрохимической емкости LiMn_2O_4 . Диспропорционирование Mn^{3+} приводит к образованию ионов Mn^{4+} и Mn^{2+} , последние легко растворяются в электролите. Образование HF при разложении электролита еще более ускоряет растворение Mn^{2+} [31]. Поскольку растворение марганца происходит из-за ионов Mn^{3+} , предпринимались попытки увеличить среднюю степень окисления марганца выше 3.5. Замена части марганца на Li^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} увеличивает общую степень окисления марганца и увеличивает стабильность материала при циклировании, однако при этом происходит уменьшение интенсивности окислительно-восстановительного процесса $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и уменьшение электрохимической емкости вследствие замены части Mn^{3+} на Mn^{4+} . С другой стороны, замена марганца на Al^{3+} не влияет на степень окисления, однако не приводит к потере электрохимической емкости. Показано, что замена марганца алюминием приводит к уменьшению параметров кубической элементарной ячейки из-за меньшего размера ионов Al^{3+} по сравнению с Mn^{3+} [32]. Экспериментальным путем было установлено, что при допировании алюминием состав $\text{LiMn}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_4$ является оптимальным и имеет электрохимическую емкость 110 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$. Дальнейшее увеличение содержания алюминия

будет постепенно уменьшать емкость, так как все большее количество Mn^{3+} будет заменяться электрохимически-неактивным Al^{3+} .

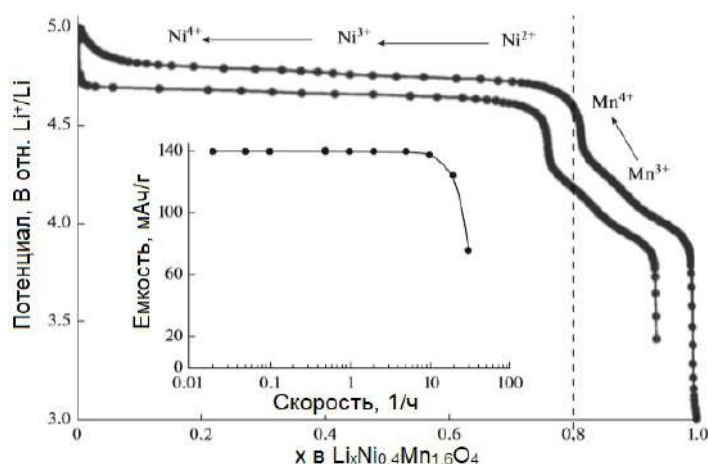


Рис. 3. Характерный вид разрядной кривой $Li_xNi_{0.4}Mn_{1.6}O_4$ [12].

высоковольтный пик на разрядной кривой данных материалов (Рис. 3). Так, материал состава $LiNi_{0.4}Mn_{1.6}O_4$ имеет электрохимическую емкость более 140 мА·ч/г [32]. В то же время положение плато при высоких потенциалах (около 4.7 В) превышает верхний предел потенциалов стабильности большинства существующих электролитов, что является одной из причин потери электрохимической емкости при циклировании.

Одним из подходов к повышению стабильности при циклировании $LiMn_2O_4$ является нанесение покрытий на поверхность активной фазы для ингибирования ее взаимодействия с электролитом. В таких покрытиях могут использоваться MgO [34], CeO_2 [35], ZnO [36], AlF_3 [37], $AlPO_4$ [38], $LiAlO_2$ [39] и др. Считается, что такого типа покрытия являются поглотителями HF , что приводит к подавлению растворения марганца. Одной из проблем при использовании данного метода является сложность достижения однородности покрытия всей высокоразвитой поверхности активного материала.

Несмотря на свои недостатки, $LiMn_2O_4$ используется в аккумуляторах для электроинструментов, где требуется высокая выходная мощность, а требования к емкости не так велики.

2.4.2. Материалы на основе двойных фосфатов лития $LiMePO_4$ ($Me = Fe, Ni, Co, Mn$)

Использовать феррофосфат лития в качестве катодного материала для литий-ионных аккумуляторов впервые предложил нобелевский лауреат J. Goodenough в 1997 г [40]. В первоначальных исследованиях наблюдалась довольно небольшая электрохимическая емкость (менее 120 мА·ч/г), но материал привлек внимание ряда

Наибольший интерес в этой группе представляют материалы на основе $LiM_xMn_{2-x}O_4$ ($M = Ni, Cr, Co$), которые обладают большей электрохимической емкостью по сравнению с незамещенной $LiMn_2O_4$ [33]. Кроме этого, благодаря наличию электрохимически активных металлов в своем составе появляется дополнительный

исследователей возможностью использовать в синтезе дешевые и доступные соединения железа.

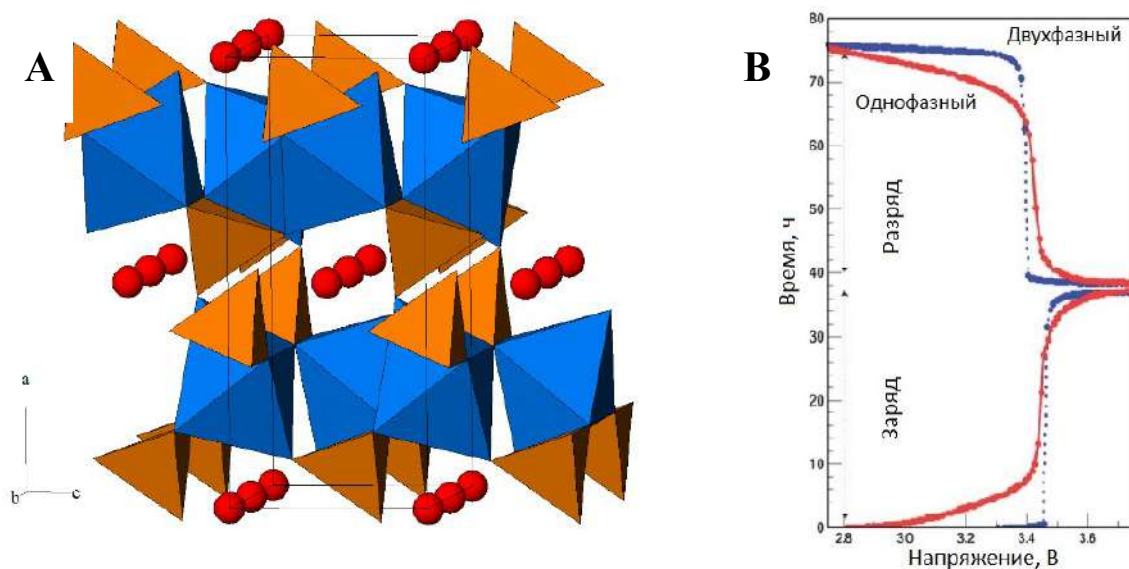


Рис. 4. Структура (А) и характерный вид зарядно-разрядной кривой LiFePO₄ (В) [41].

Структура LiFePO₄ состоит из октаэдров LiO₆, октаэдров FeO₆ и тетраэдров PO₄ с одномерными литий-ионными каналами для интеркаляции Li⁺ (Рис. 4А). Основные проблемы этого материала связаны с его низкой электропроводностью (менее 10⁻⁹ См/см) [42] и малой скоростью диффузии лития ($D_{\text{Li}} = 1.8 \cdot 10^{-14} \div 2.2 \cdot 10^{-16}$ см²/с) [43]. Для увеличения электропроводности используются различные методы нанесения углеродных покрытий. В 2002 году Chiang сообщил о возможности увеличения электропроводности на 8 порядков за счет использования легирующих добавок от Mg, Ti, Zr до Nb (1 масс. % отн. LiFePO₄). Увеличение проводимости относили к действию полупроводника р-типа в легированном LiFePO₄ [44]. Позднее Nazar предположила, что увеличение проводимости происходит вследствие формирования связанных проводящих сетей фосфида железа [45]. Низкий эффективный коэффициент диффузии ионов лития связывают с одномерностью каналов их диффузии, которая в сочетании с микронным размером частиц приводит к плохим электрохимическим характеристикам материала. В то же время показано, что наноразмерные частицы LiFePO₄ могут демонстрировать емкость, близкую к теоретической (170 мА·ч/г) при комнатной температуре и скорости C/10 [46]. Отсутствие побочных реакций с электролитом вследствие низкого рабочего напряжения, а также стабильность работы при высоких токах разряда, умеренная цена, экологичность и безопасность LiFePO₄ благоприятствуют применению этого катодного материала в аккумуляторах электромобилей, для которых наиболее важны мощностные характеристики.

Наиболее известными методами получения катодных материалов на основе LiFePO_4 являлись твердофазный, микроволновой и золь-гель метод [47], однако наибольший прогресс в контроле морфологии частиц LiFePO_4 был достигнут при использовании гидротермального метода синтеза. В частности, в работе [48] продемонстрирована возможность управления реакцией гидротермального синтеза и исследована взаимосвязь «условия синтеза – интермедиаты, образующиеся в ходе синтеза – микроморфология LiFePO_4 ».

Для увеличения электронной проводимости этих материалов обычно используют углеродные покрытия, методы нанесения которых на частицы феррофосфата железа разделяют на две группы: пиролиз углеродного прекурсора на поверхности уже полученного LiFePO_4 и [49] и нанесение углерод-содержащего полимера на частицы LiFePO_4 в ходе его синтеза, например, золь-гель методом [50].

Выделяют однофазный и двухфазный механизмы при интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития (Рис. 4В). Двухфазный механизм интеркаляции/деинтеркаляции допускает возможность одновременного сосуществования LiFePO_4 и FePO_4 . Последовательное изучение данного механизма привело к выделению четырех моделей: «сжимающейся сферы», «мозаичной модели», «ядро-оболочка» и «домино-каскад» (Рис. 5, [41]).

В последние годы обычно используется модель «ядро-оболочка», предложенная Laffont [51] и основанная на исследованиях с использованием спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ/EELS). Во время заряда ионы лития извлекаются из центра кристаллита наружу, тогда как во время разряда интеркаляция Li^+ начинается с периферии. Следовательно, система $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ всегда сохраняет структуру с оболочкой из FePO_4 и ядром из LiFePO_4 , как показано на рис. 4В. Результаты EELS однозначно подтверждают мнение о том, что нанометровая межфазная область состоит из двух фаз, FePO_4 и LiFePO_4 , а не твердого раствора Li_xFePO_4 , который изменяется с градиентом x в диапазоне от 0 до 1, перемещаясь от FePO_4 к LiFePO_4 . Согласно этой модели, миграция ионов лития является анизотропной и происходит вдоль оси b (Рис. 4А).

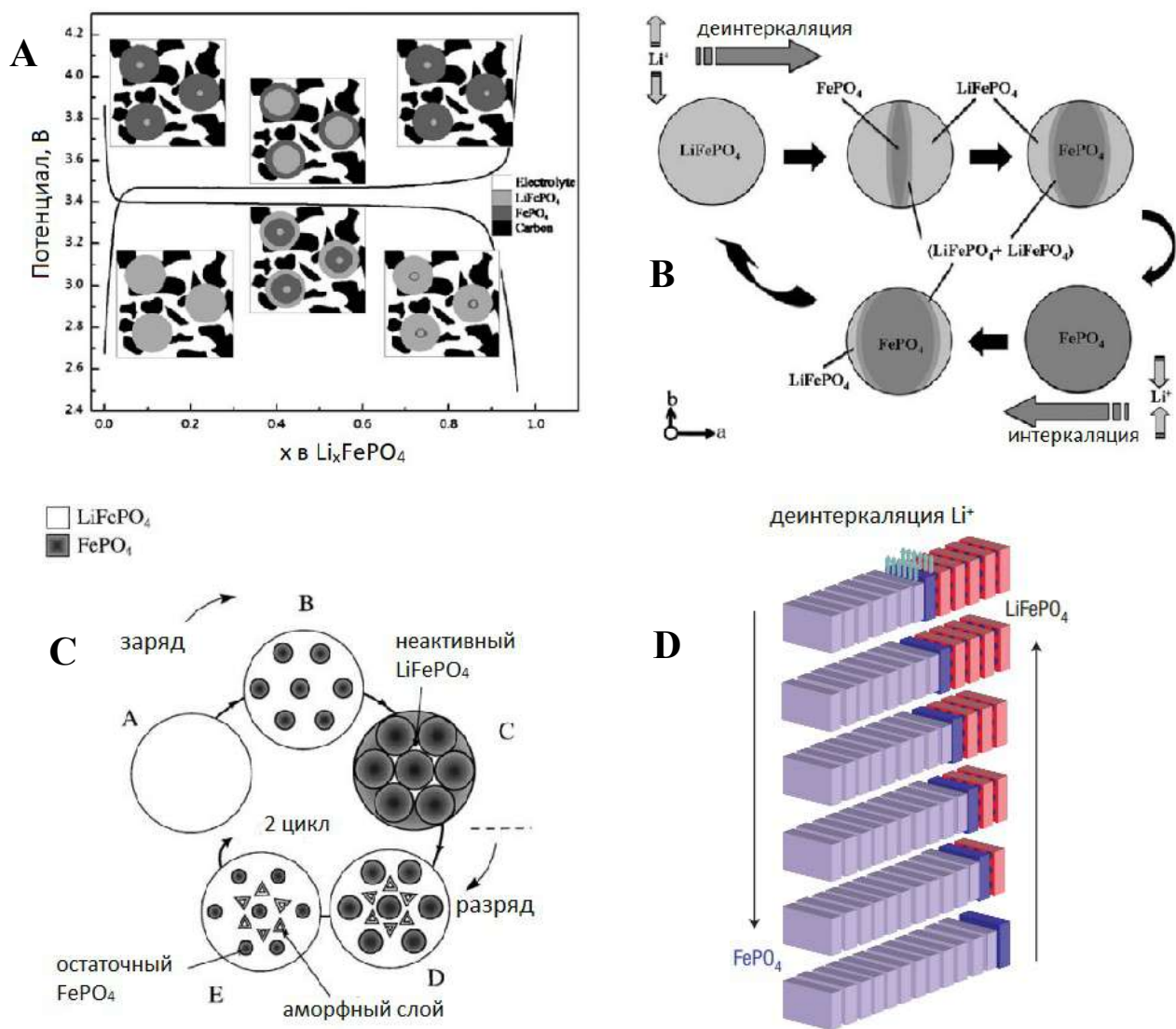


Рис. 5. Модели двухфазного механизма при интеркаляции/деинтеркаляции Li^+ в LiFePO_4 : А) «сжимающегося» ядра; В) «ядро-оболочка»; С) «мозаичная модель»; Д) «домино-каскад» [41].

Исследуя механизм движения межфазной границы и направлений интеркаляции ионов лития, Delmas [52] пришел к принципу «домино-каскад» (Рис. 5D, 4A), согласно которому в каждом кристаллите существует переходная область между фазами, граница которой движется вдоль оси a , а диффузия ионов осуществляется вдоль оси b . Существование градиента концентрации носителей заряда на границе между LiFePO_4 и FePO_4 приводит к значительно более высокой ионной и электронной проводимости по сравнению с двумя граничащими фазами. Ввиду этого рост одной фазы за счет другой происходит значительно быстрее, чем зарождение нового домена. Одно из основных различий между моделью «ядро-оболочка» и моделью «домино-каскад» заключается в характере интерфейса. Первый поддерживает сосуществование областей LiFePO_4 и FePO_4 внутри каждой частицы [51], в то время как второй предлагает сосуществование частиц LiFePO_4 и FePO_4 , которые являются однодоменными [52].

В ходе извлечения лития из LiFePO_4 объем уменьшается на 6.8%, однако структурное сходство между LiFePO_4 и FePO_4 не только не приводит к ухудшению емкости в результате сильных объемных изменений в процессе заряда-разряда, но и эффективно компенсирует изменения объема углеродного анода при интеркаляции/деинтеркаляции. Это объясняет высокую стабильность материала при циклировании. Кроме этого, сильные ковалентные связи P-O придают LiFePO_4 высокую термическую стабильность [53,54].

Первоначальные исследования однофазного механизма были основаны на предположении, что твердый раствор Li_xFePO_4 может существовать только при высокой температуре. Согласно этим данным, при 450°C твердый раствор существует при любом значении x в диапазоне $0 \leq x \leq 1.132$, однако становится многофазным при понижении температуры [53]. Позже Yamada и др. показали, что твердый раствор может существовать при комнатной температуре и связан с дефектами и размерами частиц. Показано, что двухфазная область между FePO_4 и LiFePO_4 уменьшается при уменьшении размера частиц ниже 100 нм [55].

Одним из потенциальных решений проблемы увеличения энергоемкости материалов этого класса является использование LiMnPO_4 [56], LiCoPO_4 [57] и LiNiPO_4 [58], средние разрядные напряжения которых составляют 4.1, 4.8 и 5.1 В, соответственно. К сожалению, два последних значения рабочих потенциалов находятся вне окна стабильности для используемых электролитов, а LiMnPO_4 имеет электронную проводимость, меньшую на 3 порядка по сравнению с LiFePO_4 [51].

Увеличения напряжения при использовании LiFePO_4 можно добиться заменой части железа марганцем, приводящей к образованию твердого раствора LiFePO_4 и LiMnPO_4 . Исследования показали, что такой твердый раствор демонстрирует большую емкость по сравнению с LiMnPO_4 и более высокое среднее напряжение по сравнению с LiFePO_4 .

2.4.3. Материалы на основе кобальтата лития LiCoO_2

Одним из главных открытий нобелевского лауреата J. Goodenough стало использование в качестве катода литиевого аккумулятора с неводным электролитом слоистого соединения LiCoO_2 . Коммерциализация этой находки в 1991 году привела к созданию источника тока с существенно более высоким напряжением и удельной энергоемкостью, чем у существовавших аналогов [59]. Структура LiCoO_2 относится к

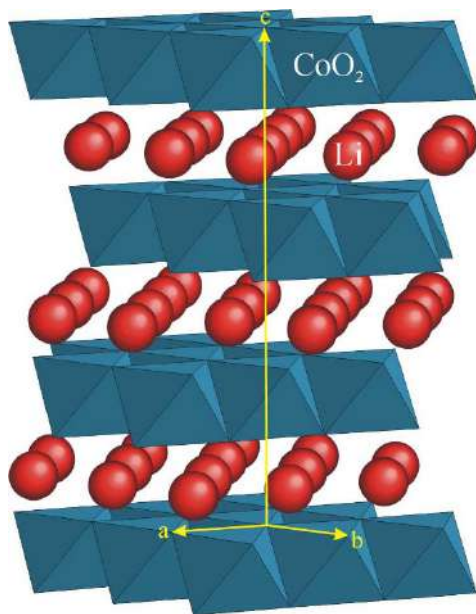


Рис. 6. Структура LiCoO_2

структурному типу $\alpha\text{-NaFeO}_2$ и состоит из слоев октаэдров $[\text{CoO}_6]$, разделенных слоями октаэдрически координированных ионов Li^+ (Рис. 6).

В зависимости от температуры получения выделяют низко- ($\sim 400^\circ\text{C}$) и высокотемпературную (более 800°C) модификации LiCoO_2 .

Низкотемпературная шпинелеподобная модификация характеризуется значительным катионным разупорядочением ионов Co^{3+} и Li^+ между подрешетками и низкой электрохимической емкостью.

Высокотемпературная слоистая модификация LiCoO_2 характеризуется практически отсутствием катионного разупорядочения, стабильной емкостью в районе $140 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$, высокими

значениями рабочего потенциала 3.6 В и коэффициента диффузии (10^{-8} - $10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$), что способствовало её массовому использованию в качестве катодного материала [60–62].

Следует отметить, что при деинтеркаляции обратимо извлекается только 50% ионов Li^+ , что соответствует составу $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$; извлечение более 0.5 моль Li^+ приводит к необратимым изменениям исходной структуры [63]. Между этими двумя предельными фазами существуют соединения с различной степенью искажения кубической плотнейшей упаковки атомов кислорода. Соединение состава $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ может иметь структуру шпинели, однако эта фаза термодинамически невыгодна, и соответствующий фазовый переход обычно не происходит. Реально достижимая удельная ёмкость катодного материала (около $160 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$) существенно меньше теоретической ($274 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$), предполагающей полное извлечение лития. Кроме того, кобальт распространён в природе меньше, чем марганец, никель и железо, а также, по некоторым данным, частично растворим в электролите при экстракции лития во время зарядки [64].

2.4.4. Материалы на основе манганита лития LiMnO_2

Слоистый LiMnO_2 является очень привлекательным материалом с экономической и экологической точки зрения, однако его термодинамически стабильная модификация

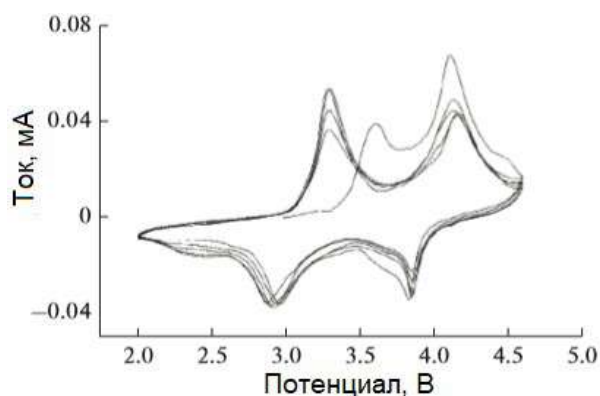


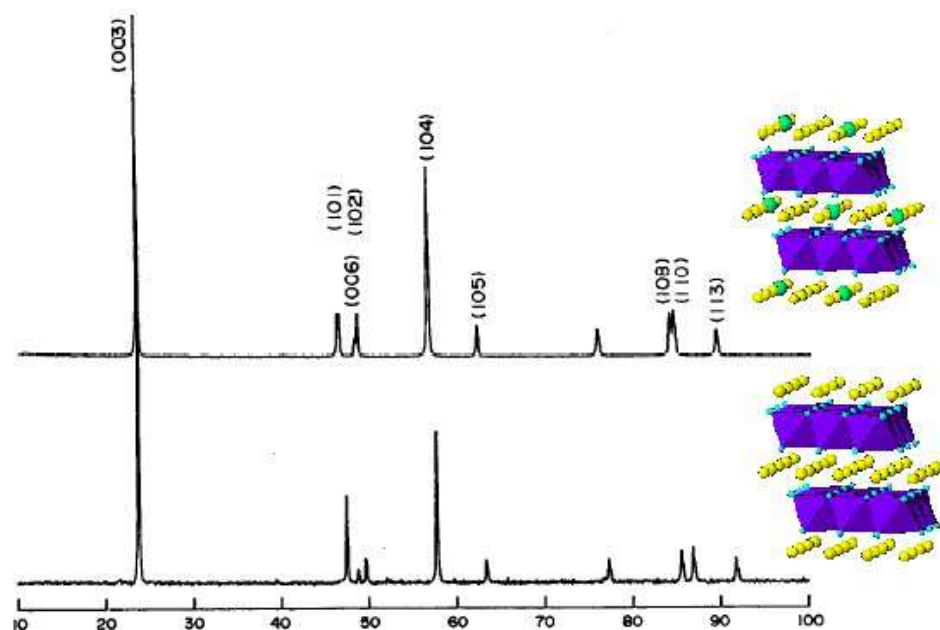
Рис. 7. ЦВА-кривые первых пяти циклов LiMnO_2 [12].

имеет орторомбическую структуру, которая отличается от структурного типа R-3m, и электрохимически малоактивна. Вследствие этого образование слоистого LiMnO_2 при использовании обычных методов синтеза, успешно используемых для получения других слоистых аналогов этого соединения, очень затруднено. Для получения метастабильной слоистой модификации LiMnO_2 необходимо использовать ионный обмен Na^+ на Li^+ в предварительно синтезированном NaMnO_2 [65,66]. При этом в слоистом LiMnO_2 наблюдается небольшая моноклинная деформация идеальной ромбоэдрической структуры (C2/m), обусловленная ее Ян-Теллеровским искажением ионом Mn^{3+} . Вследствие нестабильности слоистой модификации уже в ходе первого цикла происходит преобразование ее частично делитированной формы в более устойчивое соединение LiMn_2O_4 со структурой шпинели, что приводит к уменьшению электрохимической емкости и появлению специфичного, характерного для шпинели профиля ЦВА кривой при циклировании (Рис. 7). Данное превращение облегчается сходством структур кислородной подрешетки LiMnO_2 и LiMn_2O_4 . Попытки ингибировать превращение путем введения избыточного количества ионов лития в подрешетку $[\text{MnO}_6]$ не приводят к успеху из-за низкой кристалличности образующегося $\text{Li}_{2/3}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{5/6}]\text{O}_2$ [67].

2.4.5. Материалы на основе никелата лития LiNiO_2

Изоструктурный кобальтиту лития LiNiO_2 был предложен в качестве альтернативы традиционному LiCoO_2 из-за более низкой цены сырья, большей достижимой электрохимической емкости (до 200 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$) и менее очевидной экологической нагрузки при производстве и утилизации [68]. В то же время получение стехиометрического LiNiO_2 традиционными методами значительно осложняется неустойчивостью Ni^{3+} на воздухе при обычных температурах синтеза ($\sim 800^\circ\text{C}$). Еще важнее то, что образование Ni^{2+} и множества вакантных позиций в подрешетке лития при его деинтеркаляции способствует перераспределению ионов Ni^{2+} и Li^+ между двумя катионными подрешетками структуры

LiNiO₂ и возникающему вследствие этого катионному разупорядочению. Увеличение ионного радиуса никеля при уменьшении его степени окисления ($R(\text{Ni}^{3+}) = 0.56 \text{ \AA}$; $R(\text{Ni}^{2+}) = 0.69 \text{ \AA}$) делает его сравнимым с ионным радиусом Li^+ ($R(\text{Li}^+) = 0.76 \text{ \AA}$), что способствует локализации Ni^{2+} в литиевой подрешетке. Такую замену Ni^{2+} на Li^+ формально можно выразить следующей формулой: $[\text{Li}_{1-y-\alpha}\text{Ni}^{2+}_{y+\alpha}][\text{Ni}^{3+}_{1-y}\text{Ni}^{2+}_{y-\alpha}\text{Li}_\alpha]\text{O}_2$, где α – степень катионного разупорядочения Ni^{2+} и Li^+ , $\alpha < y$. Показано, что α должна увеличиваться с увеличением количества Ni^{2+} ($\alpha \approx 0$ при $y \leq 0.07$ и $\alpha \approx 0.02$ при $y \leq 0.25$) [69].



Состав	a, Å	c, Å	c/a	$I_{101}/(I_{006}+I_{102})$	I_{003}/I_{104}
LiNiO ₂	2.880	14.187	4.93	0.73	1.32
LiNi _{3/4} Co _{1/4} O ₂	2.865	14.170	4.95	1.10	1.43
LiCoO ₂	2.814	14.044	4.99	2.66	1.67

Рис. 8. Дифрактограммы и параметры решеток LiNiO₂ и LiCoO₂ [70].

Катионное разупорядочение значительным образом влияет на транспорт ионов лития в кристаллической решетке $\text{Li}_{1-y}\text{Ni}_{1+y}\text{O}_2$. Наличие ионов никеля в литиевой подрешетке приводит к увеличению электростатического взаимодействия между ними и ионами лития, а также физически затрудняет диффузию Li^+ . Кроме этого, при циклировании происходит окисление Ni^{2+} с образованием в литиевой подрешетке значительно меньших по размерам Ni^{3+} и Ni^{4+} , что приводит к уменьшению параметра c элементарной ячейки в ходе циклирования. Уменьшение параметра элементарной ячейки затрудняет также реинтеркаляцию Li^+ в литиевую подрешетку в ходе циклирования, что сказывается на сохранении емкости и работе катодного материала при высоких плотностях тока.

Первичным признаком, характеризующим катионное разупорядочение, является отношение интенсивностей рефлексов I_{003}/I_{104} , а также соотношение $I_{101}/(I_{006}+I_{102})$ на рентгеновских дифрактограммах (Рис. 8). Наличие ионов никеля в слоях лития приводит к уменьшению различий между слоями катионной подрешетки LiMeO_2 , что сопровождается уменьшением расщепления пар рефлексов 110/108 и 006/102, а также уменьшением отношения I_{003}/I_{104} и $I_{101}/(I_{006}+I_{102})$ [71].

Острота проблем, характерных для каждого из описанных катодных материалов по отдельности - катионное разупорядочение в LiNiO_2 , фазовый переход LiMnO_2 в LiMn_2O_4 , дороговизна и сравнительно малая емкость LiCoO_2 – может быть значительно снижена при использовании нескольких катионов переходных металлов одновременно. Вследствие этого большой интерес исследователей вызывает исследование свойств комбинированных катодных материалов на основе $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$.

2.4.6. Материалы на основе $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$

Как отмечалось в предыдущих главах, для уменьшения катионного разупорядочения в слоистом LiNiO_2 часть ионов никеля замещают ионами других переходных металлов с отличающимся радиусом. В частности, при его замещении ионами кобальта может быть образован непрерывный ряд твердых растворов $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ во всем диапазоне $0 < y < 1$ [72,73].

Большое количество исследований структуры и электрохимических свойств материалов на основе $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ было выполнено Delmas [73]. Ионы Ni^{3+} и Co^{3+} статистически равномерно располагаются в октаэдрических позициях В-подрешетки переходных металлов (Рис.8) [74]. Ионы Ni^{3+} , в отличие от Co^{3+} , окисляются до четырехвалентного состояния во всем диапазоне деинтеркаляции лития из $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 0.3$). $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ имеет более высокую обратимую емкость 180 мА·ч/г по сравнению с LiCoO_2 (140 мА·ч/г). Данная емкость соответствует обратимому извлечению около 65% Li^+ по сравнению с извлечением 50% Li^+ в LiCoO_2 . $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ сохраняет первоначальную структуру в широкой области деинтеркаляции ионов лития: $0 < x < 0.7$. Новая фаза начинает формироваться только для сильно делитированного состояния $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ ($x = 0.75$). В области $x > 0.75$ наблюдается сосуществование кубической и гексагональной фаз [75]. Croу исследовал эволюцию электронной и атомной структуры $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ с использованием спектров XANES. Исследование показало, что при заряде, для $0 > x > 0.75$, ионы Ni^{3+} окисляются до Ni^{4+} , в то время как степень окисления кобальта незначительно увеличивается ближе к концу цикла заряда [76]. Некоторые исследователи считают, что кобальт не участвует в окислительно-восстановительном

процессе при $0 < x < 0.5$ [77]. После сравнения $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ и LiCoO_2 Manthiram указал, что окисленный $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ не теряет кислорода до $x = 0.7$, что позволяет достигать более высокой практической емкости (180 мА·ч/г), однако при повышении температуры $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ теряет структурную стабильность из-за миграции ионов никеля в литиевую подрешетку [75]. Согласно результатам исследований Saurant, дальнейшее увеличение содержания кобальта до $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, приводит к достижению максимальных электрохимических характеристик для никель-кобальтовых соединений [78]. $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ не только достаточно стабилен, но и представляет практический интерес вследствие низкой стоимости из-за небольшого содержания кобальта. Дальнейшее увеличение содержания кобальта в составе $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ не сопровождается существенными изменениями электрохимических свойств [79]. Zhecheva показала, что с увеличением содержания ионов кобальта в диапазоне $0.2 < y < 1$ параметры a , c и отношение параметров c/a увеличиваются и уменьшаются, соответственно, согласно закону Вегарда. При увеличении содержания никеля более 0.8 начинается большой рост катионного разупорядочения ионов никеля и лития между подрешетками. ДТА/ТГ-анализ и саморазряд-тесты твердых растворов $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) показывают, что термическая стабильность при высокой температуре и электрохимическая стабильность в полностью заряженном состоянии увеличиваются с увеличением содержания кобальта [80].

Для дальнейшей стабилизации катодных материалов на основе $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ последний допируют электрохимически неактивными ионами. Замещение алюминием стабилизирует деинтеркалированный материал, что ведет к большей безопасности аккумулятора. Madhavi оценил влияние содержания алюминия на термостабильность заряженных электродных материалов. Он пришел к выводу, что с увеличением количества алюминиевого допанта термическая стабильность $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ возрастает [81]. Производство $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ является коммерчески успешным.

В целом, более низкая стоимость и хорошая практическая емкость LiNiO_2 - LiCoO_2 относительно LiCoO_2 делают этот материал привлекательным для использования в катодах литий-ионных аккумуляторов, однако данный материал все еще имеет несколько нерешенных проблем. К ним относятся уменьшение емкости при хранении в заряженном состоянии, при циклировании, а также при термической нагрузке. Не решена полностью и проблема уменьшения емкости за счет наличия катионного разупорядочения ионов никеля и лития между подрешетками.

2.4.7. Материалы на основе $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$

Частичная замена кобальта марганцем делает материал на основе $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ более стабильным и менее дорогостоящим. Согласно работе Stoyanova, Co может быть заменен на марганец с сохранением гексагональной структуры $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ в интервале $0 < y < 0.2$ [82]. В то же время Ohzuku считал, что LiCoO_2 не образует твердый раствор с LiMnO_2 во всем диапазоне y [83]. По данным других авторов, замена Co на Mn в интервалах $0.2 < y < 0.7$ и $y > 0.7$ способствует последовательной трансформации гексагональной структуры в кубическую и тетрагональную, соответственно [84]. $\text{LiCo}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ имеет структуру типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$ с ионами переходных металлов в степенях окисления Mn^{3+} и Co^{3+} . Разрядная кривая электрохимической ячейки $\text{Li}/\text{LiCo}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ имеет 2 плато. Первое из них наблюдается при потенциале 3.85 В и соответствует окислению Mn^{3+} . Второе, вблизи 4.0 В, соответствует окислению Co^{3+} . При изменении состава до $y > 0.5$ профиль напряжения $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ близок к профилю LiCoO_2 , что означает присутствие марганца только в степени окисления +4.

Abuzeid сообщал, что $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, синтезированный золь-гель методом, демонстрирует электрохимическую емкость 134 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ при скорости 1С с уменьшением емкости при более высоких плотностях тока. Данный состав содержит ян-теллеровский ион Mn^{+3} , что приводит к появлению искажений структуры и падению электрохимической емкости в ходе циклирования [85].

Таким образом, материалы на основе LiCoO_2 с замещением кобальта на марганец, по-видимому, не могут рассматриваться в качестве альтернативного катодного материала с лучшими электрохимическими свойствами ввиду необратимого искажения слоистой структуры в ходе циклирования.

2.4.8. Материалы на основе $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$

Как отмечалось ранее, только 20% кобальта в исходном LiCoO_2 может быть заменено на марганец без искажения гексагональной структуры [84,85]. В то же время LiCoO_2 и LiNiO_2 могут образовывать твердые растворы во всем диапазоне соотношений никеля и кобальта. В случае $\text{LiNiO}_2\text{-LiMnO}_2$ Ohzuku показал, что однофазная область $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ находится в диапазоне $0 \leq y \leq 0.5$. Учитывая нестабильность катиона Ni^{3+} , данную фазу, имеющую структуру $\alpha\text{-NaFeO}_2$, можно представить в виде $\text{LiNi}^{3+}_{1-2y}\text{Ni}^{2+}_y\text{Mn}^{4+}_y\text{O}_2$, где $0 < y \leq 0.5$. Дальнейшее замещение никеля в LiNiO_2 марганцем приводит к возникновению шпинельной фазы [83].

Материал состава $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ может демонстрировать обратимую электрохимическую емкость 200 мА·ч/г при циклировании в диапазоне потенциалов 2.5-4.5 В. В ходе электрохимической реакции происходит окисление $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$, тогда как Mn остается в степени окисления +4. Данное соединение не имеет искажений Яна-Теллера, связанных с присутствием Mn^{3+} . Присутствие четырехвалентного марганца способствует стабилизации структуры ввиду меньшего изменения параметров элементарной ячейки по сравнению с LiCoO_2 и LiNiO_2 при деинтеркаляции ионов Li^+ и последующей трансформации гексагональной фазы в кубическую [86]. Кроме того, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ имеет более высокую термическую стабильность и инертность по отношению к электролиту в делитированном состоянии по сравнению с LiCoO_2 или LiNiO_2 .

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ содержит около 10% ионов Ni^{2+} в литиевой подрешетке [83]. Clar провел дифракционный и ЯМР анализ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ и обнаружил, что ионы Li^+ в слоях

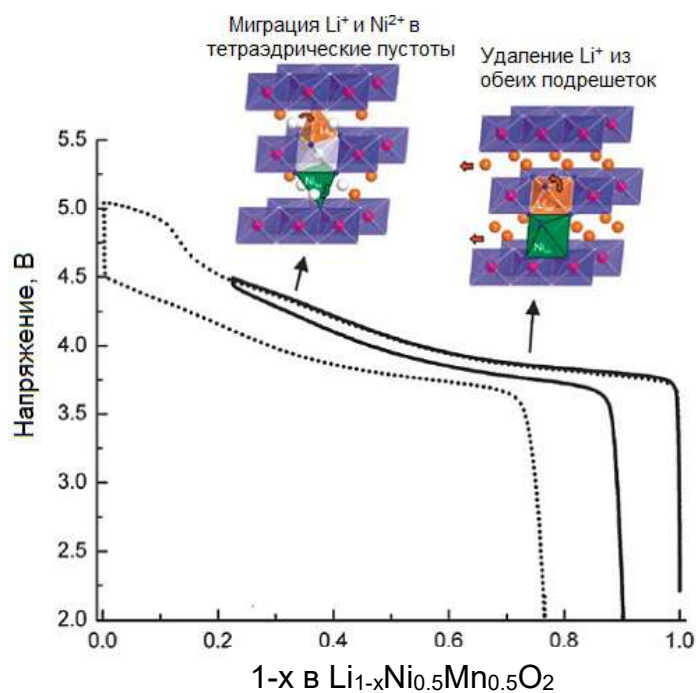


Рис. 9. Разрядно-зарядный профиль $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ [72].

переходных металлов имеют ближний порядок и содержатся в кластерах LiMn_6 и LiMn_5Ni [87]. Shao-Horn также показала наличие в $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ основной богатой Ni^{2+}O фазы и примесной Li_2MnO_3 [88], однако авторы [89] рассматривают Li_2MnO_3 в качестве домена основной фазы, а не как отдельную фазу. Замещение никелем ионов Li^+ сопровождается образованием области со структурой каменной соли, которая препятствует диффузии Li^+ , особенно при высоких токах разряда. Было показано также, что при извлечении ионов лития из решетки $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ионы Li^+ одновременно удаляются из обеих подрешеток, а при более высоких потенциалах катионы Li^+ и Ni^{2+} переходят в тетраэдрические пустоты в подрешетке переходных металлов [90] (Рис. 9).

Тем не менее, применение $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ остается весьма ограниченным вследствие потери электрохимической емкости при высоких скоростях разряда. С одной стороны, емкость при высоких плотностях тока может быть увеличена за счет модификации

материала с помощью введения допантов и добавок [91]. С другой стороны, емкость $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ увеличивается с уменьшением концентрации марганца [92]. Дан сообщал, что $\text{LiNi}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ имеет обратимую электрохимическую емкость более $190 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ при заряде до 4.6 В, однако разрядная емкость $\text{LiNi}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ достаточно быстро падает при циклировании вследствие катионного разупорядочения и низкой термической стабильности [93].

Таким образом, несмотря на ряд индивидуальных достоинств, у каждой из рассмотренных выше групп материалов $\text{Li}[\text{Me}^{\text{I}}, \text{Me}^{\text{II}}]\text{O}_2$, образующих твердые растворы, имеются недостатки, которые ограничивают их коммерческое применение. Одним из возможных решений является создание материалов, одновременно содержащих никель, марганец и кобальт, которые за счет синергетического влияния всех трех переходных металлов могли бы обладать наилучшими электрохимическими свойствами.

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

Материалы на основе $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, имеют слоистую структуру типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (пространственная группой R-3m), имеющую подрешетку из октаэдров $[\text{MO}_6]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$ и Ni) и подрешетку октаэдрически координированных ионов лития [94] (Рис. 8).

Как правило, ионы никеля, кобальта и марганца в этих соединениях находятся в степенях окисления +2, +3, +4, соответственно. Однако, в зависимости от метода получения и состава $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, некоторые количества ионов переходных металлов могут находиться и в других степенях окисления. В частности, лауреат Нобелевской премии по химии 2019 г, S. Whittingham, и его сотрудники обнаружили, что часть ионов никеля в $\text{Li}[\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$ находится в степени окисления +3 [28]. Стоит отметить, что радиусы ионов кобальта и марганца ($R(\text{Co}^{3+}) = 0.54 \text{ \AA}$; $R(\text{Mn}^{4+}) = 0.53 \text{ \AA}$) значительно меньше ионного радиуса лития ($R(\text{Li}^+) = 0.76 \text{ \AA}$), что делает возможным миграцию в литиевую подрешетку только ионов Ni^{2+} ($R(\text{Ni}^{2+}) = 0.69 \text{ \AA}$).

Деинтеркаляция лития в ходе циклирования, как правило, сопровождается следующими окислительно-восстановительными процессами: $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$, $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$, $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ при потенциалах 3.8, 4.6 и 2.9 В, соответственно.

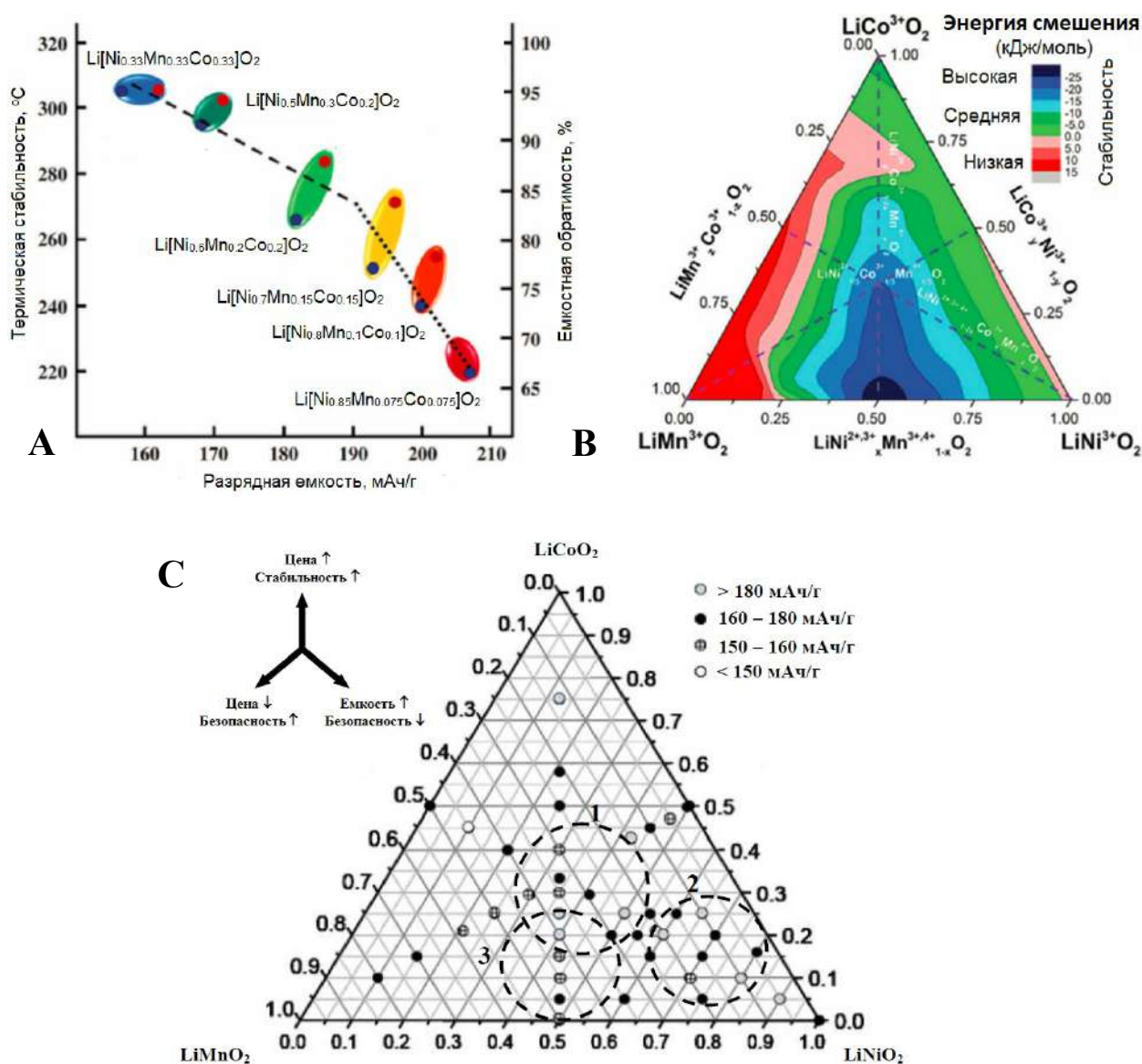


Рис. 10. Зависимость основных параметров катодных материалов на основе $\text{Li}[\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$ от содержания переходных элементов [94,95].

Исследования $\text{Li}[\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$ показали, что роль кобальта, по-видимому, заключается в стабилизации структуры и уменьшении катионного разупорядочения между ионами Li^+ и Ni^{2+} . Однако, увеличение содержания ионов Co^{3+} приводит к уменьшению параметров решетки c и a [28,96] (Рис.11). Увеличение содержания электрохимически активного Ni^{2+} увеличивает разрядную емкость, но вместе с этим увеличивает катионное разупорядочение Ni^{2+} и Li^+ [97], что уменьшает обратимость разрядной емкости при длительном циклировании. Образование ионов Ni^{4+} способствует также их возможному экзотермическому взаимодействию с органическим электролитом, приводящему к выделению различных газов. Марганец не принимает участие в окислительно-восстановительной реакции, но увеличивает термическую стабильность

материала, однако чрезмерное его содержание способствует фазовому переходу от слоистой структуры к шпинельной (Рис. 10В). [98,99].

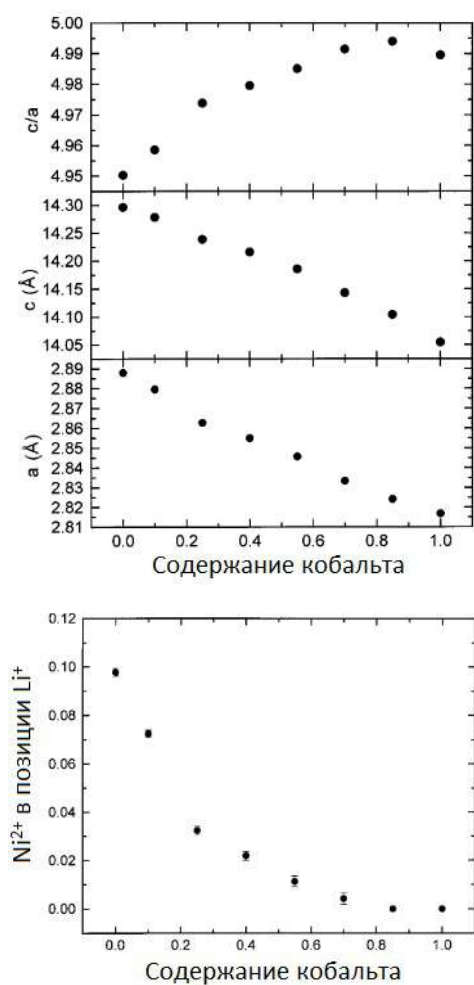


Рис. 11. Зависимость параметров элементарной ячейки в $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ от содержания кобальта [28]

который вносит основной вклад в емкость данного материала. В то же время наблюдается увеличение количества ионов никеля в позициях лития до 7-10 % [28], что препятствует обратимой деинтеркаляции лития.

На рисунке 10С представлены электрохимические емкости $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ различных составов.

Видно, что весь спектр составов можно разделить на 3 большие группы:

1) «классическая область высокой стабильности» с примерно одинаковым содержанием переходных металлов ($\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ и др.). Материалы этой группы характеризуются малыми значениями катионного разупорядочения (2-4 %) [98,100,101], что делает их электрохимически стабильными при длительном циклировании даже при относительно высоких токах разряда (Рис. 10). Однако значения емкости при этом не намного превышают 160 мА·ч/г при токе 0.1С [28,102].

2) «область высокой емкости» с повышенным содержанием никеля и низким содержанием кобальта ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ и др.). Такие соединения характеризуются разрядной емкостью до 200 мАч/г (0.1С) из-за высокого содержания электрохимически активного никеля,

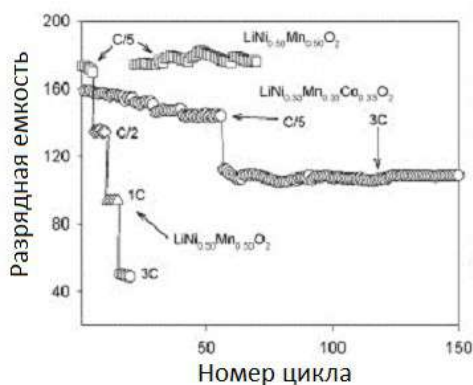


Рис. 12. Электрохимические емкости $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ и $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ при различных токах разряда [103].

Кроме этого, повышенное содержание никеля делает ячейку небезопасной из-за возможности окисления и возгорания жидких органических электролитов. Роль кобальта в соединениях такого типа, по-видимому, заключается в повышении стабильности структуры за счёт уменьшения катионного разупорядочения и сохранении таким образом электрохимических показателей катодного материала при циклировании. На рисунке 13 представлены зависимости разрядной емкости от номера цикла для материалов с различным содержанием никеля. Видно, что с увеличением содержания кобальта емкость имеет меньшее значение, но остается практически постоянной на протяжении всего циклирования. Повышение катионного упорядочения при увеличении содержания кобальта подтверждается и увеличением отношений $I(003)/I(104)[104]$.

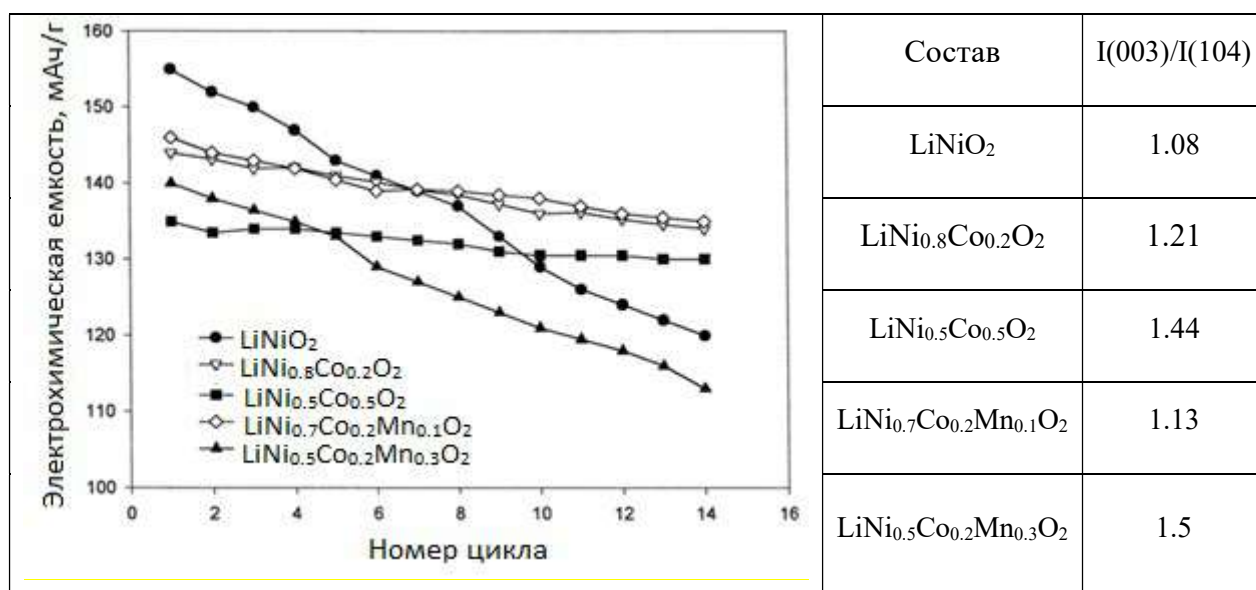


Рис. 13. Электрохимическая емкость соединений $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ с различным содержанием никеля [104].

3) «Экономичная область» со средним содержанием никеля, марганца и низким содержанием кобальта ($\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$). В этом случае проблема катионного упорядочения и стабильности структуры при сохранении высокой емкости решается другим способом. Четырехвалентный марганец, будучи электрохимически неактивным, стабилизирует структуру при окислении никеля при заряде. Кроме этого, марганец имеет более низкую по сравнению с кобальтом цену, что делает соединения этой группы более привлекательными с экономической точки зрения. Материалы такого состава характеризуются сочетанием катионного разупорядочения несколько выше, чем у материалов 2-й группы, около 4-8 % [28,105], и емкости более 180 мАч/г при 0,1С [106], что выше, чем в случае 1-й группы.

Катодные материалы на основе $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Mn}_z\text{Co}_y\text{O}_2$, имеющие электрохимическую емкость до 200 мА·ч/г, в данный момент являются одним из самых распространенных материалов для источников питания портативной электроники. В тоже время они имеют

ряд существенных недостатков, таких как низкая электронная проводимость и относительно низкие значения эффективного коэффициента диффузии Li^+ , что ограничивает их применение в устройствах, работающих при высоких плотностях тока. Новая волна интереса к материалам этой группы связана с обнаружением возможности достижения существенно большей электрохимической емкости в материалах, обладающих избыточным количеством лития по отношению к стехиометрическим соотношениям катионов в LiMeO_2 .

2.4.10. Катодные материалы на основе $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Co}_x]\text{O}_2$

Как было показано ранее, энергоемкость батареи может быть увеличена за счет использования электродных материалов с более высокими значениями как среднего разрядного потенциала, так и обратимой электрохимической емкости.

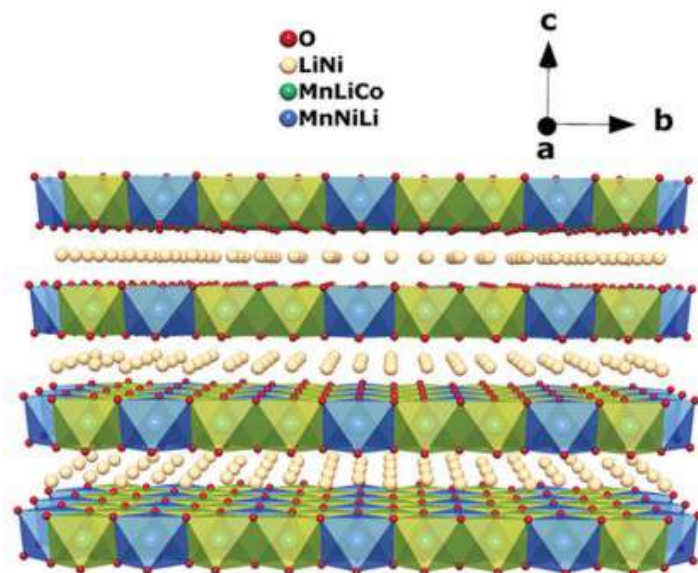


Рис. 14. Схематичное изображение структуры $\text{Li}[\text{Li}_x\text{M}_{1-x}]\text{O}_2 \cdot \text{Li}_2\text{MnO}_3$, где $M = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$ [107].

Для катодных материалов на основе $\text{Li}[\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$ заряд при более высоких значениях потенциала, приводящий к извлечению большего количества Li^+ , требует более высокой структурной стабильности материала в глубоко делиитированном состоянии. В связи с этим следующим шагом в развитии катодных материалов на основе $\text{Li}[\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$ стало введение при синтезе избыточного количества лития [12,72,108,109]. Этот синтетический прием доказал свою эффективность еще при синтезе LiCoO_2 , приводя к заметному ускорению фазообразования при сохранении однофазности даже при заметном (20-30%) избытке лития [110–112]. В данном случае введение избытка лития должно было затруднить ионный обмен $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}$ и способствовать стабилизации делиитированной структуры.

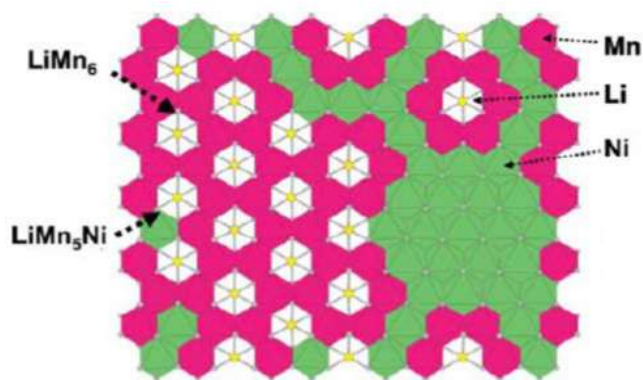


Рис. 15. Ближний порядок в структуре $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{1-x}\text{O}_2$ [113].

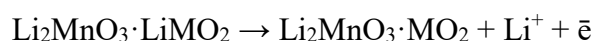
структурной интеграции Li_2MnO_3 в $\text{Li}[\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$. Как показано на рисунке 15, образующиеся при этом структуры состоят из доменов с различным ближним порядком, а не являются истинными твердыми растворами, в которых катионы равномерно распределены внутри дискретных слоев.

Табл. 3. Параметры элементарной решетки композитов $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$ и их разрядная емкость при 2.5-4.6В (0.1 мА/см²) [115].

x	Формула	a, Å	c, Å	c/a	Разрядная емкость, мАч/г
0	$\text{Li}[\text{Mn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}]\text{O}_2$	2.8565(1)	14.217(1)	4.977	180
0.1	$\text{Li}[\text{Li}_{0.048}\text{Mn}_{0.381}\text{Ni}_{0.286}\text{Co}_{0.286}]\text{O}_2$	2.8539(1)	14.217(1)	4.982	170
0.2	$\text{Li}[\text{Li}_{0.091}\text{Mn}_{0.424}\text{Ni}_{0.242}\text{Co}_{0.242}]\text{O}_2$	2.8514(1)	14.220(1)	4.987	-
0.3	$\text{Li}[\text{Li}_{0.130}\text{Mn}_{0.464}\text{Ni}_{0.203}\text{Co}_{0.203}]\text{O}_2$	2.8493(1)	14.217(1)	4.990	240
0.5	$\text{Li}[\text{Li}_{0.200}\text{Mn}_{0.533}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}]\text{O}_2$	2.8483(2)	14.228(2)	4.995	230
0.7	$\text{Li}[\text{Li}_{0.259}\text{Mn}_{0.593}\text{Ni}_{0.074}\text{Co}_{0.074}]\text{O}_2$	2.8490(1)	14.239(2)	4.998	230
1.0	$\text{Li}[\text{Li}_{0.333}\text{Mn}_{0.667}]\text{O}_2$	2.8439(2)	14.228(2)	5.003	-

Первоначально предполагалось, что Li_2MnO_3 является электрохимически неактивным [116], однако Thackeray [117,118], а также Kalyani [119] показали, что домены Li_2MnO_3 могут быть активированы зарядом свыше 4.45 В. В общем виде заряд-разрядные процессы в данном случае могут быть представлены в следующем виде [107]:

1. При первом заряде происходит извлечение ионов Li^+ из структуры слоистой LiMO_2 (M = Ni, Co, Mn) (a-b переход, Рис 17):



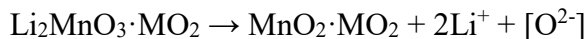
Для сохранения электронейтральности ионы переходных металлов Ni^{2+} и Co^{3+} в ходе реакции переходят в Ni^{4+} и Co^{4+} , соответственно. Заряд ионов Mn^{4+} при этом не изменяется.

2. Второй регион, свыше 4.45 В на зарядной кривой $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiMO}_2$ (Рис. 16), соответствует одновременному извлечению ионов Li^+ из доменов Li_2MnO_3 (подрешетка переходных металлов) и частичному или полному окислению решеточного кислорода

O^{2-}/O^- (O^{2-}/O_2). При этом на зарядной кривой в диапазоне 4.4 – 4.7 В наблюдается длинное плато (Рис. 16).

Lu подтвердил одновременное извлечение ионов Li^+ и кислорода данными рентгеновской дифракции *in situ* для $Li_{1.05}Ni_{0.42}Mn_{0.53}O_2$ [120–122]. Armstrong с коллегами доказали выделение газообразного кислорода из $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ при потенциалах выше 4.5 В методом дифференциальной электрохимической масс-спектрометрии [123]. Yabuuchi также наблюдал одновременное выделение кислорода и удаление ионов лития из $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ во время плато потенциала [124]. По результатам уточнения структуры по методу Ритвельда, потеря кислорода составляла примерно 8%. Ну на основании расчетов на основе теории функционала плотности показал, что дополнительная зарядная емкость $Li_{1.17}Ni_{0.25}Mn_{0.58}O_2$ может возникать в результате окисления решеточного кислорода в процессе заряда [125,126], а исследования СЭМ и ПЭМ обнаружили образование микроскопических трещин и пор внутри частиц вследствие большой деформации, создаваемой удалением кислорода при заряде.

Таким образом, данный процесс может быть схематично представлен как:



или, ввиду того, что кислород может как необратимо удаляться из структуры посредством образования Li_2O или O_2 , так и оставаться в ней для того, чтобы обратимо восстановиться во время следующего разряда:

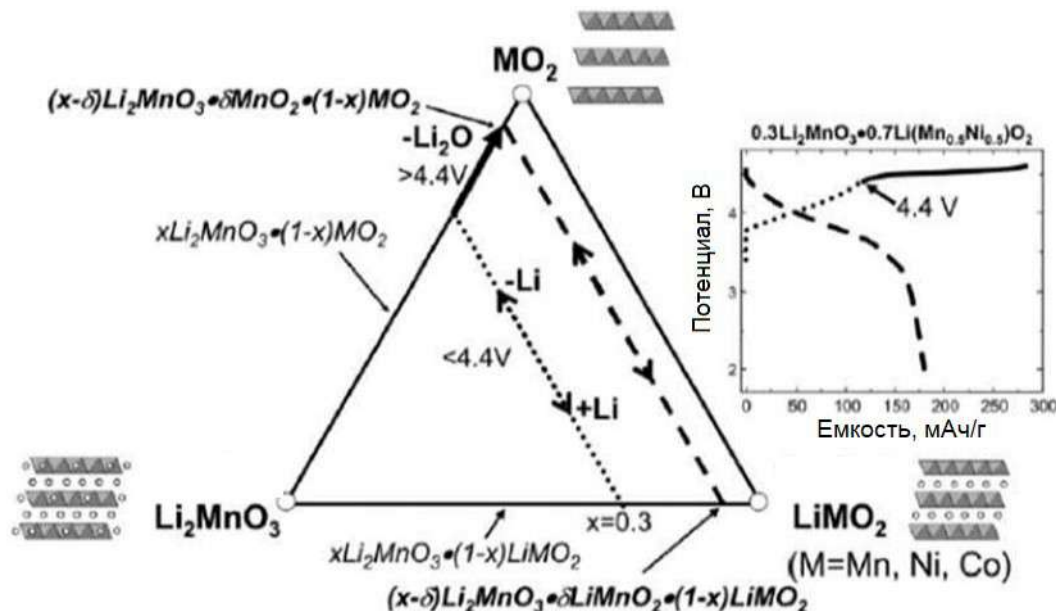
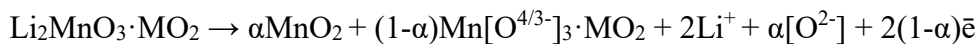
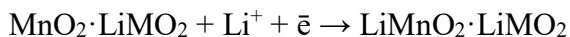
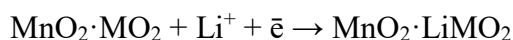


Рис. 16. Фазовая диаграмма $Li_2MnO_3 - MO_2 - LiMO_2$ ($M = Ni, Mn, Co$) и профиль зарядно-разрядной кривой композита $0.3Li_2MnO_3 \cdot 0.7Li(Mn_{0.5}Ni_{0.5})O_2$ [127].

При этом обратимое образование восстановленных форм кислорода может значительно влиять на увеличение электрохимической емкости в ходе дальнейшего циклирования [107].

Важно отметить, что, по мнению авторов этой теории, дополнительная деинтеркаляция ионов Li^+ происходит не из доменов Li_2MnO_3 и подрешетки переходных металлов. При высоких потенциалах деинтеркаляция ионов лития из литиевой подрешетки LiMO_2 может в значительной мере компенсироваться диффузией Li^+ из октаэдрических участков в домене Li_2MnO_3 в тетраэдрические пустоты литиевой подрешетки (Рис. 17с-d). Таким образом, компонент Li_2MnO_3 можно рассматривать как дополнительный резервуар лития, который может использоваться для стабилизации структуры катодного материала.

3. При полном необратимом удалении кислорода происходит внедрение ионов Li^+ в структуру слоистого LiMO_2 с сопутствующим восстановлением Co^{4+} и Ni^{4+} до Co^{3+} и Ni^{2+} , соответственно (Рис. 16е-f):



При этом многие авторы указывали, что практическая разрядная емкость состава $\text{LiMnO}_2 \cdot \text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$, в некоторых случаях превышающая $258 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$, оказывается больше теоретической ($251 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$) [107]. Очевидно, что такие высокие разрядные емкости не могут быть достигнуты только за счет необратимого образования свободного кислорода в ходе заряда.

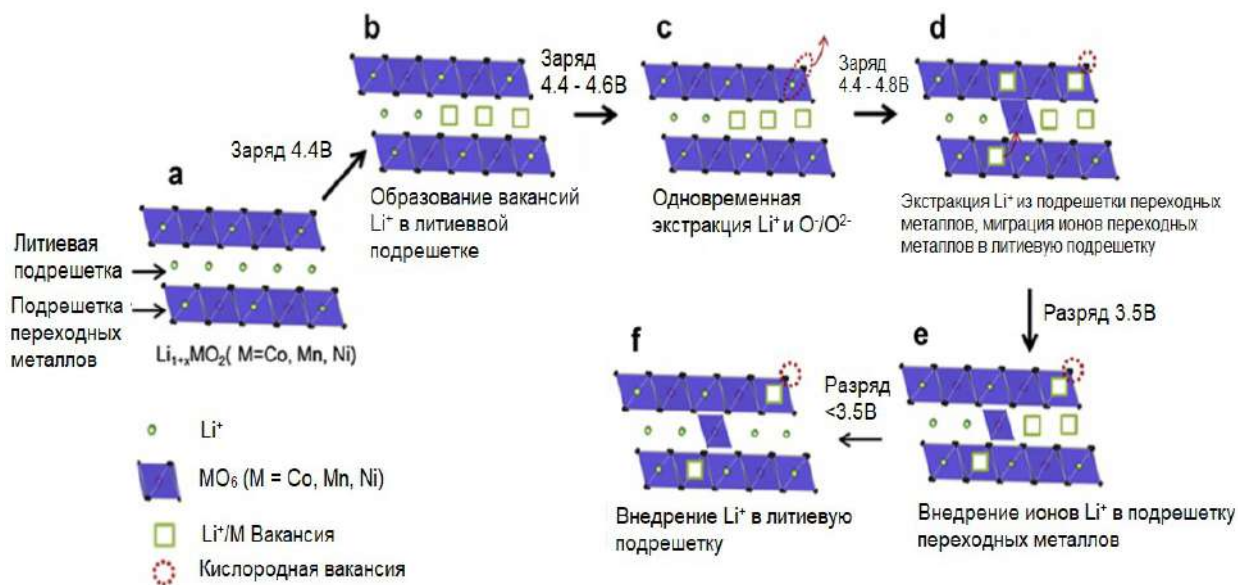
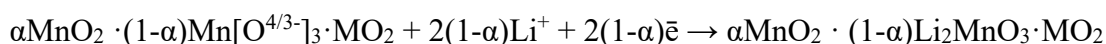
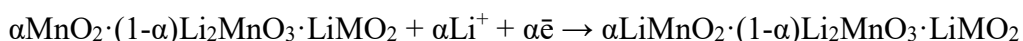
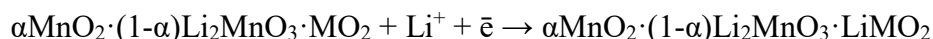


Рис. 17. Схематическое изображение последовательных изменений в кристаллической структуре $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ в ходе 1-го цикла [128].

Для реализации обратимого процесса многие авторы предлагают обратный механизм восстановления O^-/O^{2-} при 4.45 В, схематично описываемый как:



При потенциалах 3.6 В и менее происходит дальнейшая интеркаляция ионов Li^+ в литиевую подрешетку:



При этом ионы Li^+ , находящиеся в тетраэдрических пустотах литиевой подрешетки, переходят в октаэдрические пустоты подрешетки переходных металлов (Рис. 16d-e), а интеркалируемые ионы Li^+ внедряются в обычные октаэдрические пустоты литиевой подрешетки (Рис. 17e-f) [76,129,130].

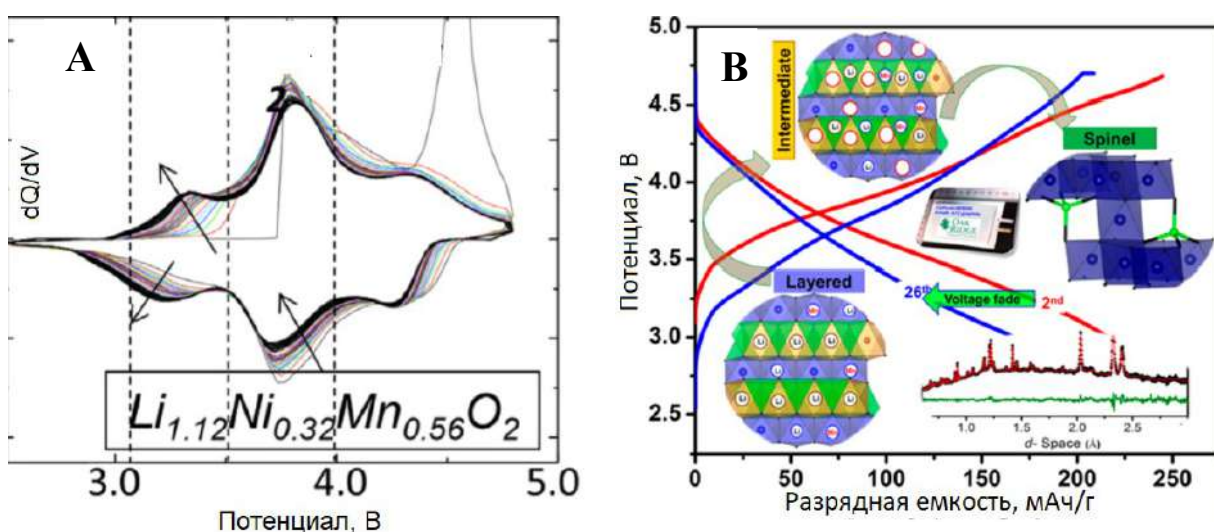


Рис. 18. Эволюция dQ/dV -кривых при циклировании $Li_{1.12}Ni_{0.32}Mn_{0.56}O_2$ (A) [131] и $Li_{1.2}Mn_{0.55}Ni_{0.15}Co_{0.1}O_2$ (B) [129].

Как отмечалось выше, при высоких разрядных потенциалах начальных зарядов ионы переходных металлов могут мигрировать из октаэдрических позиций В - подрешетки в тетраэдрические пустоты литиевой подрешетки (Рис. 17d) [76,128–130,132]. В ходе разряда они могут как возвращаться обратно в слои переходных металлов, так и оставаться в литиевой подрешетке. Последнее явление приводит к снижению скорости диффузии ионов лития, увеличению импеданса и, как следствие, к снижению электрохимической емкости. Кроме того, ионы марганца, оставаясь в литиевой подрешетке, восстанавливаются до степени окисления +3, способствуя образованию шпинельной фазы (разрядный потенциал около 2.8 В). В частности, Mohanty и др. [128] с помощью *in situ* рентгенофазового анализа подтвердили наличие кубической фазы при длительном циклировании $Li_{1.2}Co_{0.1}Mn_{0.55}Ni_{0.15}O_2$. По мере того, как слоистые домены $LiMnO_2$ переходят в шпинельную фазу при циклировании, окислительно-

восстановительный потенциал LiMnO_2 уменьшается с 3.2 В до 2.8 В [133], как показано на рисунке 18А.

Характерный пик восстановления $\text{MnO}_2/\text{LiMnO}_2$ постепенно смещается к более низким напряжениям, что указывает на образование шпинелеобразной фазы при длительном циклировании. В некоторых работах в пике восстановления $\text{MnO}_2/\text{LiMnO}_2$ выделяют три отдельных составляющих с максимумами 3.4, 3.1 и 2.9 В, которые могут быть отнесены к восстановлению Mn^{4+} до Mn^{3+} в слоистой оксидной структуре, слоисто-шпинельной структуре и шпинелеобразной фазе, соответственно [134].

Тем не менее, миграция ионов марганца из Li_2MnO_3 в высокоделитированном состоянии в ходе циклирования является термодинамически и кинетически выгодным процессом [135,136], неполная обратимость которого должна способствовать уменьшению интенсивности процессов окисления кислородной подрешетки и, как следствие, уменьшению электрохимической емкости при циклировании.

На примере $\text{Li}_2\text{MO}_3 \cdot \text{Li}[\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Mn}$) Tarascon на основании спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и теории функционала плотности предложил альтернативный механизм кислородной активации в $\text{Li}[\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$ по аналогии с процессами, наблюдаемыми в Li_2RuO_3 [137].

Деинтеркаляция ионов Li^+ из доменов Li_2RuO_3 происходит в два этапа. При экстракции одного моля Li^+ компенсация заряда осуществляется за счет окисления ионов рутения $\text{Ru}^{+4} \rightarrow \text{Ru}^{+5}$. При этом длины связей О - О и Ru - О в октаэдрах RuO_6 практически не изменяются. При дальнейшей деинтеркаляции ионов лития происходит искажение октаэдров RuO_6 с уменьшением длин связи О - О с 2.8 Å до 2.32 Å (Рис. 19). Данный эффект авторы связывали с процессом кислородного окисления $2\text{O}^{2-}/(\text{O}_2)^{n-}$. Этот процесс катализируется переходным металлом, который способен образовывать ковалентные связи $\text{Ru}(4d) - \text{O}_2$ (δ), что стабилизирует потерю электрона атомом кислорода и образование димеров О - О. До тех пор, пока пероксо-подобные $(\text{O}_2)^{n-}$ ковалентно-связаны с переходным металлом через $\text{M}(d) - \text{O}_2(\delta)$, анионный процесс является обратимым [137,138].

При переходе от 4d к 3d элементам механизм данного процесса несколько изменяется. Несмотря на то, что Li_2RuO_3 и Li_2MnO_3 имеют одинаковую структуру, анионная компенсация заряда последнего происходит уже с начала извлечения ионов Li^+ , которая сопровождается сокращением связей О-О до 1.4(1.5) Å и удлинением Mn - О связей с 1.9 Å в Li_2MnO_3 до 2.15 Å в MnO_3 .

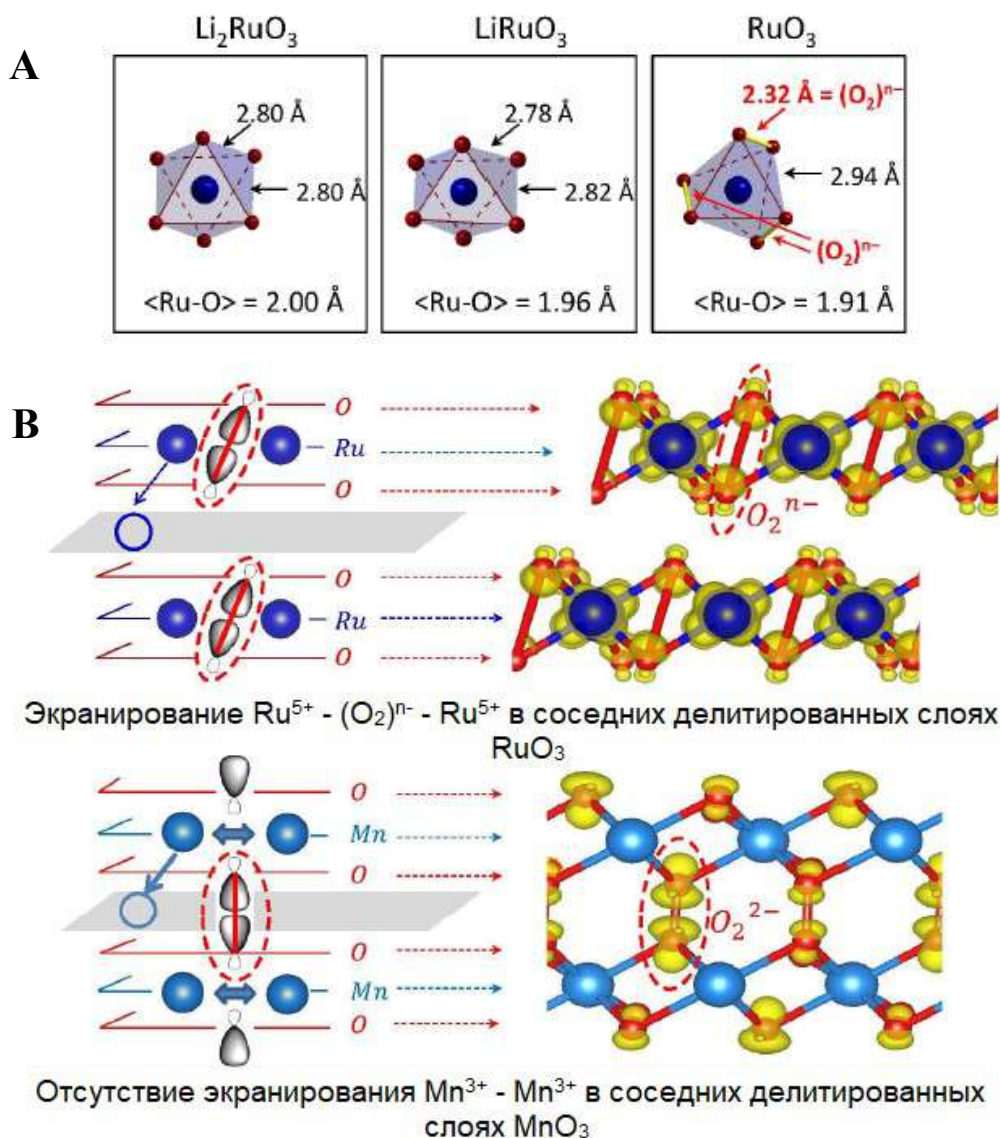


Рис. 19. Изменение длин связи Ru-O и O-O в ходе кислородной активации в $\text{Li}_2\text{RuO}_3 \cdot \text{Li}[\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$ (A) и схемы образования перексосвязей в $\text{Li}_2\text{RuO}_3 \cdot \text{Li}[\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$ и $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{Li}[\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$ (B) [137].

В отличие от 4d орбиталей рутения, 3d орбитали Mn^{4+} стабилизируют $(\text{O}_2)^{n-}$ гораздо слабее ввиду их меньшего перекрытия, что способствует удалению кислорода в форме O_2 и миграции ионов марганца в литиевую подрешетку. Тем не менее, увеличение длин связей $\text{Mn} - \text{O}$ в ходе экстракции лития позволяет предположить участие в стабилизации перексосвязей ионов марганца ближайшего слоя, как показано на рисунке 18B [137]. Thackeray исследовал влияние количества Li_2MnO_3 на электрохимические свойства $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$ и их стабильность при циклировании [114,115]. Профили зарядно-разрядных гальваностатических кривых начального цикла заряда/разряда для $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$ и 0.7 представлены на рисунке 20. Электрохимическая емкость начального заряда между 3.0 и 4.4 В, которая связана с

извлечением лития из компонента $\text{LiMn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$, уменьшается с увеличением x , тогда как плато напряжения при 4.4 - 4.6 В, которое, по мнению авторов, связано с активацией компонента Li_2MnO_3 , удлиняется с увеличением x .

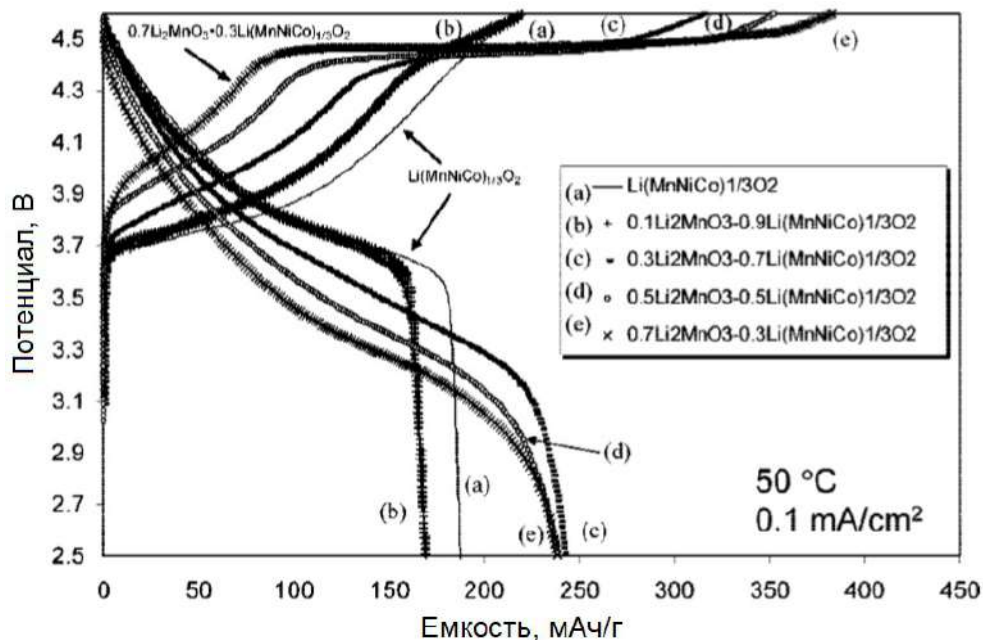


Рис. 20. Зарядно-разрядные кривые композитов $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$ на первом цикле [115].

При этом композиты с наибольшим содержанием марганца ($x = 0.3, 0.5$ и 0.7) как при заряде, так и при разряде демонстрируют значительно более высокую емкость (до $250 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$), чем материалы с меньшим содержанием марганца ($x = 0$ и 0.1), емкость которых не превышает $200 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$. Во всех случаях наблюдалось заметное падение значений зарядной емкости при последующем циклировании, в то время как разрядная емкость при этом изменялась значительно меньше.

Возможное отнесение пиков в области выше 4.4 В к окислению электролита в ходе циклирования никак не объясняет появление и сохранение при последующем разряде необычно высоких значений емкости, превышающих $200 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$, вследствие чего большинство авторов первоначально склонялось к описанному выше механизму активации материалов класса $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$ за счет электрохимического разложения Li_2MnO_3 [107,130,139].

Несмотря на значительное увеличение обратимой электрохимической емкости, у композитов на основе $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$ имеется ряд общих с $\text{Li}[\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ проблем, связанных с уменьшением разрядной емкости при циклировании при потенциалах свыше 4.4 В [140,141].

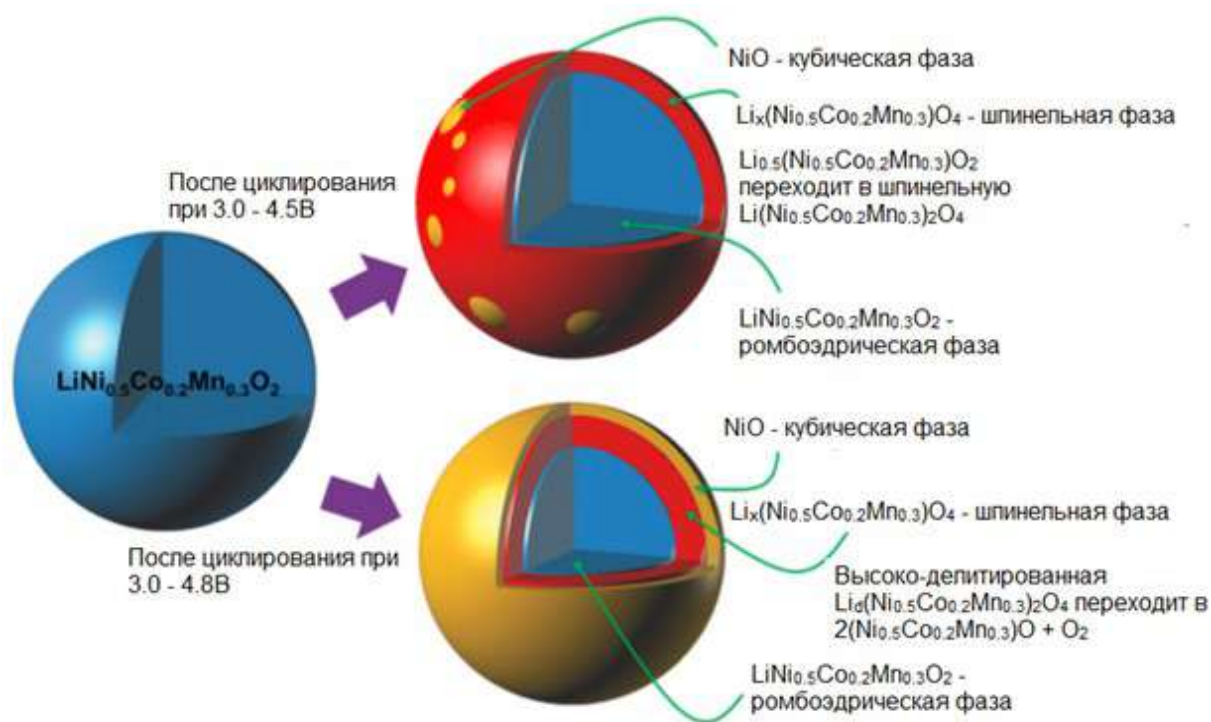


Рис. 21. Схематичное изображение структурных преобразований при циклировании $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ в различных диапазонах потенциалов [142].

Jung показал, что при увеличении верхней границы потенциалов при циклировании $\text{Li}[\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$ и $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$ от 4.3 до 4.8 В разрядная емкость увеличивается. Однако уже после 50-го цикла образцы $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ при циклировании теряют 5, 28 и 39% от начальной разрядной емкости при верхних границах напряжения 4.3, 4.5 и 4.8 В, соответственно [142]. Детальное исследование показало, что количество растворенных переходных металлов в электролите во всех случаях одинаково, что исключает растворение катода в электролите в качестве основной причины этого снижения. Данные электронной дифракции катодных материалов показывают, что при циклировании структура активной фазы изменяется градиентно. В объеме материала после 50 циклов преобладает исходная литий-насыщенная слоистая фаза, в то время как в приповерхностных слоях преобладает литий-дефицитная фаза со структурой шпинели $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_4$ и даже кубический NiO , не содержащий лития (Рис. 21).

При увеличении верхней границы потенциала до 4.8 В скорость такого перехода увеличивается, приводя к тому, что практически вся поверхность активной фазы находится в высоко-делитированном состоянии с кубической структурой. Толщина слоя кубической фазы на поверхности частиц $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ составляет 2-3 нм, а толщина слоя шпинельной фазы - 12-15 нм. При увеличении плотности тока наблюдалось также ускорение образования шпинельной и кубической фаз на поверхности даже у образцов с верхней границей потенциала в 4.3 и 4.5 В. Авторы предполагают, что высокое напряжение и скорость разряда способствуют необратимому удалению кислорода в ходе

циклирования, что уменьшает максимально возможное количество ионов лития, которое интеркалируется в систему в ходе разряда для компенсации заряда.

Кроме этого, образование кубической и шпинельной фаз на поверхности $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ замедляет диффузию лития в объем активной фазы. Этот факт подтверждают данные спектроскопии электрохимического импеданса, согласно которым сопротивление переноса заряда и активное сопротивление пленки растут гораздо большими темпами в $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ при верхней границе потенциала 4.8 В по сравнению с 4.3 и 4.5 В. Наличие большей поляризации на границе фаз в случае образца с верхней границей потенциала 4.8 В, по всей видимости, и является причиной наибольшего уменьшения емкости относительно первоначальной при циклировании [142].

Другой важной проблемой, приводящей к потере емкости при циклировании $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$, является взаимодействие различных форм кислорода, выделяющихся при активации катодного материала, с электролитом. Yabuuchi показал, что на первом заряде при высоких потенциалах происходит выделение Li_2O , который в ходе следующего разряда восстанавливается до пероксидных соединений, в частности, Li_2O_2 (Рис. 22) [124]. Пероксидные соединения тотчас реагируют с электролитом, основными компонентами которого являются циклические карбонаты, и ацетиленовой сажой, используемой при приготовлении катодной пасты. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что основным продуктом этой реакции на поверхности электрода является карбонат лития, однако уже при потенциалах свыше 4.0 В происходит необратимое разложение Li_2CO_3 , сопровождающееся значительным увеличением необратимой емкости.

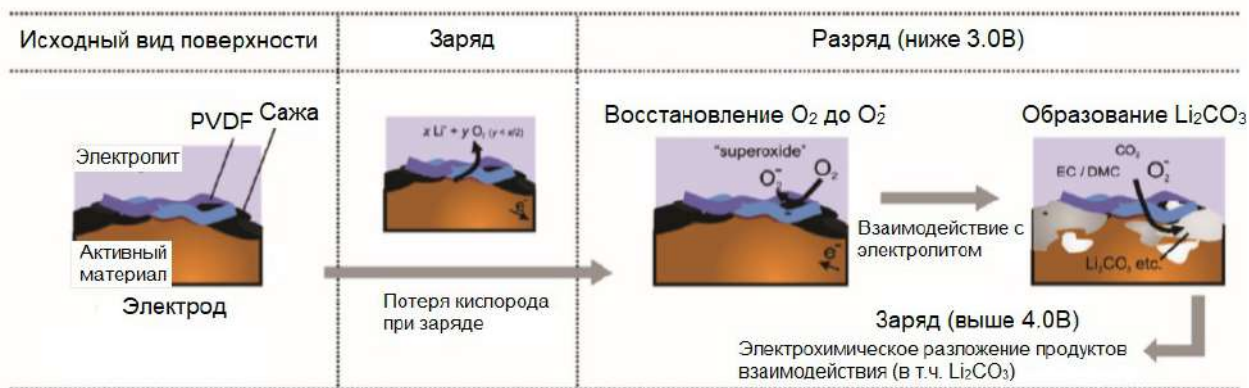


Рис. 22. Схематичное отображение процессов, происходящих при циклировании $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ на начальных циклах [124].

При этом, с одной стороны, необратимое удаление O_2 и O^- при активации катодного материала способствует уменьшению электрохимической емкости $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$ при циклировании. С другой стороны, продукты

взаимодействия с электролитом препятствуют диффузии ионов лития в объем активного материала, увеличивая поляризацию электрода, что подтверждается увеличением сопротивления переноса заряда и активной пленки [124,143].

Таким образом, использование богатых литием композиций $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$ позволяет увеличить теоретическую и практическую емкость катодных материалов за счет возможности более глубокой интеркаляции/деинтеркаляции Li^+ . В то же время высоковольтная активация катодного материала приводит к падению электрохимической емкости при циклировании за счет увеличения необратимого окисления кислорода и образования продуктов его взаимодействия с электролитом на поверхности активного материала. Немаловажным является и фактор увеличения интенсивности прямого взаимодействия электролитов с материалом катода при повышении потенциала, в частности, за счет более интенсивного растворения переходных металлов.

Поиск методов снижения этих негативных эффектов привел многих исследователей к поиску методов оптимизации синтеза и модификации материалов на основе $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$, в том числе путем нанесения различных покрытий с целью увеличения электронной проводимости катодного материала и уменьшения степени его контакта с электролитом.

2.4.11. Методы синтеза катодных материалов на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$

Основным фактором, влияющим на морфологию и размер частиц катодных материалов, является их метод синтеза. Для синтеза $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ используется ряд методов, каждый из которых позволяет получать материалы с уникальными морфологическими характеристиками.

Твердофазный метод был одним из первых методов синтеза катодных материалов на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$. Основными параметрами, влияющими на твердофазную реакцию образования $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, являются химические и морфологические свойства прекурсоров, включая размер кристаллитов, их дефектность, а также условия реакции (температура, давление, газовая атмосфера). Очевидными преимуществами твердофазного метода являются простота синтеза, используемого оборудования и доступность реагентов [144].

Несмотря на простоту используемых процессов, низкая скорость твердофазной реакции затрудняет гомогенное распределение атомов переходных металлов в объеме

материала, а контроль конечного размера и морфологии частиц катодных материалов осложняется высокой температурой фазообразования.

Для более эффективного контроля за размерами частиц и морфологией $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ формирование конечного продукта разбивают на несколько этапов. В частности, Zhao при синтезе $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ использовал промежуточную стадию формирования $\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{CO}_3$ при 600°C , который выступал в роли темплата в ходе дальнейших стадий. Полые микросферы $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ с размерами 200 нм и порами 20 нм образовывались в после пропитки $\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{CO}_3$ ацетатом никеля и карбонатом лития с последующей термообработкой при 850°C . Полученный материал обладал электрохимической емкостью $180 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ при скорости 0.2C с сохранением 87% емкости от первоначальной после 100 циклов. Эффективный коэффициент диффузии такого материала был на 2 порядка выше, чем у его безпористого аналога [145]. Развитая поверхность конечного материала облегчает интеркаляцию/деинтеркаляцию лития при циклировании, а также способствует сокращению среднего диффузионного пробега Li^+ в твердой фазе. Кроме того, пористый каркас способен выдерживать обратимые изменения объема при интеркаляции/деинтеркаляции лития, что способствует увеличению цикла жизни материала. Тем не менее, синтез $\text{Li}(\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ данным методом не обеспечивает достаточно высокую однородность распределения переходных металлов в конечном материале из-за использования крупнозернистых твердофазных прекурсоров.

Наиболее распространенным методом получения материалов на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ является метод химического соосаждения, позволяющий добиваться высокой степени гомогенизации переходных металлов в образующемся продукте за счет одновременной нуклеации из однородного раствора исходных компонентов. Вследствие высокой подвижности лития гомогенность его распределения обычно не требует дополнительных усилий при синтезе.

Hua использовал метод карбонатного соосаждения с последующим изотермическим отжигом осадка с карбонатом лития при 850°C для синтеза $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Таким образом, удалось получить материал с частицами 100-250 нм (Рис. 23А) и электрохимической емкостью $165 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ при скорости 0.2C . При увеличении скорости до 5C , 10C и 20C разрядная емкость соответственно составляет 135, 123 и $112 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ [146].

Используя метод соосаждения, Yang синтезировал двухслойный материал с общей формулой $\text{Li}_{1.15}[(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.5}(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})_{0.5}]_{0.85}\text{O}_2$, ядро частиц которого содержало избыточное относительно поверхности количество никеля $\text{Li}_{1.15}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]_{0.85}\text{O}_2$, а поверхность - марганца $\text{Li}_{1.15}[\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}]_{0.85}\text{O}_2$ [147]. Сферические частицы диаметром

150-200 нм, обладающие синергетическим эффектом за счет морфологии ядро-оболочка, демонстрируют начальную разрядную емкость 240 мА·ч/г при скорости 0.1С. Авторы также сообщают о ее 95%-ном сохранении после 50 циклов (Рис. 23В,С).

В основном, в качестве соосадителей используются гидроксид и карбонат лития. Однако использование гидроксидов на воздухе может приводить к образованию MnOOH и MnO_2 , а также формировать ряд других в различной степени гидратированных гидроксидов, множественность форм которых затрудняет воспроизводимое получение осадков одинакового состава. При переходе к карбонатному соосаждению острота этой

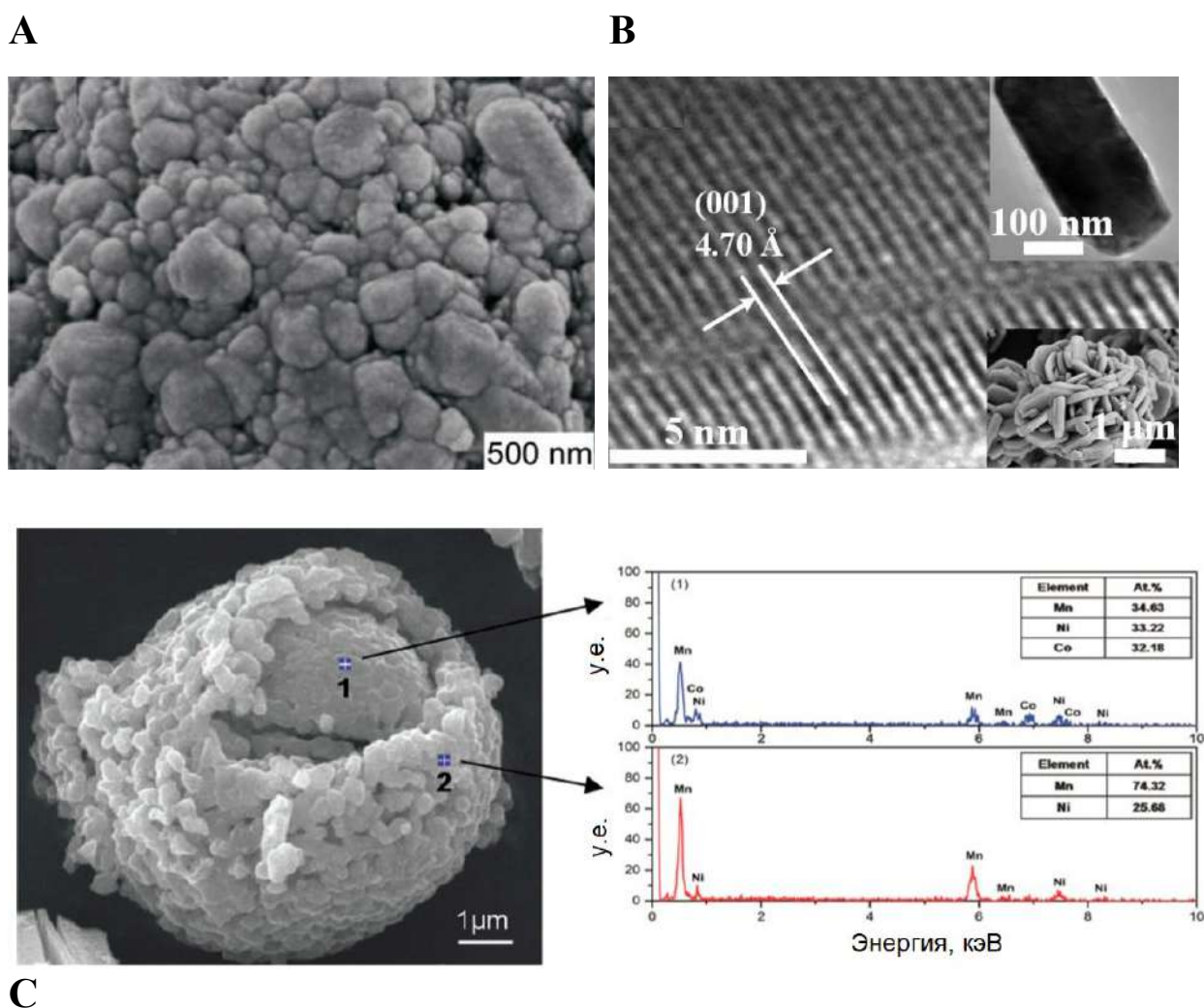


Рис. 23. Различные варианты морфологии $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (A) [146], $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ (B) [148], $\text{Li}_{1.15}[(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.5}(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})_{0.5}]\text{O}_{2.85}$ (C) [147].

проблемы несколько снижается, но возникает новая проблема полидисперсности осадков из-за неконтролируемого роста вторичных частиц при постоянном перемешивании. Вследствие этих проблем продолжается поиск оптимального осадителя, позволяющего обеспечить необходимую морфологию и свойства частиц катодного материала. Это обусловило, в частности, интерес к оксалатному соосаждению [149].

В целом, соосаждение является недорогим и достаточно эффективным методом синтеза катодных материалов, обеспечивающим хорошую гомогенность смешения прекурсоров и контроль морфологии частиц продукта синтеза. Снижение температуры фазообразования за счет высокой однородности прекурсоров позволяет избежать высокотемпературного роста кристаллитов $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$. С другой стороны, в процессе соосаждения участвуют соли переходных металлов, которые обладают различной растворимостью и условиями осаждения, что затрудняет их одновременное соосаждение. Многочисленные параметры, которые необходимо контролировать при соосаждении, такие как, температура, pH осаждаемого раствора, атмосфера, концентрации соосадителя и исходных растворов, скорость перемешивания, оказывают существенное влияние на конечную морфологию материалов и в конечном счете усложняют синтез.

Для нивелирования разницы в поведении индивидуальных катионов при синтезе из растворов используют золь-гель метод, состоящий в комплексообразовании ионов переходных металлов с органическими лигандами (в основном, лимонной и винной кислот) и дальнейшем их переводе при нагревании в полимерный гель. Таким образом, снижается вероятность деления смеси на отдельные компоненты. Образование хелатных комплексов переходных металлов позволяет обеспечить контроль за ходом реакции и ограничение образования побочных продуктов. Стоит отметить, что невысокие температуры фазообразования способствуют получению небольших кристаллических частиц $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ с узким распределением по размеру [149,150].

Золь-гель метод позволяет сохранять гомогенность смешения катионов переходных металлов на стадии образования геля, способствуя высокой воспроизводимости синтеза. Кроме того, аморфный углерод, оставшийся после пиролиза органических кислот, способствует увеличению электрохимических характеристик $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$. При этом следует учитывать, что изотермический отжиг при синтезе приводит к усадке и увеличению объемной плотности материала. Сегментация и увеличение размера агломератов частиц уменьшает доступную поверхность для контакта с электролитом и, как следствие, затрудняет диффузию ионов лития [150].

Другими методами получения катодных материалов на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, одновременно обеспечивающими гомогенное смешение катионов переходных металлов и минимальное количество побочных процессов при соосаждении, являются распылительная сушка, гидротермальный и криохимические методы.

Распылительная сушка является одним из методов синтеза катодных материалов, при котором в принципе возможно сохранение гомогенного распределения компонентов на атомном уровне [150]. Управление процессами, протекающими при удалении

растворителя, обеспечивается за счет контроля физических параметров, таких как размер распыляемых частиц, скорость распыления, температура, скорость подачи воздуха. Необходимая морфология кристаллитов продуктов пиролиза может достигаться за счет добавления в исходный раствор поверхностно-активных веществ, темплатов, распылением суспензий [150].

Другим методом синтеза, также требующим специализированного оборудования, является криохимический. Данный метод основан на быстром замораживании раствора, содержащего катионы конечного продукта в стехиометрическом соотношении, с последующей сублимационной сушкой продукта замораживания.

Shlyakhtin получал $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ путем распыления раствора, содержащего ацетаты лития и переходных металлов, в жидкий азот и дальнейшей сублимационной сушки полученной смеси льда и солей при давлении $5 \cdot 10^{-2}$ мбар и температуре $-30 \div +40^\circ\text{C}$ в течение 48 часов. Полученный порошок был подвергнут изотермическим отжигам при 500 и/или 900°C . Показано, что введение дополнительной стадии отжига при 500°C способствует увеличению электрохимической емкости со $120 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ до $190 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ ($\text{C}/10$) [112].

Использование данного метода в сочетании с золь-гель процессами или соосаждением позволяет уменьшить размер кристаллитов и высокую степень агрегированности частиц промежуточных и конечных продуктов при синтезе $\text{Li}[\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$, характерную для продуктов, полученных из замороженных растворов. Ли синтезировал $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ методом соосаждения карбонатов переходных металлов смесью карбоната натрия и аммиака при pH 8 в вакууме [151]. После промывания осадка $\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}(\text{CO}_3)_{0.8}$ одну часть подвергали сублимационной сушке в вакууме при -90°C , а вторую - нагреванию на воздухе до 120°C . После этого оба образца смешивали с $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и отжигали при 900°C . По данным БЭТ, общая поверхность образца, в котором удаление растворителя происходило с помощью сублимационной сушки составляла $18.9 \text{ м}^2/\text{г}$ при среднем диаметре пор 2.43 нм , в то время как поверхность образца, полученного сушкой на воздухе, – всего $2.3 \text{ м}^2/\text{г}$ (средний диаметр пор 1.95 нм). При сохранении высокой дисперсности прекурсора на стадии сушки увеличивается контакт частиц и электролита при циклировании. В результате этого катодный материал, полученный с использованием сублимационной сушки, демонстрирует более высокие значения электрохимической емкости при высоких токах разряда (150 и $60 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ при 5C), чем материал, полученный из того же прекурсора с использованием обычной термической сушки.

Shi получал $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ гидротермальным методом [152]. Для этого осадок, содержащий карбонаты переходных металлов, выдерживали в автоклаве при температуре 180°C от 2 до 24 часов. Полученный порошок смешивался с карбонатом лития и подвергался изотермическому отжигу при 500 и 900°C . Показано, что при увеличении времени выдерживания в автоклаве уменьшается степень катионного разупорядочения никеля и лития между подрешетками с 6.39 до 4.4%, что способствует росту электрохимической емкости со 160 до 180 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ (20 mA/г , 50 цикл).

При этом следует отметить, что размер и морфология частиц в гидротермальном методе синтеза так же, как в случае криохимического метода и пиролиза аэрозолей, зависят от множества технологических переменных (тип, объемное соотношение и концентрация, прекурсор и последовательность смешивания, время, давление, температура сушки и др.), которые явным образом осложняют получение $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ с воспроизводимыми свойствами.

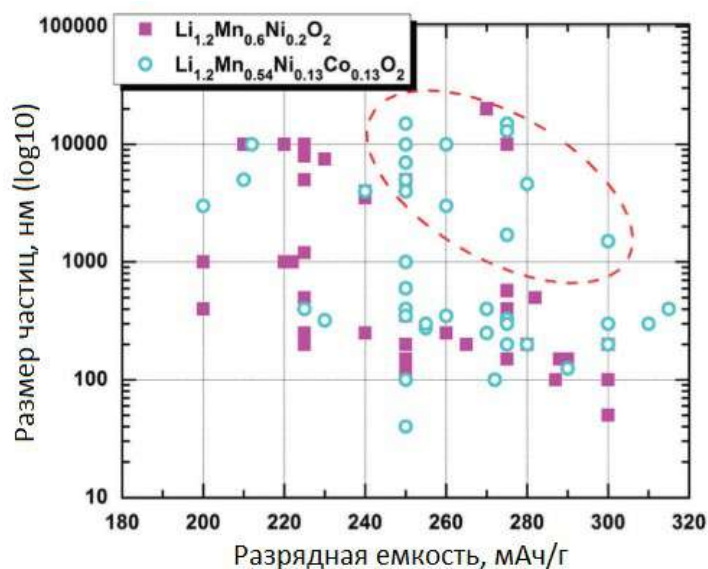


Рис. 24. Зависимость разрядной емкости $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ от размера частиц при скорости C/20-C/3 [94].

Одним из важнейших факторов, влияющих на электрохимические свойства $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ и напрямую зависящих от метода синтеза, является размер частиц и агрегатов. На рисунке 24 показана зависимость разрядной емкости изучаемых катодных материалов $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ (что эквивалентно $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ и $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, соответственно) от размера их частиц или агрегатов (в случае невозможности четкого определения границ отдельных частиц) [94]. Авторы отмечают, что различные значения электрохимической емкости образцов с одинаковым размером частиц свидетельствуют о наличии зависимости разрядной емкости также и от химического состава поверхности, пористости, степени агрегированности частиц. Сильную зависимость электрохимических свойств от

морфологии авторы связывают с особенностями Li_2MnO_3 -компонента исследуемых фаз, который обладает низкой собственной электропроводностью и малой диффузионной подвижностью ионов лития.

При размере частиц выше 1 мкм $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ обычно имеет более высокую начальную разрядную емкость, чем $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$, благодаря наличию ионов кобальта в своем составе, который повышает электронную проводимость [153]. Для наноразмерных материалов разница между последними становится незначительной. Более высокие начальные значения емкости демонстрируют образцы с высокой пористостью и площадью поверхности, однако они малопривлекательны для промышленного применения из-за низкой объемной плотности энергии. Оптимальной для промышленного применения морфологией порошков $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ являются плотные агломераты с минимизированной локальной сегрегацией отдельных частиц.

Таким образом, одним из основных факторов, которыми необходимо руководствоваться при выборе метода синтеза $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, является возможность надежно контролировать процессы фазообразования и морфологию получаемого материала. Твердофазный метод и самораспространяющийся высокотемпературный синтез действительно позволяют получать материалы на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ с достаточно хорошими электрохимическими свойствами, однако лишь в ограниченной степени дают возможность управлять процессами синтеза $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ и не обеспечивают необходимую вариативность морфологии частиц.

В отличие от вышеуказанных способов синтеза $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, методы «мягкой» химии (соосаждение, золь-гель) и методы с использованием экстремальных воздействий (криохимический, гидротермальный, пиролиз аэрозолей) в значительной степени лишены этих недостатков и широко используются исследователями. Однако, учитывая сложность системы $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, для обеспечения требуемых факторов в ходе каждого синтеза необходимо управление большим количеством переменных, таких как концентрация исходных растворов, выбор соосадителя и хелатирующего агента, pH для методов «мягкой» химии и, размер частиц раствора при распылении, температура при сублимационной сушке, давление и температура в автоклаве для «инструментальных» методов. Такое многообразие переменных, с одной стороны, позволяет обеспечить доскональный контроль процессов при синтезе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, а, с другой, осложняет масштабирование процессов синтеза, успешных в лабораторных условиях.

Табл. 4. Преимущества и недостатки основных методов синтеза $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$

Метод синтеза	Преимущества	Недостатки
Твердофазный	- Простота синтеза - Низкая стоимость	- Недостаточная гомогенность распределения атомов ПМ - Крупный размер частиц вследствие необходимости использования более высоких температур
Соосаждение	- Высокая гомогенность распределения атомов ПМ - Высокая степень вариативности морфологии и состава осадка - Низкая стоимость	- Полидисперсность осадков - Сложность контроля синтеза (большое количество факторов, влияющих на свойства продуктов)
Золь-гель (в т.ч. метод Печини)	- Высокая гомогенность распределения ПМ - Простота реализации - Углеродные остатки продуктов пиролиза способствуют увеличению электронной проводимости	- Относительно низкая воспроизводимость; - Высокая степень агрегации частиц конечного продукта
Криохимический	- Высокая степень гомогенизации - Возможность использования стандартного оборудования	- Значительная продолжительность сублимационной сушки; - Высокая степень агрегации частиц конечного продукта
Гидротермальный	- Высокая степень гомогенизации; - Сочетание малого размера кристаллитов продуктов синтеза и высокой степени их кристаллографического упорядочения	- Недостаток информации о процессах синтеза; - Сложность контроля за ходом реакции; - Сложность масштабирования при создании массового производства.

В то же время использование указанных методов и их комбинаций в лабораторном масштабе позволяет получать катодные материалы на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ с размерами кристаллитов от 20 нм и выше [149,150,154–156], образующих частицы различной морфологии (шары [155], пластинки [154], полые сферы [157], кубы [158], волокна [150]) и с различной степенью агломерации [154,156]. Изменение параметров синтеза обеспечивает доступ электролита к поверхности материала [151] и сокращает среднее расстояние диффузии ионов лития в твердой фазе [155] что, в свою очередь, может уменьшать сопротивление переноса заряда, увеличивать эффективный коэффициент диффузии, и, как следствие, повышать воспроизводимую электрохимическую емкость.

2.4.12. Синтез композитных катодных материалов на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$

Нанесение покрытий является одним из основных методов улучшения электрохимических параметров катодного материала путем модификации химического состава его поверхности или создания защитного слоя для минимизации прямого контакта активного вещества с электролитом. Покрытия различного состава способны подавлять фазовый переход при циклировании, улучшать стабильность структуры, повышать электронную проводимость, уменьшать растворение переходного металла в электролите, выступать в качестве поглотителя HF для снижения кислотности электролита [159,160]. Кроме того, уменьшение сопротивления переноса заряда на границе фаз, интенсивности побочных реакций и тепловыделения могут привести к заметному улучшению срока службы ячейки, увеличению кулоновской эффективности и увеличению электрохимической емкости при высоких токах разряда (Рис. 25) [161,162].

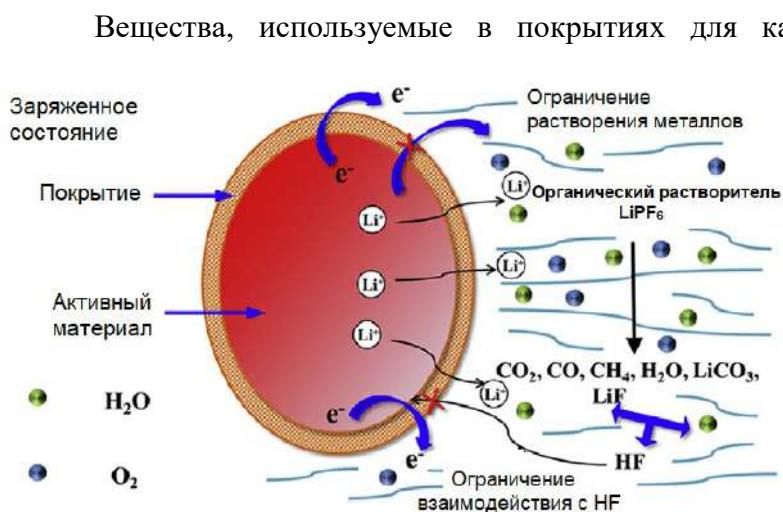


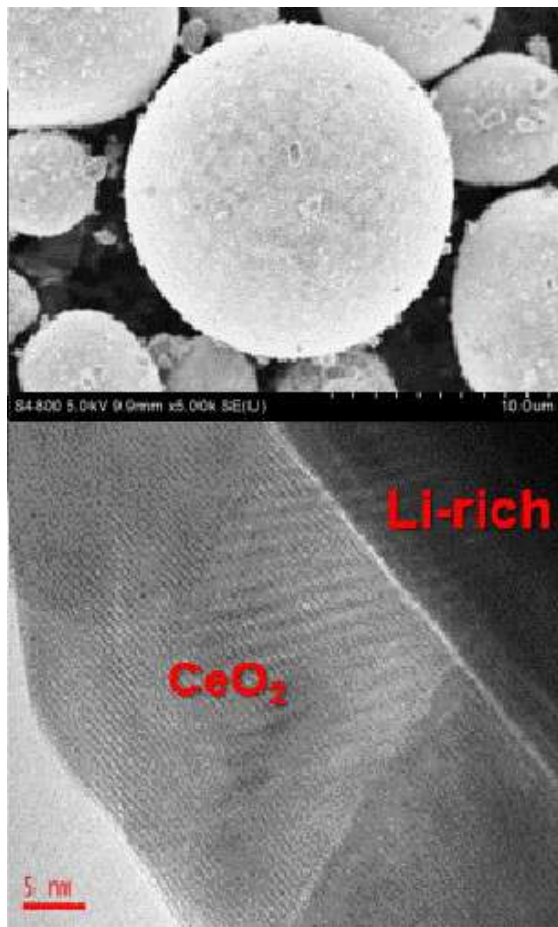
Рис. 25. Механизмы действия покрытий на катодные материалы [163].

Время в литературе описаны покрытия $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ на основе оксидов: (ZnO [164], TiO_2 [165,166], ZrO_2 [167,168], Al_2O_3 [169,170], и MgO [163]); фосфатов: ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ или $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ [171], AlPO_4 [172]); фторидов: (AlF_3 [173,174]); производных углерода [175–178] и других веществ [179,180]. В качестве материала покрытия могут использоваться и катодные материалы других структурных семейств. Так, применение LiFePO_4 со структурой оливина в качестве покрытия слоистых катодных материалов, таких как LiCoO_2 [181,182] и $\text{Li}[\text{Li}_{0.17}\text{Mn}_{0.58}\text{Ni}_{0.25}]\text{O}_2$ [181], приводит к увеличению их электрохимической емкости при высоких токах разряда.

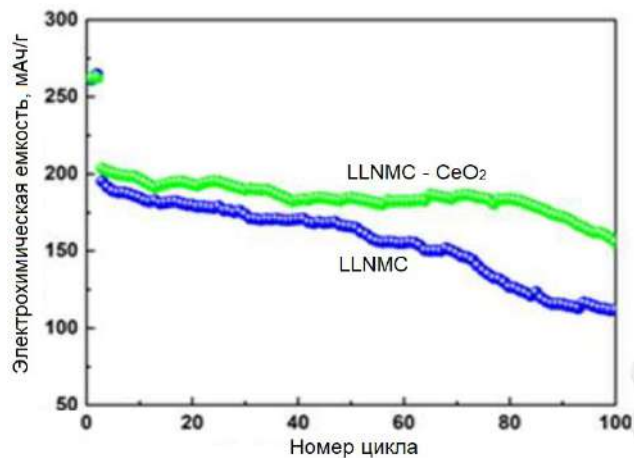
Наиболее часто для покрытия катодных материалов используются Al_2O_3 [183], TiO_2 [184], ZrO_2 [185], ZnO [186] и SiO_2 [187]. Оксиды имеют различную структуру и свойства, поэтому по-разному влияют на электрохимические характеристики катодных материалов. Использование Al_2O_3 в качестве материала покрытия, по-видимому, основано на его

$\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, как правило, должны обладать химической инертностью по отношению к фазе активного материала и электролита при комнатной температуре, а также обладать электрохимической устойчивостью при высоких потенциалах. В настоящее

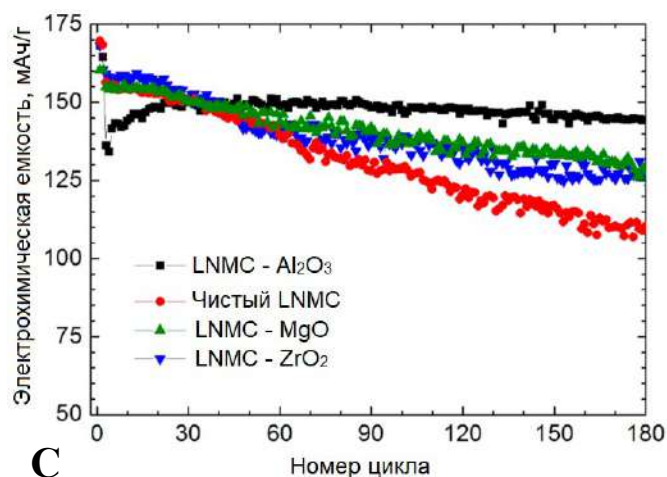
достаточно высокой устойчивости в кислой или щелочной среде. В процессе прокаливания такого композита может образовываться LiAlO_2 , который обладает заметной проводимостью по ионам Li^+ [188].



А



В



С

Рис. 26. ПЭМ-микрофотографии высокого разрешения (А) и электрохимическая емкость (В) композитов на основе $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.56}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2 - \text{CeO}_2$ [189]; (С) данные циклирования композитов на основе $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ с различными добавками [163].

Полупроводниковые оксиды, такие как TiO_2 , ZrO_2 и SnO_2 , имеют гораздо лучшую электронную проводимость, которая может облегчить диффузию Li^+ через слой оксидного покрытия. В частности, Takamatsu установил, что ZrO_2 может образовывать оксидное соединение с литием на поверхности активного материала при циклировании, которое улучшает диффузию Li^+ через слой покрытия [190]. Показано также, что слой диоксида циркония уменьшает восстановление Co^{3+} до Co^{2+} , происходящее при взаимодействии активной фазы с электролитом. В то же время при использовании TiO_2 авторы [191] наблюдали ускорение разложения электролита в ходе циклирования. Кроме того, вопреки плохой проводимости SiO_2 , показано, что его тонкий слой на поверхности катодного

материала благодаря туннельному эффекту способен являться барьерным покрытием и улучшать электрохимические характеристики $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ [192].

Следует отметить, что отдельные частицы модифицирующей добавки на поверхности активного материала также могут оказывать воздействие на его электрохимические свойства, сходное с действием барьерных покрытий. В частности, Ну показал [189], что композит, содержащий 2% диоксида церия в виде отдельных частиц CeO_2 диаметром 50-70 нм, на первых циклах имел схожую с чистым $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ разрядную емкость, равную 185 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$. Однако уже после 100 циклов емкости $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ и его композита с диоксидом церия составляли 135 и 160 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$, соответственно.

Стоит отметить, что обычно электрохимическая емкость композитов на первых циклах слабо отличается от емкости чистого $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ (Рис. 26В,С). Как правило, такое электрохимическое поведение композитов наблюдается в случае, когда оксидная добавка выполняет чисто барьерные функции, а именно препятствует растворению переходных металлов в образующемся HF, а также образованию пленки продуктов разложения электролита в ходе циклирования. О малых различиях электрохимических характеристик чистого и композитного материала на начальных циклах в большинстве случаев свидетельствуют и данные о сопротивлении переноса заряда, но при дальнейшем циклировании поверхность активного материала все больше подвергается действию электролита, что отражается в растущем различии разрядных емкостей композитного и чистого материала.

Тем не менее, в ряде работ отмечаются различия в электрохимических поведении композитного и чистого $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ уже с первых циклов. В частности, Нап получил композитный $\text{Li}_{1.17}\text{Mn}_{0.48}\text{Ni}_{0.23}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ с покрытием MgO [193]. По данным спектроскопии электрохимического импеданса, сопротивление переноса заряда композита, содержащего 2 масс. % MgO , на первых циклах было в 1.5 раза меньше чем у чистого композита. Похожее поведение наблюдалось в работе Aurbach [194], в которой авторы синтезировали композиты $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$, покрытые слоем ZrO_2 (2 масс. %) (Рис. 24). Различия в сопротивлении переноса заряда, проявляющиеся уже на 2-м цикле, отражаются и на электрохимической емкости композитов. Этот факт авторы объясняют взаимным замещением переходных металлов цирконием в поверхностных слоях $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ и циркония переходными металлами - в ZrO_2 . Благодаря этому происходит увеличение электронной проводимости и интенсивности диффузии ионов лития, и как следствие, уменьшение поляризации электрода уже на первых циклах. Увеличение скорости диффузии лития в совокупности с барьерным эффектом покрытия

уменьшает скорость деградации и образования шпинельной и кубической фаз на поверхности $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ (Рис. 27).

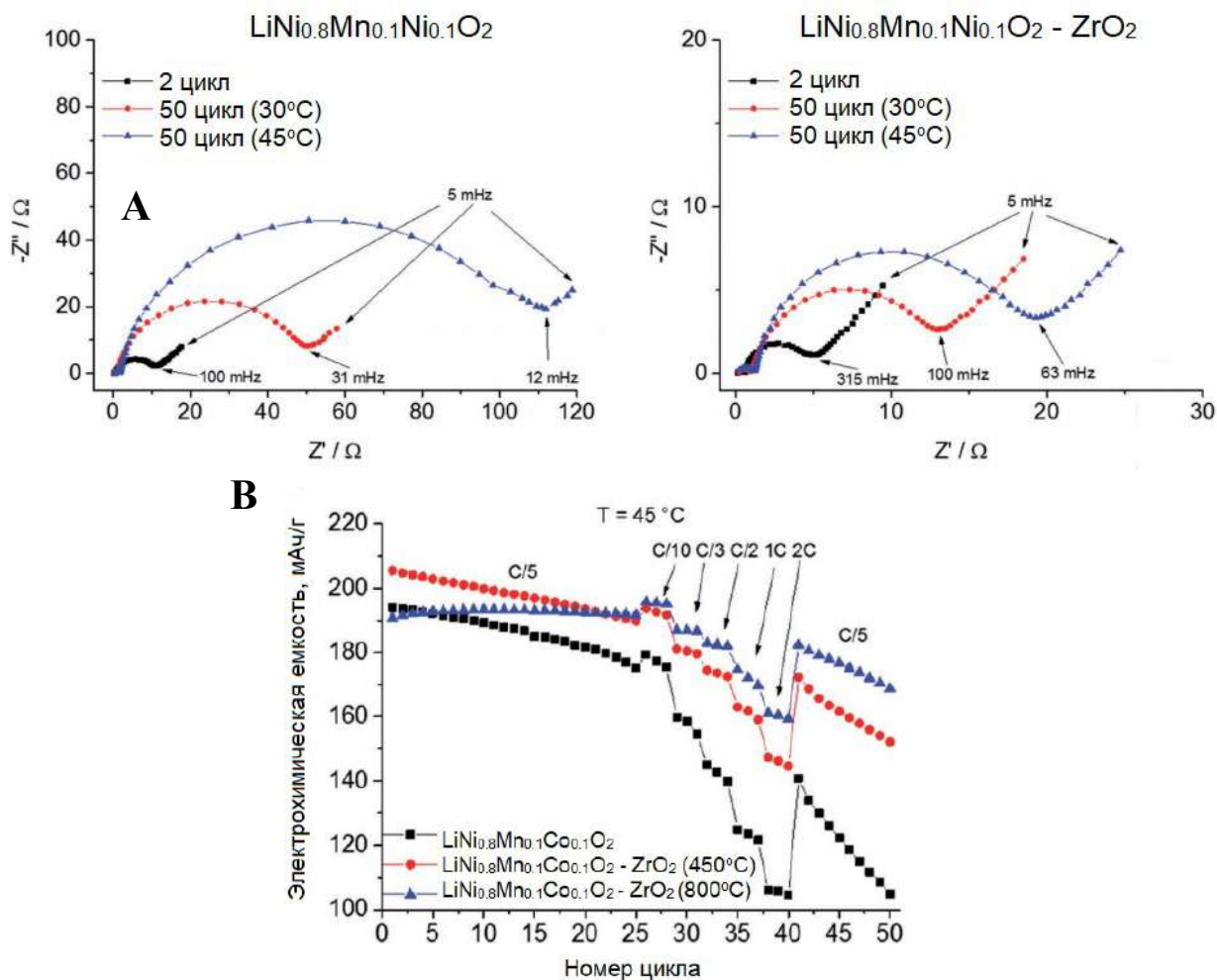


Рис. 27. Годографы электрохимического импеданса (А) и электрохимическая емкость композитов $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2 - \text{ZrO}_2$ (2 масс. %)(В) [194].

Таким образом, существующие оксидные покрытия можно разделить на две большие группы. К первой из них относятся покрытия барьерного типа, основной функцией которых является ограничение и/или замедление процессов взаимодействия электролита с $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$. В этом случае различия в электрохимическом поведении материала с покрытием и без него становятся заметны только после определенного количества циклов. Покрытия второй группы ускоряют/облегчают интеркаляцию ионов лития или иным образом влияют на электрохимическое поведение активной фазы; при этом различия, часто – значительные, наблюдаются уже с первого цикла. Физико-химические механизмы влияния таких покрытий на электрохимические свойства $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ в существующих публикациях, как правило, не описаны и только начинают исследоваться.

Очевидным преимуществом электродных материалов, выступающих в качестве покрытий, по сравнению с индивидуальными оксидами является дополнительная

электрохимическая емкость при (де)интеркаляции ионов лития в их структуру [195]. Например, LiFePO_4 по сравнению с $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ обладает повышенной термической стабильностью, а также проявляет лучшие свойства при циклировании при высоких токах разряда [196]. В литературе также встречаются другие электродные материалы, используемые в качестве покрытий, такие как $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [197], LiNiPO_4 [198] и LiCoO_2 [199].

Cho [200] увеличил электрохимическую стабильность $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ путем нанесения на его поверхность равномерного слоя Li_xCoPO_4 . Для образования литий-дефицитного оливина Li_xCoPO_4 на поверхности $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$, авторы использовали $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, который реагировал со следами остаточных соединений лития на поверхности активного материала. Поверхностная оливиновая фаза проявляла превосходную структурную стабильность при непрерывном циклировании и снижала поверхностную реакционную способность катода с электролитом. Исходный $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ теряет более 56% емкости (с 160 до 70 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$) уже на 40-м цикле при скорости разряда 1C. Стабилизация $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ покрытием, содержащим Li_xCoPO_4 , способствует сохранению более 87% емкости (с 180 до 156 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$) при тех же условиях.

В качестве материала покрытий используются и другие фосфаты металлов, не являющиеся катодными материалами - AlPO_4 [201], $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ и FePO_4 [150]. Фосфаты имеют прочные химические связи как между PO_4^{3-} и катионом, так и внутри аниона PO_4^{3-} , благодаря чему повышается стабильность покрытия при высоких напряжениях. Cho [202] сравнил электрохимические свойства LiCoO_2 , покрытого Al_2O_3 и AlPO_4 , соответственно. Было установлено, что при верхней границе потенциала 4.6 В тип покрытия незначительно влиял на устойчивость при циклировании и емкость LiCoO_2 , однако при увеличении верхней границы до 4.8 В снижение емкости в случае использования AlPO_4 происходило медленнее, чем с покрытием Al_2O_3 .

Sun исследовал влияние покрытия AlF_3 на различные катодные материалы [203–205] и обнаружил, что электрохимическая емкость, в том числе при высоких токах разряда, и устойчивость композитов при циклировании в ряде случаев улучшались из-за стабилизации интерфейса между катодным материалом и электролитом. Предполагалось, что тонкое покрытие AlF_3 подавляет экзотермическую реакцию с жидким электролитом [204,205]. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии, экзотермический пик, отвечающий реакции взаимодействия с электролитом $\text{Li}_{0.35}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$, покрытого AlF_3 , гораздо меньше, чем у чистого материала.

При этом следует отметить, что многие соли, используемые при создании покрытий, в том числе AlF_3 , обладают низкой электронной и ионной проводимостью,

вследствие чего увеличение толщины покрытия приводит к замедлению процессов переноса заряда на границе электрод-электролит.

Углеродные материалы

Углеродные материалы активно используются в качестве компонентов катодных композитов, поскольку многие из них имеют не только хорошую электронную проводимость, но и значимую проводимость по ионам Li^+ [17,206]. Углеродное покрытие, сформированное на поверхности активного материала, одновременно способствует как улучшению электрического контакта между его частицами [207], так и образованию барьерного слоя, препятствующего химическому взаимодействию электролита и композитного материала [208]. Имеются также сообщения о возможности ингибирования роста зерна во время высокотемпературного синтеза катодного материала [209].

При нанесении углеродного покрытия следует учитывать возможность его окислительно-восстановительного взаимодействия с $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ при повышенных температурах. Углерод может покрывать частицы активного материала в виде слоя различной степени кристаллографического упорядочения, вплоть до аморфного, что позволяет пленке повторять шероховатость поверхности и кривизну активных частиц [189]. Промежутки между разориентированными нанокристаллитами могут обеспечивать ионный транспорт от электролита к частицам активного материала за счет диффузии Li^+ через микропоры слоя покрытия. Эффективная электронная проводимость обусловлена sp^2 -гибридной послойной сборкой гексагональных атомных плоскостей [210]. При этом создание равномерного тонкого углеродного покрытия частиц катодного материала является менее сложной задачей, чем при использовании наночастиц оксидов металлов, вследствие высокой склонности последних к агломерации.

Goodenough исследовал влияние углеродного покрытия на $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ и установил, что углеродное покрытие препятствует падению разрядной емкости при циклировании за счет увеличения электронной проводимости и уменьшения поляризации ячейки, а также способствует повышению значений емкости при высоких плотностях тока [211]. Lu успешно нанес углеродное покрытие на слоистый $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ и продемонстрировал увеличение электрохимической емкости по сравнению с чистым материалом уже с первых циклов (Рис. 28). При этом электронная проводимость композитного и чистого $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ составляла 0.975 и 0.696 См/см, соответственно [212].

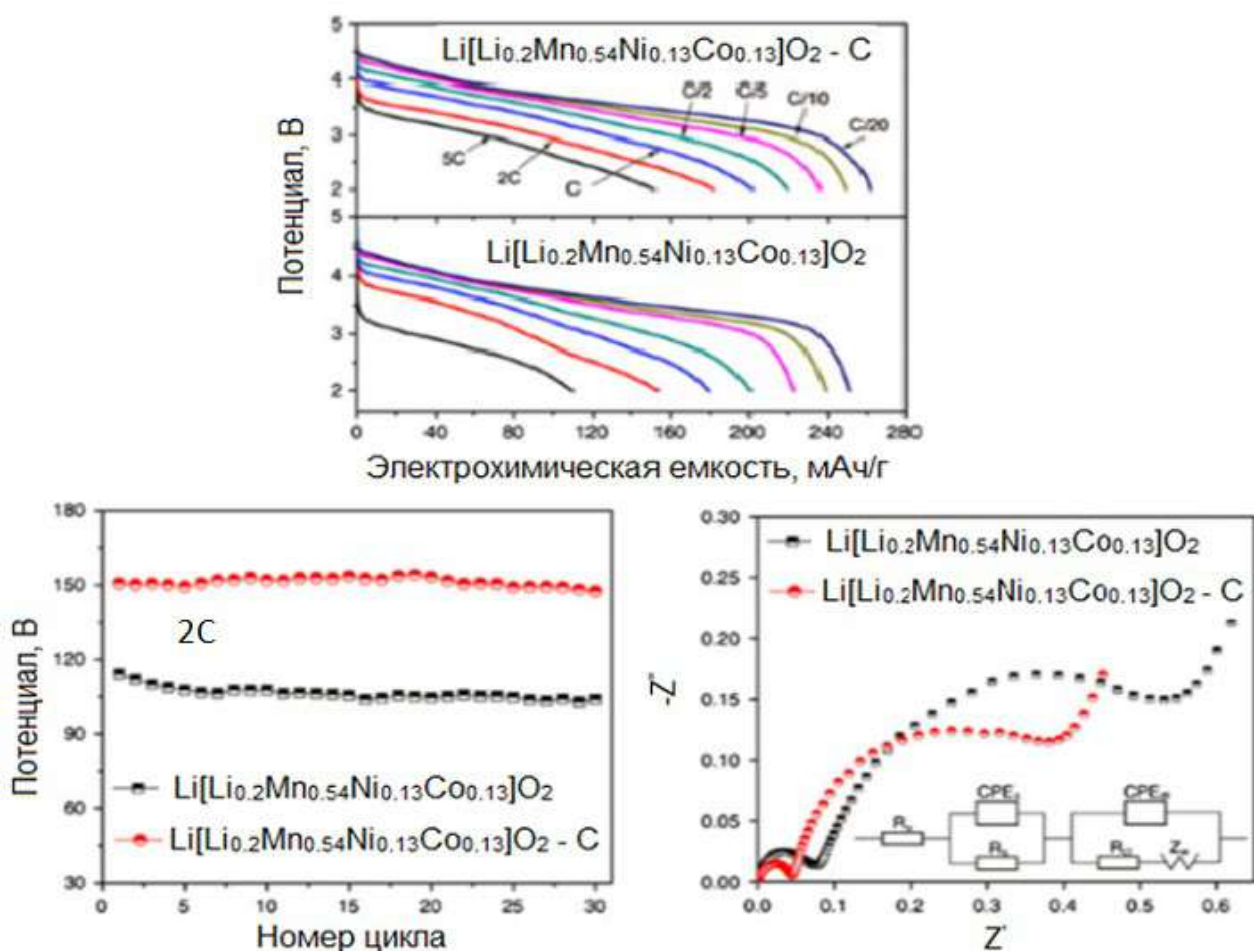


Рис. 28. Данные электрохимического циклирования чистого $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ и его композита с углеродом [212].

Сходное с аморфным углеродом влияние на электрохимические свойства $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ оказывают проводящие полимеры. В частности, Уо показал, что покрытие $\text{LiMn}_{0.3}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 1 масс. % полипиррола способствует уменьшению сопротивления переноса заряда и увеличению электрохимической емкости композитного материала с 164 до 180 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ при токе 0.1С и с 50 до 120 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ при 5С [213].

Кроме морфологии и толщины покрытия, ключевым параметром, определяющим свойства углеродного покрытия, является количество и степень кластеризации sp^2 -фазы. Типы сажи, содержащие одинаковое количество sp^3 -фазы и водорода, могут проявлять разные оптические, электрические и механические свойства в зависимости от среднего размера кластеров sp^2 -фазы. Несмотря на многочисленные данные об улучшении таким способом электрохимических параметров материалов на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, детального изучения особенностей строения углеродного слоя в большинстве случаев не проводилось.

Легирование

Как указывалось ранее, низкие значения электрохимической емкости при высоких токах разряда $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ связываются обычно с его низкой электронной проводимостью [214]. Данный параметр может быть улучшен путем легирования, которое может влиять как на слоистую кристаллическую структуру катодного материала, так и на морфологию его частиц.

Легирование может проводиться как в катионную, так и в анионную подрешетку $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$. Катионное легирование Ti [215], Zn [216], Al [215], Fe [215], Cr [217] или Mg [218], по мнению авторов, позволяет улучшить проводимость, увеличить параметры элементарной ячейки и увеличить прочность связи связи Me - O (Me = Ti, Co и другие), что благоприятно сказывается на диффузии ионов Li^+ и увеличении стабильности кристаллической структуры $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ [219].

Jiao [220,221] синтезировал $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2-x/2}\text{Mn}_{0.6-x/2}\text{Cr}_x]\text{O}_2$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) при помощи золь-гель метода. Показано, что легирование хромом снижает электрохимический импеданс материалов, а также увеличивает разрядную емкость при высоких токах разряда.

Aurbach [222] исследовал электрохимические свойства $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ при его легировании алюминием. Легированный $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ показал более высокую электрохимическую стабильность по сравнению с чистым материалом. Потери разрядной емкости легированного материала составляли всего 0.02% за цикл при 30°C. Аналогичный параметр для чистого $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ равнялся 0.07%. Примечательно, что после циклирования легированный $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ имел более низкое сопротивление поверхностной пленки и переноса заряда, а также более низкую энергию активации при интеркаляции ионов лития. Данные результаты объяснялись подавлением побочных реакций с электролитом. Кроме того, алюминий, частично растворяясь в электролите, модифицировал поверхностную структуру материала. Показано, что после циклирования поверхность состояла из ионно-проводящих наноразмерных частиц соединений лития, таких как LiAlO_2 , и LiAlF_4 , которые могут способствовать переносу ионов лития в объем активного материала. С точки зрения структурной стабильности, включение Al в структуру $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ эффективно предотвращало образование кислородных вакансий в процессе делитирования. Подавление выделения кислорода из структуры препятствовало миграции никеля и марганца из подрешетки переходных металлов в литиевую, стабилизируя структуру катода.

Yang [163] продемонстрировал улучшение электрохимических характеристик $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ при его допировании магнием. Замещение 0.01 моль Mg увеличивает

разрядную емкость на 11% после 100 циклов при 25°C. Было выдвинуто предположение, что ионы магния занимают позиции в литиевой подрешетке, предотвращая фазовый переход при циклировании. Кроме того, степень катионного разупорядочения (доля лития в никелевой подрешетке) уменьшалась до 1.6, 1.8, 3.2% при введении 0.01, 0.03 и 0.05 моль магния, соответственно, в структуру $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$. Для сравнения, катионное разупорядочение в исходном $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ составляло 5.2%. Уменьшение степени катионного разупорядочения может быть объяснено изменением состояния окисления никеля. Результаты РФЭС показали, что введение Mg приводит к окислению ионов Ni^{2+} до Ni^{3+} , что приводит к снижению энергии активации транспорта Li^+ .

Song [223] сообщил о значительных улучшениях в материале на основе $0.55\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.45\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ при его легировании рутением. Начальная разрядная емкость и стабильность циклирования при низких плотностях тока (0.05C и 0.2C) различались несущественно, в то время как при скорости 2C кулоновская эффективность легированных рутением материалов составляла 84% против 72% у нелегированных (27 цикл). Электрохимические емкости на том же цикле составляли 160 и 115 мА·ч/г для легированного и чистого материалов, соответственно. Значительное улучшение электрохимических свойств авторы объясняли увеличением расстояния между слоями лития при легировании Ru, что снижало активационный барьер для диффузии Li^+ в обоих доменах $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ и LiMn_2O_3 .

Основные исследования анионного легирования включают в себя замещение небольшого количества O^{2-} на F^- [224,225]. Образующиеся при этом соединения $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ имеют больший параметр a элементарной решетки ввиду уменьшения степеней окисления переходных металлов. Требование сохранения электронейтральности приводит к увеличению доли ионов Mn^{3+} с большим, по сравнению с Mn^{4+} , ионным радиусом. Параметр c возрастает до $z = 0.05$ после чего снижается за счет меньшей области перекрывания орбиталей фтора и переходных металлов. Однако одновременно с этим легирование фтором делает структуру $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ более стабильной вследствие появления сильной связи $\text{Me}-\text{F}$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$), что благоприятно сказывается на циклической стабильности материала. Amine [224] сравнил циклические характеристики композитных материалов $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15+0.5z}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55-0.5z}]\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ с различным содержанием легирующей примеси фтора ($z = 0, 0.02, 0.05, 0.1$). Так, на первых циклах образец с $z = 0.05$ имел электрохимическую емкость 220 мА·ч/г, что было на 20 мА·ч/г меньше, чем у чистого $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$. Однако уже на 40-м цикле разрядная емкость чистого образца уменьшилась до 170 мАч/г в то время как емкость допированного образца оставалась неизменной.

2.5. Диоксид церия. Механизм взаимодействия с кислородом.

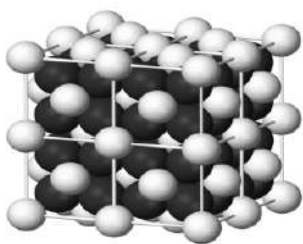


Рис. 29. Структура CeO_2 .

Оксид церия (IV) имеет структуру флюорита ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) с параметром ячейки $5.41\text{\AA}$ при комнатной температуре [226] (Рис. 29). Для оксидов церия характерна высокая каталитическая активность в окислительно-восстановительных реакциях с участием кислорода.

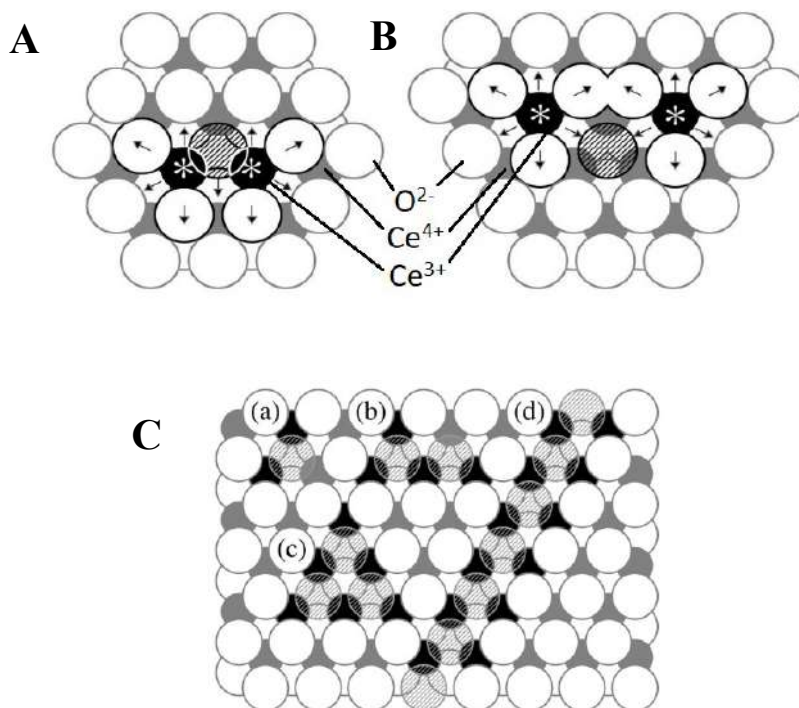


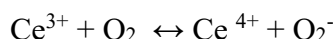
Рис. 30. Поверхностные вакансии с локализацией на ближайших атомах церия (A); поверхностные вакансии с локализацией на следующих соседних атомах церия (B); (C) Структурная модель для поверхностных вакансионных кластеров оксида церия с одиночной поверхностной вакансией (a), двойной поверхностной вакансией (b), тройной поверхностной вакансией (c) и бесконечной поверхностной вакансионной линией (d) [226].

Причиной этого является высокая подвижность кислорода в кристаллической решётке CeO_2 , обусловленная значительным количеством вакансий в кислородной подрешетке [227] (Рис. 30). Последнее, в свою очередь, обусловлено достаточно лёгким изменением степени окисления от Ce^{4+} до Ce^{3+} , который может содержаться в CeO_2 в значительных количествах [227]. Таким образом, $\text{CeO}_{2-\delta}$ практически всегда является смешанным оксидом. Моделирование на основе потенциалов Маделунга позволяет выявить два типа вакансионных структур в CeO_2 , которые формируются путем обмена вакансиями между соседними атомами Ce^{3+} [226]. В соответствии с результатами расчета, наиболее стабильной вакансионной структурой является тример вакансий, не

принадлежащий ни одному атому Ce^{3+} . Авторы считают также, что тример является зародышем, который впоследствии может преобразоваться в линейную вакансионную структуру. Эти данные согласуются со свойствами оксида церия, поскольку именно линейные вакансионные структуры могут обеспечивать ионную проводимость по кислороду.

Благодаря этой особенности оксид церия обладает высокой ионной проводимостью, в связи с чем твердые растворы на его основе представляют интерес в качестве электролитов, а также в качестве различных катализаторов.

В работах, посвященных изучению каталитических свойств наноразмерного оксида церия, сообщается, что наночастицы диоксида церия обладают повышенной способностью к катализу окисления угарного газа [228]. Исследователи предположили, что в наночастицах CeO_2 содержатся пероксо и супероксо (O_2^-) формы кислорода. На восстановленной поверхности оксида церия могут образовываться супероксиды при захвате электрона атомом Ce (III) и последующей его передаче адсорбированной из воздуха молекуле кислорода O_2 . Реакцию можно записать следующим образом [226]:



Более детальное изучение механизма адсорбции на своей поверхности кислородных анионов диоксидом церия было предложено Preda [229] и Choi [230].

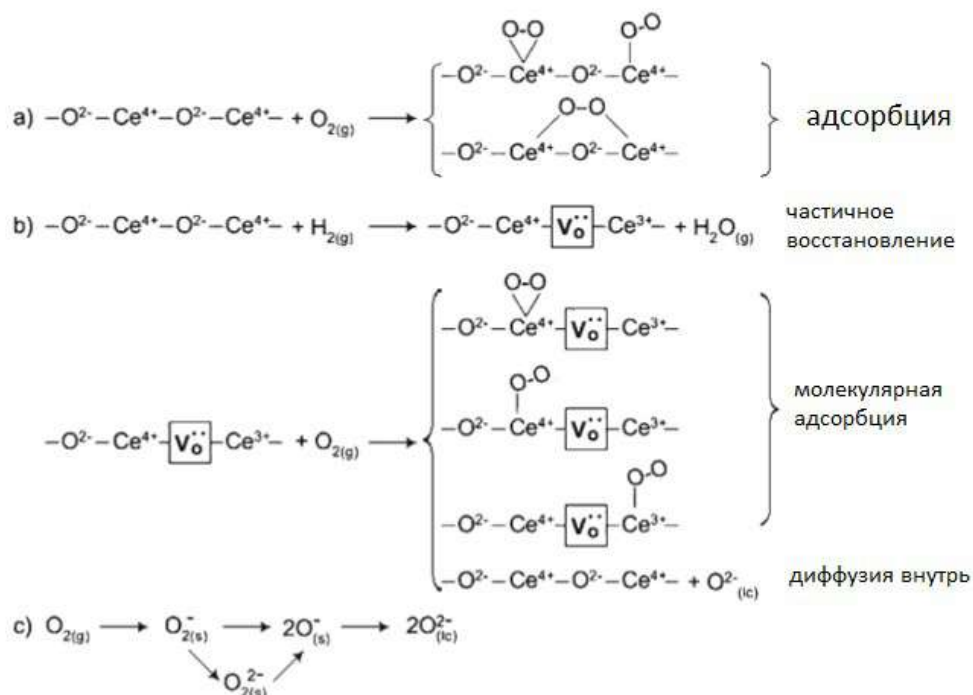


Рис. 31. Адсорбция кислорода на А) невосстановленной поверхности CeO_2 В) частично восстановленной поверхности CeO_2 С) ступенчатый механизм реакции восстановления кислорода [230].

Choi [230] при помощи Рамановской спектроскопии *in situ* и теории функционала плотности пришел к выводу, что взаимодействие O_2 с CeO_2 приводит к образованию различных поверхностных конфигураций (Рис. 31). При взаимодействии молекулы O_2 с невосстановленным диоксидом церия образуются слабые торцевые и боковые связи $Ce^{4+} - O$ (Рис. 31А). Характер связей меняется при переходе к частично восстановленной поверхности CeO_2 из-за наличия двухзарядных кислородных вакансий (Рис. 31В). После молекулярной адсорбции происходит последующее включение адсорбированных форм кислорода в объем фазы, приводящее к повышению кислородно-ионной проводимости. Возможные стадии восстановления кислорода на поверхности CeO_2 показаны на рисунке 31С. Молекулярный кислород либо восстанавливается до супероксо - или пероксоподобного кислорода (O_2^- или O_2^{2-} , соответственно), в зависимости от природы поверхностей, с последующей диссоциацией до одноатомных ионов O^- . Затем одноатомный ион кислорода восстанавливается до O^{2-} с последующим заполнением кислородной вакансии.

Таким образом, диоксид церия потенциально может рассматриваться в качестве «резервуара» для хранения различных форм кислорода, выделяемого при высоковольтной активации $Li[Li,Ni,Mn,Co]O_2$ [231], хотя на практике такая возможность будет существенно зависеть от количества CeO_2 .

2.6. Заключение

В отличие от достаточно изученных и демонстрирующих стабильное электрохимическое поведение катодных материалов на основе шпинелей и феррофосфата лития, материалы на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ часто демонстрируют существенную разницу между теоретическим и практическими значениями емкости, что дает $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ гораздо больший потенциал улучшения электрохимических характеристик при их модификации.

Влияние состава, условий синтеза и параметров циклирования на электрохимические параметры катодных материалов на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ очень велико. При этом следует учитывать, что улучшение одних свойств в ряде случаев приводит к угасанию других. Действительно, увеличение доли ионов никеля в $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ способствует увеличению практически достижимой разрядной емкости, однако ввиду катионного разупорядочения Li^+ и Ni^{2+} между А и В подрешетками термическая стабильность и срок службы электрохимической ячейки при этом ощутимо падают.

Согласно научным представлениям, доминировавшим с 2006-2007 до 2015-2016 гг, при создании материалов на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, оптимальным решением считалось создание квазикомпозитов на основе $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$. Данные материалы демонстрировали достаточно высокую термическую стабильность, а также высокие значения теоретической и практически-достижимой электрохимической емкости. При этом следует отметить, что данные свойства наблюдались ранее лишь при так называемой активации этих материалов при потенциалах, превышающих 4.6 В. В то же время при высоких потенциалах циклирования в материалах типа $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$ возникают проблемы, связанные с образованием литий-дефицитных шпинельной и кубической фаз, а также продуктов разложения электролита, в частности, карбоната лития на поверхности активного материала. Литий-дефицитные фазы и продукты разложения электролита существенно замедляют диффузию ионов лития через поверхность раздела двух фаз, что вызывает увеличение поляризации и уменьшение электрохимической емкости при высоких токах разряда. В последние годы наблюдается все больше свидетельств того, что активация не является необходимым условием увеличения электрохимической емкости материалов на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, а место концепции, основанной на электрохимическом распаде наноккомпозитов $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMeO}_2$, все более активно занимают теории, предполагающие активное вовлечение анионной подрешетки этих соединений в электрохимические процессы при циклировании.

Уменьшения поляризации и увеличения стабильности $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$ при циклировании можно добиться посредством получения частиц оптимальной морфологии, нанесения добавок и покрытий на поверхность активного материала, а также его допирования.

Использование химических методов гомогенизации (криохимического, пиролиза аэрозолей, гидротермального, метода соосаждения, золь-гель синтеза) позволяет получать катодные материалы с частицами различной морфологии и размеров. Уменьшение размеров кристаллитов способствует сокращению среднего диффузионного пробега ионов лития в твердой фазе, а контроль морфологии частиц и их взаимной ориентации может привести к более эффективному использованию естественных кристаллохимических особенностей используемых соединений, многие из которых имеют направления и плоскости быстрого транспорта ионов лития. Однако процессы, протекающие при фазообразовании $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ в ходе синтеза, пока изучены недостаточно, что негативно сказывается на воспроизводимости их электрохимических свойств и препятствует масштабированию процессов их синтеза.

Покрытия, наносимые на поверхность $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, могут влиять на его электрохимические параметры как минимум двумя способами. Первым из них является барьерный эффект, проявляющийся в ограничении электрохимического взаимодействия электролита и материала активной фазы. Данное воздействие проявляется только при длительном циклировании композитов, в то время как электрохимические свойства материалов с покрытием и без него на начальных циклах почти не отличаются. Влияние покрытий и добавок другого типа приводит к увеличению электрохимической емкости композитных материалов уже с первых циклов за счет уменьшения поляризации, увеличения скорости диффузии ионов лития от электролита в объем и, возможно, активации окислительно-восстановительных процессов объема и на поверхности $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$.

Показано, что материалами покрытий первого типа могут служить вещества различной химической природы, такие как аморфный углерод, оксиды металлов, соли, электродные материалы и проводящие полимеры. И если принципы влияния углеродных покрытий на электрохимические свойства $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ к настоящему времени изучены довольно неплохо, то отличные от барьерных механизмы модификации и активации $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, оксидными и солевыми покрытиями и добавками предыдущими авторами практически не обсуждались.

Еще одним важным, но мало освещенным в литературе вопросом, вытекающим из предыдущего обсуждения, являются требования, предъявляемые к источникам

(прекурсорах) углеродных покрытий и способам их формирования. В качестве углеродных прекурсоров в существующих работах использовались самые различные органические вещества, от сахарозы до полипиррола, позволяющие улучшить электрохимические параметры $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, однако критерии отбора веществ, выступающих в качестве источников углерода и позволяющих получать покрытия на его основе с максимальным содержанием проводящей sp^2 – гибридной фазы, до настоящего времени также не описаны.

С учетом этих соображений, основными задачами представленной работы являются изучение процессов фазообразования $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ при высокотемпературном синтезе, поиск углеродных прекурсоров и условий формирования углеродных покрытий, обеспечивающих оптимальное содержание в них sp^2 – гибридной формы углерода, а также систематический поиск материалов, разработка методов нанесения и анализ возможных механизмов влияния оксидных покрытий, способствующих улучшению электрохимических свойств катодных материалов на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$.

3. Экспериментальная часть

3.1. Синтез $\text{Li}[\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$ и композитов на его основе

3.1.1. Синтез $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$

Для приготовления растворов солей переходных металлов использовались $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ («Реахим», чда), $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ («Alfa Aesar», 98+%).

Количественный анализ раствора ацетата марганца проводили с использованием осаждения кристаллогидрата аммоний-марганец фосфата из аммиачного буферного раствора и прокаливания его при 1050°C до образования весовой формы – пирофосфата марганца $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Для анализа раствора ацетата никеля известный объем раствора выпаривался в алундовом тигле в сушильном шкафу, остаток прокаливался на газовой горелке до прекращения выделения газов и отжигался при 800°C . Весовой формой являлся NiO .

Смешанный гидроксид общего состава $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})(\text{OH})_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ осаждали из раствора, содержащего ацетаты соответствующих металлов ($\text{C} \approx 1,5\text{M}$) в заданном мольном соотношении, 1М раствором NaOH при комнатной температуре и интенсивном перемешивании. Значение pH в ходе осаждения составляло 9-10. Полноту осаждения переходных металлов контролировали с помощью анализа конечного фильтрата после соосаждения. Содержание воды и гидроксидов в полученном осадке определяли гравиметрическим методом. После фильтрования и трехкратного промывания дистиллированной водой полученные осадки замораживали при -8°C , а затем помещали в сублиматор Labconco Freezone 7948030 (USA), где подвергали сублимационному обезвоживанию при давлении 0.1-0.5 мбар в течение 72 часов. Использование сублимационного обезвоживания для гидроксидного прекурсора вместо традиционной сушки при повышенных температурах позволяет получить агрегаты частиц более мелкого размера, что может положительно сказаться на свойствах конечного продукта.

Полученный порошок смеси гидроксидов делили на 4 части (Рис. 32):

Первую из них (в дальнейшем - образец 1) отжигали при 500°C в течение 2 часов, после чего смешивали в агатовой ступке с $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$, «Fluka») в мольном соотношении $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}) = 1.5$ и прессовали в таблетку диаметром 8 мм (давление 5400 кг/см^2 , время выдержки 1 мин). Полученный образец отжигали при 900°C в течение 4 часов.

Вторую часть (в дальнейшем - образец 2) также отжигали при 500°C (2 часа), после этого в аналогичном соотношении $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn})$ смешивали с гидроксидом лития, прессовали и вносили в виде таблетки сначала на 500°C , а затем на 900°C (4 часа).

Третью порцию смеси гидроксидов никеля и марганца (образец 3) смешивали с $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, прессовали и вносили на 500°C (4 часа), а затем на 900°C (4 часа).

Последнюю часть (образец 4) смешивали с моногидратом гидроксида лития в вышеуказанном соотношении, прессовали и сразу помещали в печь при температуре 900°C (4 часа).

Все отжиги проводились на воздухе в трубчатой печи Nabertherm с использованием кварцевого реактора. Образцы в алундовой лодочке вносились в разогретую до нужной температуры печь, скорость нагрева при этом составляла около 1000 град/мин. Скорость охлаждения после завершения изотермической стадии составляла 7 град/мин. Соотношение между количеством переходных металлов в продуктах синтеза контролировали с помощью EDX-анализа (п. 3.2.1).

3.1.2. Синтез $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$

Для синтеза $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ использовались $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («Реахим», чда), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («Alfa Aesar, 98%+»), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («Реахим», чда). Смешанные гидроксиды общего состава $(\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.23})(\text{OH})_n$ осаждали из раствора нитратов ($\text{C} \approx 1\text{M}$) в заданном мольном соотношении, 0.2M раствором LiOH , одновременно добавляя в реактор растворы смеси солей и осадителя при интенсивном перемешивании при температуре 50°C . Значение pH в ходе соосаждения составляло 11. Его постоянный уровень поддерживался с помощью 15% раствора аммиака. После фильтрования и трехкратного промывания дистиллированной водой и ацетоном полученные осадки помещали в сушильный шкаф, где подвергали термическому обезвоживанию при 80°C . Полученный порошок смеси гидроксидов переходных металлов смешивали с $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и вносили на 500°C (4 часа), после чего прессовали и вносили в трубчатую печь при 850°C (12 часов). Скорость нагрева составляла 1000 град/мин, охлаждения – 7 град/мин.

3.1.3. Исследование химического взаимодействия $\text{Li}[\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$ с углеродом и углеродными прекурсорами.

В качестве источников углерода для получения композитов общего состава « $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2 - \text{C}$ » использовались следующие органические вещества: парафин («Реахим»), полиэтиленгликоль («BioUltra», $M_r = 1900-2200$), поливиниловый спирт («Реахим», $M_r = (1900-2200) \cdot 10^3$) и сшитый поливиниловый спирт. Поперечно-сшитый поливиниловый спирт получали из линейного ПВС путем помещения последнего в сушильный шкаф при температуре 180°C на 48 часов [232].

Для анализа условий взаимодействия $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ с углеродом были использованы ацетиленовая сажа CH85 («OMCARB») и технический графит. Готовый

$\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, синтезированный по методике №2 (образец 2, п. 3.1.1), смешивали с углеродом или углеродными прекурсорами (2-30 масс. % относительно чистого $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$) и в фарфоровых тиглях подвергали изотермическому отжигу при температурах 350-600°C в течение 15-30 мин в атмосфере аргона. Скорость нагрева при этом составляла 1000 град/мин, скорость охлаждения – 5 град/мин. По истечении указанного времени отжига тигли с полученными композитами извлекали из трубчатой печи Nabertherm вместе с реактором и охлаждали в среде аргона.

3.1.4. Синтез композитов « $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ – углерод»

Для введения углеродных добавок ранее полученный $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ (гл. 3.1.3) смешивался с раствором полистирола в бензоле. Количество вводимого полистирола составляло 15 масс. %. После выпаривания бензола полученную смесь подвергали изотермическому отжигу при 450-550°C в атмосфере аргона в течение 15 минут [156]. Образцы в алундовой лодочке вносились в разогретую до необходимой температуры трубчатую печь Nabertherm, скорость нагрева при этом составляла около 1000 град/мин. Скорость охлаждения после завершения изотермической стадии составляла 7 град/мин.

Для определения микроструктуры углерода в полученных образцах композитов их неорганическую составляющую растворяли в 10 % соляной кислоте, после чего для отделения нерастворимого осадка углерода растворы центрифугировали, а осадок высушивали при 100°C на воздухе.

3.1.5. Исследование химического взаимодействия $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ с оксидными добавками

Полученный путем соосаждения (гл. 3.1.2) порошок смеси гидроксидов переходных металлов $(\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.23})(\text{OH})_n$ смешивали в ступке с $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и вносили в трубчатую печь при 500°C. После этого образовавшуюся смесь смешивали с различными оксидами в количестве 20-30 масс. % и подвергали изотермическим отжигам при температуре 900°C в течение 3 часов. В качестве таких оксидов использовались ZrO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , SnO_2 , LiAlO_2 , Li_2SnO_3 , LiNbO_3 , TiO_2 , La_2O_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Yb_2O_3 , Er_2O_3 . Скорость нагрева при этом составляла 10 град/мин. Скорость охлаждения после завершения изотермической стадии составляла 7 град/мин.

3.1.6. Синтез композитов « $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ – CeO_2 »

Для исследования механизмов влияния диоксида церия на электрохимические свойства композитов « $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ – CeO_2 » последние получали двумя различными способами:

1. Одновременное соосаждение гидроксидов переходных металлов и диоксида церия. Для синтеза композитов $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2 - \text{CeO}_2$ использовались $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («Реахим», чда), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («Alfa Aesar, 98%+»), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («Реахим», чда) и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («Реахим», чда). Смешанные гидроксиды с различным содержанием церия (2,5,10 масс. % в пересчете на CeO_2) общего состава $(\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.23})(\text{OH})_n - \text{Ce}(\text{OH})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ осаждали из раствора нитратов ($C \approx 1\text{M}$) в заданном мольном соотношении 0.2M раствором LiOH при температуре 50°C и интенсивном перемешивании. ($\text{pH} = 11$). Полученный порошок смеси гидроксидов переходных металлов смешивали в ступке с $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и вносили на 500°C (4 часа), после чего, прессовали и вносили в трубчатую печь при 850°C (12 часов). Скорость нагрева составляла ~ 1000 град/мин, охлаждения – 7 град/мин.

2. Нанесение диоксида церия на готовые частицы $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$. Для этого полученный $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ (гл. 3.1.2) смешивался с насыщенным спиртовым раствором $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, содержащим необходимое количество нитрата церия. Количество CeO_2 в образцах составляло 1, 3.5 и 5 масс. % по отношению к $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$. После выпаривания спирта полученные смеси подвергали изотермическому отжигу при 600°C (2 часа). Скорость нагрева составляла ~ 1000 град/мин, охлаждения – 7 град/мин.

3.1.7. Синтез композитов « $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2 - \text{CeO}_2 - \text{углерод}$ »

Для синтеза композитных материалов « $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2 - \text{CeO}_2 - \text{углерод}$ » $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$, ранее синтезированный по методике, указанной в главе 3.1.2, смешивали со спиртовым раствором нитрата церия (1 масс. % в пересчете на CeO_2) и подвергали изотермическому отжигу при температуре 600°C (2 часа). Полученная смесь перетиралась в агатовой ступке и смешивалась с раствором полистирола в бензоле. Количество вводимого полистирола составляло 15 масс. %. Полученную смесь подвергали изотермическому отжигу при 450°C в атмосфере аргона в течение 15 минут.

3.2. Методы исследования

3.2.1. Исследование состава, структуры и морфологии

Элементный анализ проводился с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Perkin Elmer Elan DRC II. Для этого анализируемые образцы растворялись в водном растворе, содержащем 1 часть 65% азотной кислоты и 3 части 32% соляной кислоты при постоянном перемешивании. В анализируемых пробах концентрация ионов Li^+ , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} не превышала 10 мг/л. Для калибровки

использовались стандартные растворы с содержанием ионов металлов 0.1, 1, 3, 10 и 30 мг/л.

Термический анализ осуществляли с использованием термоанализатора Pyris Diamond TG/DTA (Perkin Elmer) на воздухе и в атмосфере технического аргона в интервале температур 20-900°C. Чувствительность по массе составляла 0.2 мкг, скорость нагрева – 5 град/мин.

Рентгенографические эксперименты проводили на дифрактометре с вращающимся анодом Rigaku D/MAX 2500 (Rigaku, Япония) в режиме отражения (геометрия Брегга - Брентано) с использованием CuK_α излучения и германиевого монохроматора. Параметры работы генератора рентгеновского излучения: ускоряющее напряжение 50 кВ, ток накала катода 250 мА (суммарная мощность рентгеновской трубки 12.5 кВт). Управление работой прибора осуществляли с использованием пакета программного обеспечения производства компании Rigaku. Юстировку оптической схемы дифрактометра и настройку параметров усилителя-дискриминатора осуществляли в автоматическом режиме под управлением комплекса программного обеспечения дифрактометра. Съемку дифрактограмм для осуществления фазового анализа при комнатной температуре производили в кварцевых кюветах с использованием стандартного держателя образца при скорости 1-5 град/мин. Интервал съемки составлял от 10 до 90° по шкале 2 θ . Полученные данные обрабатывались с помощью программного комплекса Winxrow и базы данных PDF 2.

Уточнение структуры по методу Ритвельда проводили в программах Jana 2006 и GSAS. В ходе уточнения за основу брались следующие условия: 1) Все ионы Mn^{4+} находятся в подрешетке переходных металлов; 2) Все позиции в подрешетке переходных металлов были заняты ионами Ni^{2+} , Co^{3+} , Mn^{4+} и Li^+ . Их сумма равна 1; 3) Все позиции в литиевой подрешетке заняты ионами Li^+ и Ni^{2+} . Их сумма также равнялась 1. Заселенность кислородных позиций не была проанализирована. Расчет параметров элементарных ячеек $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ и $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ проводили в пространственной группе R-3m. Большинство пиков индексировались в пространственной группе R-3m, за исключением района 19-31° по CuK_α , для индексации пиков в этом регионе использовали C2/m (соответствует пикам сверхструктуры, упорядочение катионов переходных металлов в моноклинном Li_2MnO_3). Идентификацию примесей LiMn_2O_4 и Li_2CO_3 проводили в пространственных группах Fd-3m и C2/c, соответственно.

Удельная поверхность и распределение пор по размерам определяли при помощи изотерм адсорбции/десорбции азота при 77K (Quantachrome Nova 4200e). Полученные

изотермы обрабатывались с помощью моделей BET и ВЖН моделей для определения удельной поверхности и анализа распределения пор по размерам.

Анализ методом растровой электронной микроскопии проводили на приборе LEO SUPRA 50 VP (Германия) при ускоряющем напряжении 7 кВ. Увеличение при съемке микрофотографий составляло от $\times 20\,000$ до $\times 200\,000$. Анализ морфологии образцов и EDX-анализ проводили на просвечивающем электронном микроскопе Libra 200 (Carl Zeiss) с ускоряющим напряжением 200 кВ и увеличением 30 000 - 300 000.

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии были получены при помощи спектрометра Kratos Axix Ultra DLD с использованием монохроматического AlK_{α} излучения. Съемка велась в режиме постоянной энергии при 5 эВ с разрешением выше 0.3 эВ.

Спектры комбинационного рассеяния были получены при помощи спектрометра Renishaw InVia Reflex с использованием лазера с длиной волны 514 нм (Ar, 20 мВт) с мощностью, варьируемой с помощью ND (neutral density) фильтров в интервале 0.00005-100%.

3.2.2. Исследование электрохимических свойств

Смесь для приготовления катодной пасты (85% активного материала, 10% ацетиленовой сажи (Timcal, Бельгия), выполняющей роль электропроводящей добавки, и 5 % пластификатора - поливинилидендифторида, растворённого в N-метилпирролидоне) гомогенизировалась при помощи ультразвукового диспергатора УЗДН-4Д в течении 30 секунд. Полученная паста с помощью шпателя 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 токоподводом из никелевой фольги. Изолированные с помощью сепаратора (пористый пропилен марки ПОРП, НПО «Уфим», Москва) активный электрод, противоэлектрод и электрод сравнения помещались в герметичную тефлоновую ячейку. В качестве электролитов использовались несколько составов:

1) Главы 4.1.2, 4.3.1 - раствор $LiPF_6$ (1M) в смеси этиленкарбоната, диметилкарбоната, диэтилкарбоната (объемное соотношение 1:1:1).

2) Главы 4.3.2, 4.4, 4.5.1, 4.5.2 – раствор LiClO_4 (1M) в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана (объемное соотношение 7:3).

Содержание воды в этих электролитах, измеренное по Фишеру (K.F. Titration, KF 684 Metrohm), не превышало 25 ppm. Все процедуры сборки ячейки проходили в перчаточном боксе фирмы «Спектроскопические системы» в атмосфере аргона. Содержание воды в боксе 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 при температуре 25°C. Плотность тока при циклировании составляла 10-400 мА на 1 грамм активного материала. Скорость развертки потенциала при ЦВА составляла 50-1000 мкВ/с.

Исследования методом спектроскопии электрохимического импеданса проводились с помощью электрохимического интерфейса Solartron по трехэлектродной схеме в режиме частотной развёртки от 0.01 до 10^6 Гц. Амплитуда составляла 5 мВ. Обработка годографов велась с помощью программы «ZView-Impedance Software» (© Scribner Associates, Inc. 1990-2002). Для анализа катодных материалов была использована стандартная модель, в которой частотная развёртка годографа в общем случае имеет следующий вид: вытянутая полуокружность, которая представляет собой суперпозицию двух полуокружностей с центрами на оси x (динамические сопротивления пассивной плёнки и электрохимической реакции, шунтированные диффузией через пассивную плёнку и ёмкостью двойного слоя, соответственно) и элемент Варбурга, отвечающий твердотельной диффузии вглубь активного материала.

Для расчёта электрохимических параметров рабочего электрода была принята модель, согласно которой он состоит из активного вещества, двойного ионного слоя электролита и плёнки пассивного слоя на внешней поверхности материала (Рис. 1П). Электрический контакт между частицами активного материала обеспечивают частицы проводящей добавки.

Для расчета кинетических параметров полученных композитов проводили их циклирование при помощи метода гальваностатического прерывистого титрования (GITT) при постоянном токе заряда (10 мА/г) в течение 1.5 часов с периодом релаксации равным 3 часа в диапазоне потенциалов 3-4.3 В.

Коэффициент диффузии оценивался следующими способами:

1) По уравнению Рэндлса-Шевчика [233], согласно которому ток в максимуме вольтамперограммы (i_p) равен:

$$i_p = 0.4463 \cdot \nu^{1/2} \cdot \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} \cdot n^{3/2} \cdot s \cdot c_0 \cdot D^{1/2},$$

где n – число электронов, ν – скорость развертки потенциала, В/с, F – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль, R – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж/моль·К, T – абсолютная температура, К, s – поверхность электрода, см², c_0 – концентрация лития, моль/см³;

2) По региону Варбурга годографов электрохимического импеданса [233]:

$$D = \left(\frac{V_m}{\sqrt{2nFs\sigma}} \frac{dE}{dx} \right)^2,$$

где σ – параметр Варбурга, Ом/с^{0.5}, F – постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль, s – реальная площадь поверхности частиц, см², V_m – молярный объем, см³/моль, dE/dx – производная количества интеркалируемого/деинтеркалируемого лития по потенциалу.

3) При помощи зарядно-разрядных релаксационных кривых, полученных методом GITT [233]:

$$D = \frac{4}{\pi\tau} \left(\frac{m_b V_m}{M_b s} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_\tau} \right)^2,$$

где s – реальная площадь электрода, (1 см²); V_m – молярный объем, см³/моль; m_b – масса активного материала, г; M_b – молярная масса материала, г/моль; τ – продолжительность итерации заряда, с; E_s и E_τ – параметры, вычисляемые из графика GITT, В.

4. Результаты и их обсуждение

4.1. Катодные материалы на основе $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$.

В качестве объекта исследования процессов фазообразования $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ при различных условиях был выбран $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$, сочетающий высокую теоретически возможную электрохимическую емкость благодаря большому количеству электрохимически-активных ионов Ni^{2+} и относительную стабильность при циклировании за счет Mn^{4+} .

Для оценки влияния процессов фазообразования на катионное упорядочение и размер частиц, а впоследствии и на электрохимические свойства, образцы $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$ синтезировались по схеме, представленной на рисунке 32 и ранее описанной в главе 3.1.1. Полученную после сублимационной сушки смесь гидроксидов переходных металлов делили на 4 части, каждую из которых подвергали серии изотермических отжигов при 500°C , различающихся их количеством и стадией введения лития в виде $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

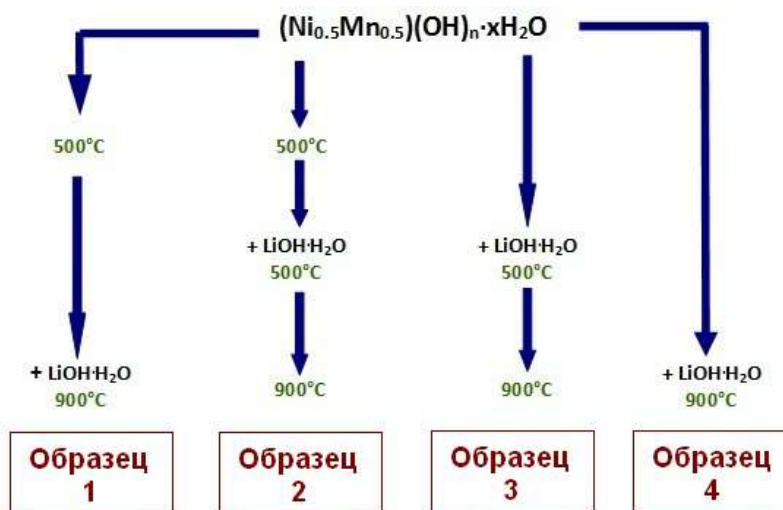


Рис. 32. Схема изотермических отжигов при синтезе $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$.

4.1.1. Особенности фазообразования и морфологических свойств $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$

По данным растровой электронной микроскопии, соосажденные гидроксиды, подвергнутые сублимационной сушке, представляют собой смесь неоднородных пластинчатых частиц различной длины толщиной 10-15 нм (Рис. 33Б).

Согласно данным термического анализа (Рис. 33А), термическое разложение криогеля, состоящего из смеси гидроксидов переходных металлов, происходит в несколько стадий. При нагревании до 120°C происходит отщепление кристаллизационной воды, при более высокой температуре наблюдается разложение гидроксидов, которое

завершается только при 550°C и сопровождается интенсивным экзотермическим эффектом кристаллизации образующихся продуктов.

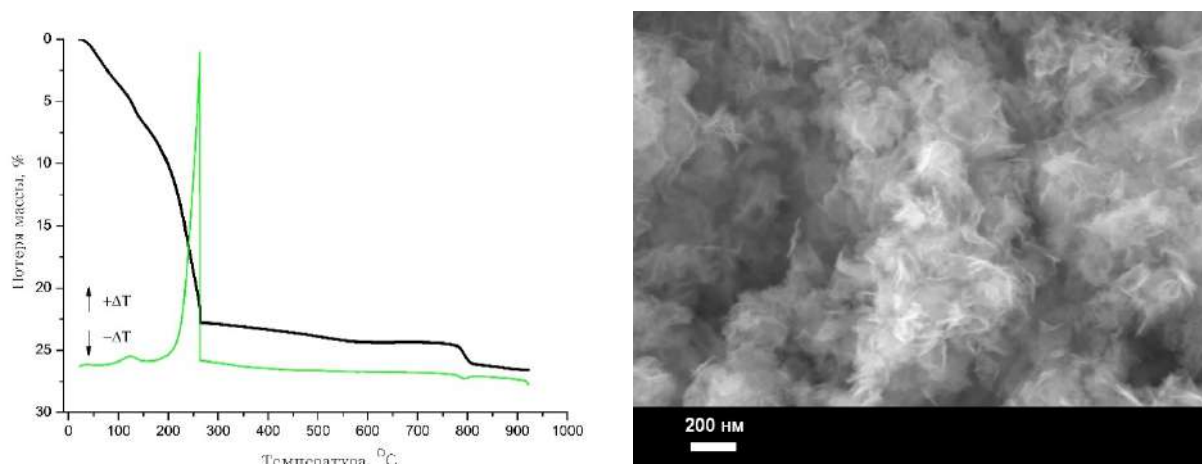


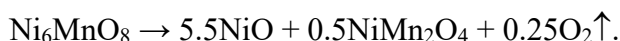
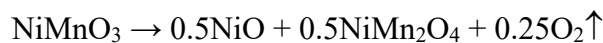
Рис. 33. ТГ-ДТА кривые термического разложения (А) и микрофотография (Б) смеси соосажденных гидроксидов переходных металлов.

Согласно литературным данным [234], при разложении гидроксидов при 550°C могут образовываться различные продукты: ильменит NiMnO_3 , шпинель NiMn_2O_4 , Ni_6MnO_8 , оксид никеля NiO , оксиды марганца Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO_2 . По данным рентгенофазового анализа, термическое разложение криогелей гидроксидов переходных металлов приводит к образованию смеси NiMnO_3 , Ni_6MnO_8 , NiMn_2O_4 , и Mn_3O_4 (рис. 34А).

Дальнейшее нагревание этой смеси до 900°C ведет к появлению эндотермического пика на кривой ДТА при 780°C (рис. 33), сопровождающегося 3 %-ной потерей массы. В работе [234] Фельтц и Тофер относили этот переход к следующим процессам:



которые при $x = 0.5$ и $y = 5.5$ можно записать в следующем виде:



Образование фазы $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$ происходит уже при температуре 500°C (рис. 34В), однако из литературных данных известно, что для достижения однофазности и завершения процессов кристаллографического упорядочения требуются температуры выше 800°C [120].

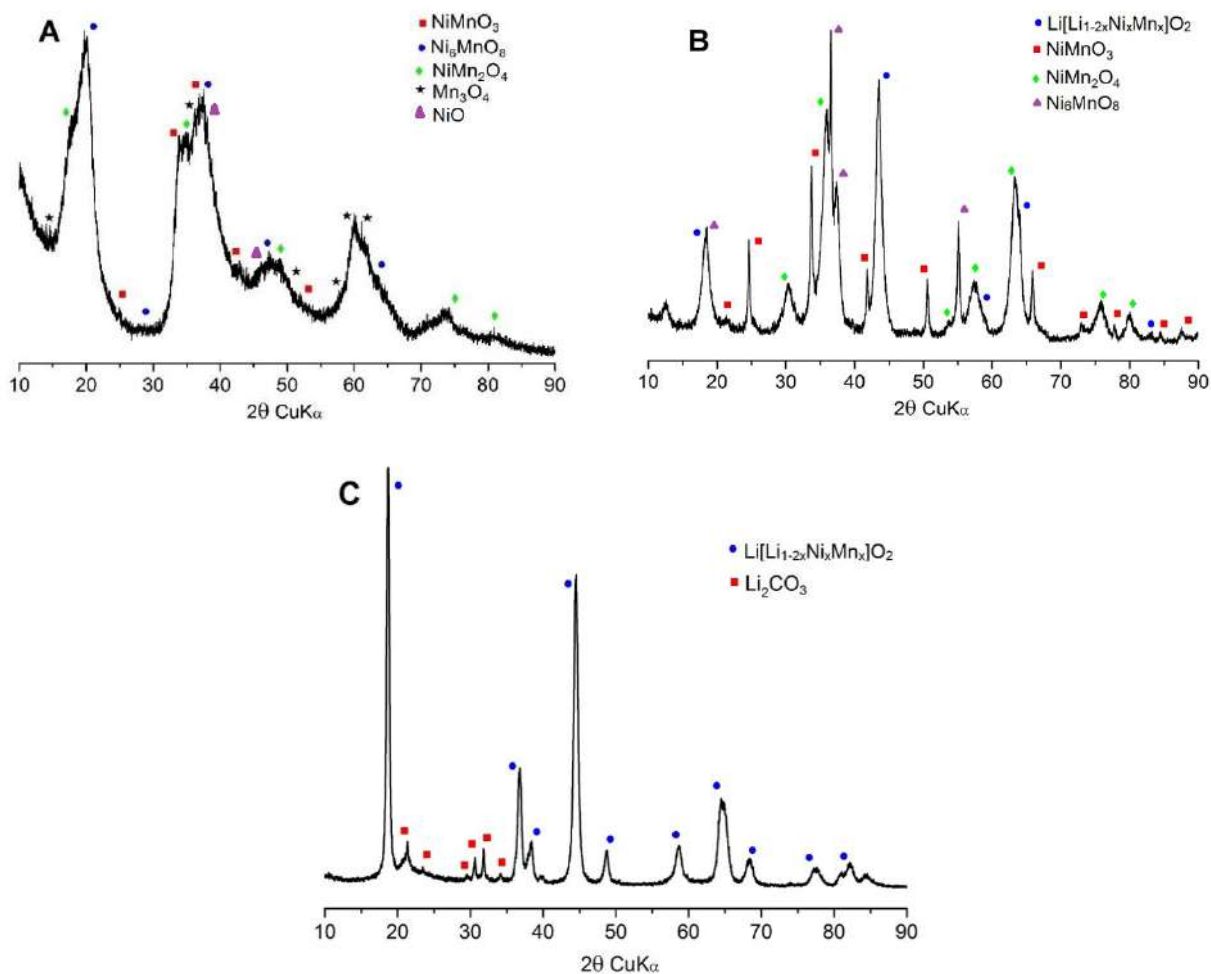


Рис. 34. Дифрактограммы образцов, полученных после изотермического отжига при 500°C: А) гидроксидов переходных металлов ($\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$; В) смеси $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ с $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{OH}_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$; С) смеси $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Ni},\text{Mn})_2\text{O}_x$. Штрих-дифрактограммы представлены в Приложении 1.

Мольные количества атомов лития и переходных металлов, а также соотношение $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Ni})$ в синтезированных образцах $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ определялись с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) (п. 3.2.1). Рассчитанные соотношения $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Ni})$ составляют 1.3-1.5 и соответствуют формулам, представленным в таблице 5. Уменьшение количества ионов Li^+ относительно введенного при соосаждении гидроксидов переходных металлов может объясняться возгонкой части Li_2O при температурах свыше 700°C [235].

На рисунке 35 приведены дифрактограммы образцов $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$, полученных при одинаковой температуре 900°C, но различающихся стадией введения лития и количеством предварительных отжигов при 500°C.

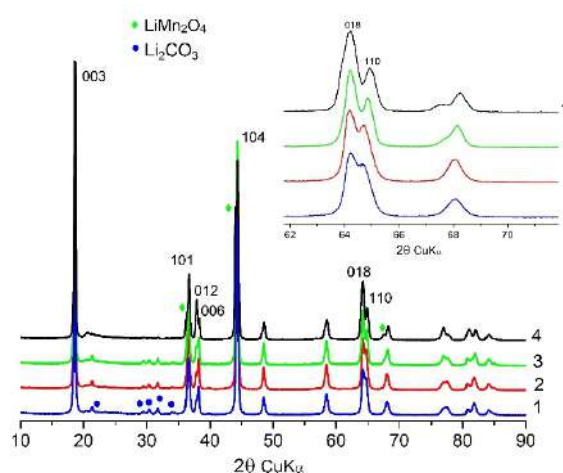


Рис. 35. Дифрактограммы образцов $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$, полученных из различных прекурсоров при температуре 900°C .

Табл. 5. Параметры элементарной ячейки ($R\text{-}3m$) $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$, полученного из различных прекурсоров при температуре 900°C , и их сравнение с литературными данными. Профили дифрактограмм представлены в Приложении 1.

Образец	Формула	a , Å	c , Å	V , Å ³	I_{003}/I_{104}	$I_{101}/(I_{006}+I_{012})$	$\text{Ni}^{2+}/\text{Li}^+$, %	R_{wp} , %
1	$\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$	2,8765(6)	14,251(3)	102,12(3)	0,65	2,2	9,3	5,67
2	$\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$	2,8763(6)	14,253(2)	102,12(3)	0,70	2,1	8,6	6,54
3	$\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.49}\text{Mn}_{0.31}]\text{O}_2$	2,8750(1)	14,265(7)	102,11(5)	0,77	1,9	6,0	7,35
4	$\text{Li}[\text{Li}_{0.31}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.09}]\text{O}_2$	2,8696(5)	14,233(2)	101,50(2)	1,65	1,3	4,5	7,5
Dahn [93]	$\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$	2,8844	14,2716	-	-	-	7,7	-
Breger [87]	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$	2,8823	14,262	-	-	-	10,6	-
Lin [236]	$\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$	2,8522	14,2236	-	-	-	-	-

Табл. 6. Фазовый состав образцов, полученных из различных прекурсоров при температуре 900°C .

Образец	$\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$ ($R\text{-}3m$), масс. %	Li_2CO_3 (C2/c), масс. %	LiMn_2O_4 (Fd3m), масс. %
1	97-99	1-3	-
2	97-99	1-3	-
3	82-87	1-3	12-15
4	60-66	1-3	33-37

Материалы $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$, синтезированные без предварительных отжигов соосажденных гидроксидов при 500°C (образцы 3 и 4), имеют примеси LiMn_2O_4 . Кроме того, все образцы имеют примеси карбоната лития, который, по-видимому, образуется на воздухе из непрореагировавшего оксида лития.

Следует отметить, что шпинель образуется только при синтезе образцов 3 и 4, что свидетельствует о конкуренции процессов образования гексагональной фазы $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$ и фазы шпинели LiMn_2O_4 при высокой температуре (900°C). В остальных образцах образование и стабилизация гексагональной фазы происходит уже при 500°C (Рис. 34В), что делает ее развитие приоритетным при дальнейшей высокотемпературной обработке.

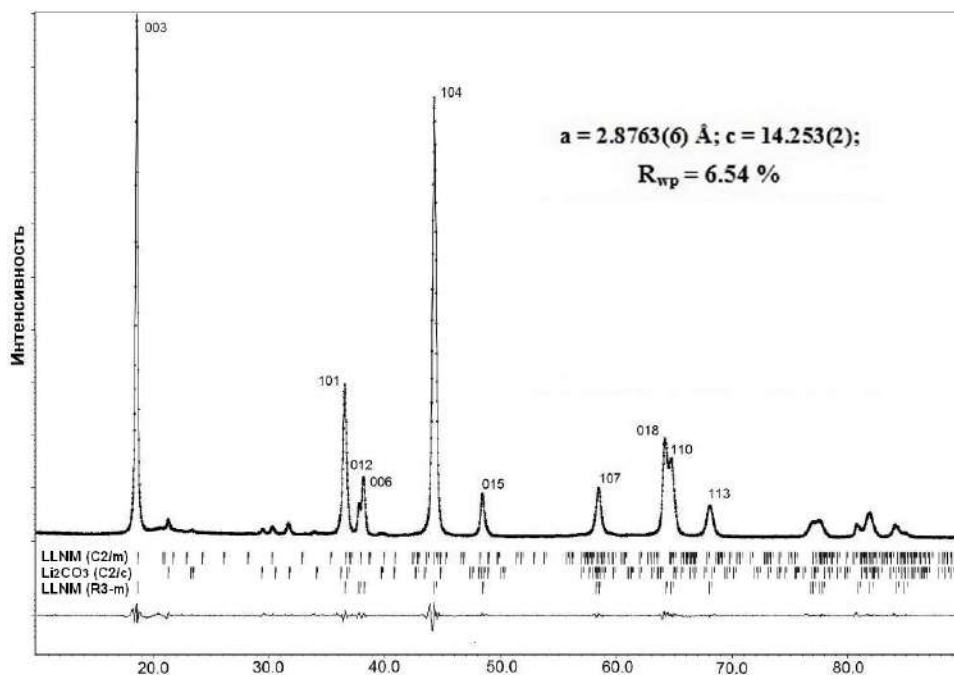


Рис. 36. Экспериментальная, рассчитанная и разностная дифрактограммы $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ (LLNM) (образец № 2). Вертикальными линиями отмечены позиции рефлексов примесей Li_2CO_3 (C2/c, 3 масс. %) и основной фазы $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ (R3m; C2/m для идентификации рефлексов 19-31°). Параметры элементарной ячейки: R3m; $a = 2.8763(6)\text{Å}$, $c = 14.253(2)\text{Å}$, $V = 102.12(3)\text{Å}^3$; $R_{wp} = 6.54\%$.

Согласно данным растровой электронной микроскопии (Рис. 37), размер кристаллитов $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$ при 900°C увеличивается от 150-200 нм у образцов серий 1 и 2 до 800 нм у серии 4. Совмещение образования фазы и роста частиц при 900°C приводит к образованию однородных больших кристаллитов. В первом и втором образце литий вводили в смесь оксидных фаз, полученную термическим разложением при 500°C смеси гидроксидов переходных металлов. Частицы ильменита, видимо, выступают в качестве ингибитора роста частиц $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$, что позволяет получать кристаллиты небольших размеров.

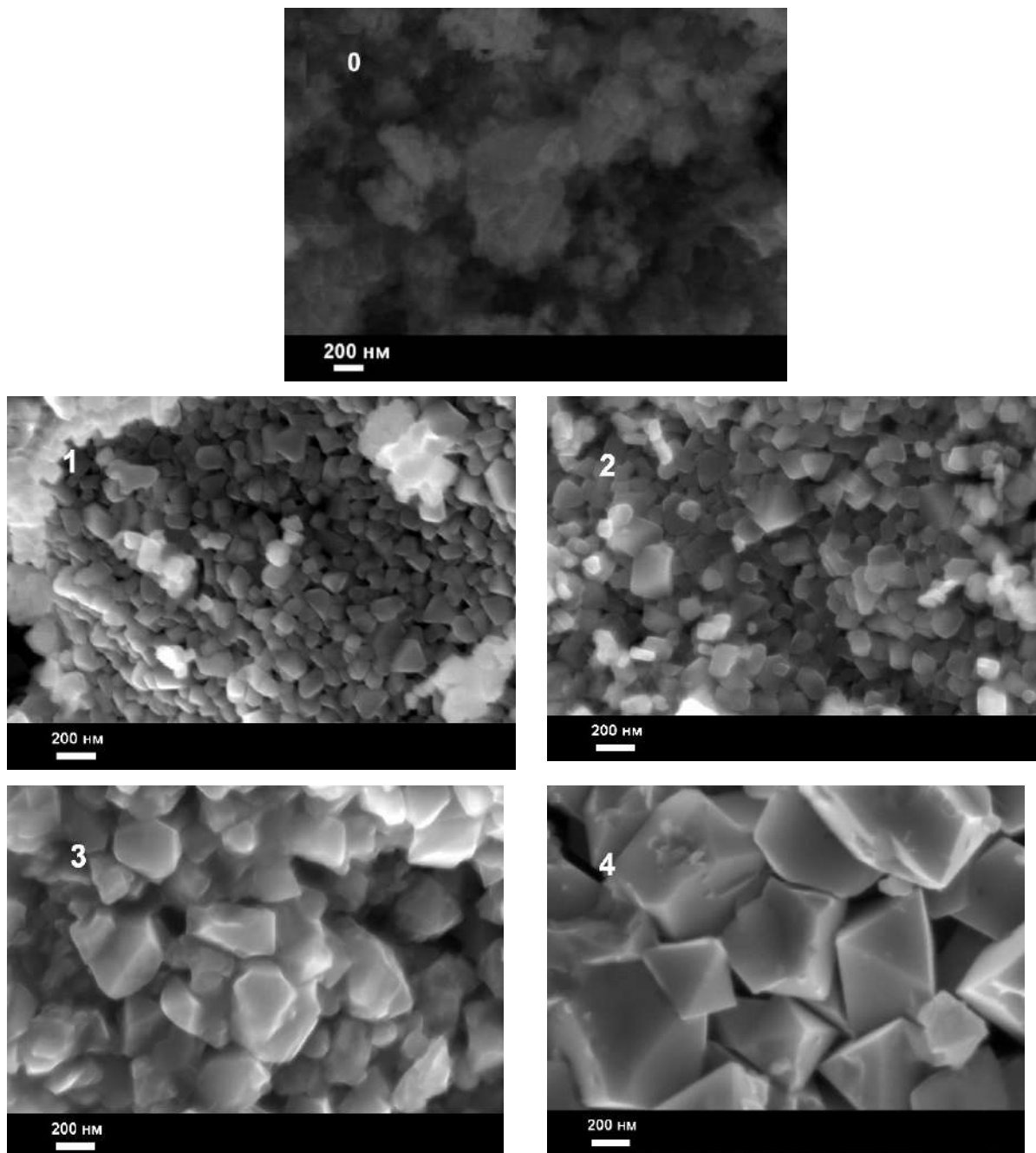


Рис. 37. Электронные микрофотографии образцов $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$: 0) полученного при изотермическом отжиге смеси $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Ni}, \text{Mn})\text{O}_x$ при 500°C ; и 900°C (серии 1, 2, 3 и 4).

Для изучения корреляций между кристаллографическими и морфологическими особенностями исследуемых материалов и их электрохимическими свойствами образцы 1-4 исследовались методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического циклирования и спектроскопии электрохимического импеданса. Циклические вольтамперограммы различных образцов приведены на рисунке 38. 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 [99].

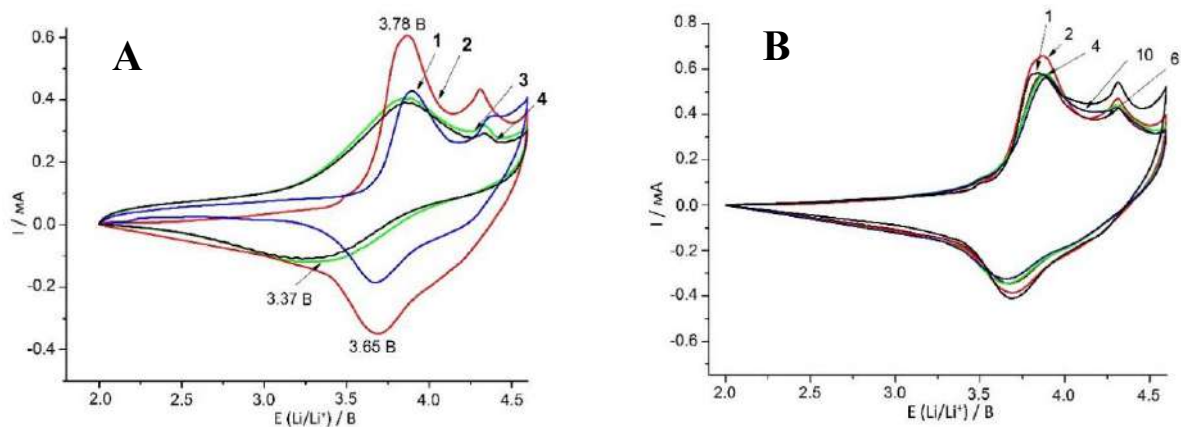


Рис. 38. Циклические вольтамперограммы материалов $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$ различных серий на втором цикле (А) и материала серии 2 на 1,2,4,6 и 10-м циклах (В).

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 $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$ (4.3-4.45 В) и электролитному эффекту ($>4.57 \text{ В}$) - окислению электролита с образованием пленки продуктов реакции на поверхности электродов, препятствующей процессам внедрения-экстракции лития. При дальнейшем циклировании (Рис. 38В) отношение интенсивностей пиков основного процесса $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{4+}$ ($\approx 3.8 \text{ В}$) и пиков, соответствующих окислению кислородной подрешетки ($\approx 4.4 \text{ В}$) уменьшается, что свидетельствует о росте вклада этих необычных процессов по мере циклирования в интегральный процесс компенсации заряда при интеркаляции/деинтеркаляции лития.

На рисунке 39 показана зависимость пикового катодного и анодного токов от корня квадратного из скорости развертки потенциала. Как можно видеть, указанная зависимость

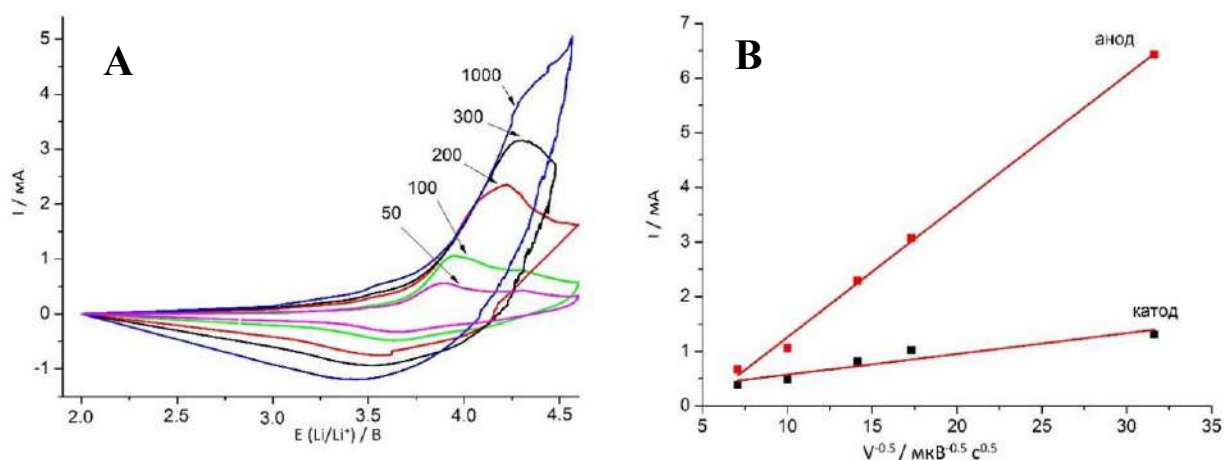


Рис. 39. Циклические вольтамперограммы $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$, полученного из 2 прекурсора при скоростях развертки потенциала 50-1000 мкВ/с (А) и зависимость пикового тока от $v^{0.5}$ (В).

является линейной, что свидетельствует о том, что процесс интеркаляции/деинтеркаляции лития происходит в условиях чисто диффузионного контроля.

Рассчитанные значения коэффициентов диффузии по уравнению Рендлса-Шевчика (гл. 3.2.2) составляют $4.55 \cdot 10^{-17}$ см²/с при потенциале заряда 3.78 В и $7.82 \cdot 10^{-17}$ см²/с при напряжении разряда в 3.65 В.

Изменение сопротивления реакции и поверхностной пассивной пленки было рассчитано в результате измерения импеданса электродов, приготовленных из образцов разных серий при различной глубине деинтеркаляции лития.

На рисунке 40 представлены годографы импеданса материалов различных серий при потенциале заряда 4.2 В. Материалы, полученные из прекурсоров 3 и 4, ввиду своей неоднородности, имеют гораздо большее сопротивление поверхностной пленки и переноса заряда по сравнению с первыми двумя образцами.

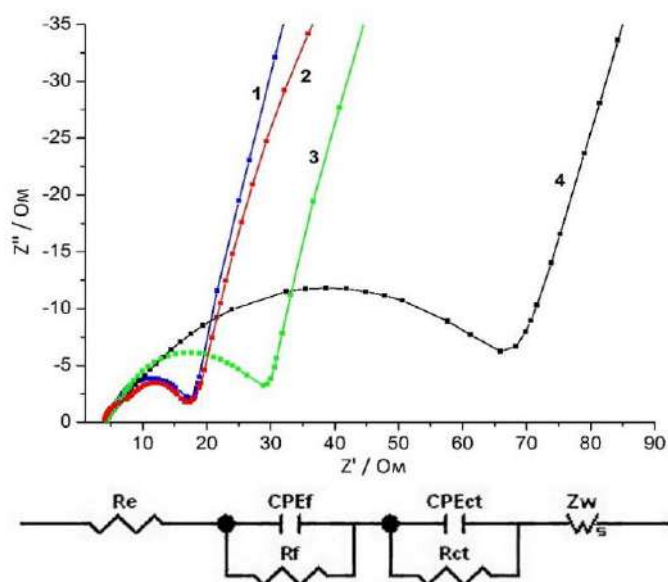


Рис. 40. Годографы спектроскопии электрохимического импеданса 1-4 прекурсоров при потенциале заряда 4.2 В.

Наименьшее значение сопротивления переноса заряда имеет образец серии 2. Динамика изменения сопротивления электрохимической реакции для этого материала при различных потенциалах представлена на рисунке 41А.

При увеличении зарядного потенциала происходит практически монотонное уменьшение данного параметра вплоть до потенциала 4.3 В. При уменьшении содержания ионов Li^+ происходит рост электронной проводимости материала. Начиная с 4.4 В, наблюдается рост сопротивления переноса заряда, отчетливо видимый на рисунке 41В и связанный, по-видимому, с увеличением толщины поверхностной пленки на электроде.

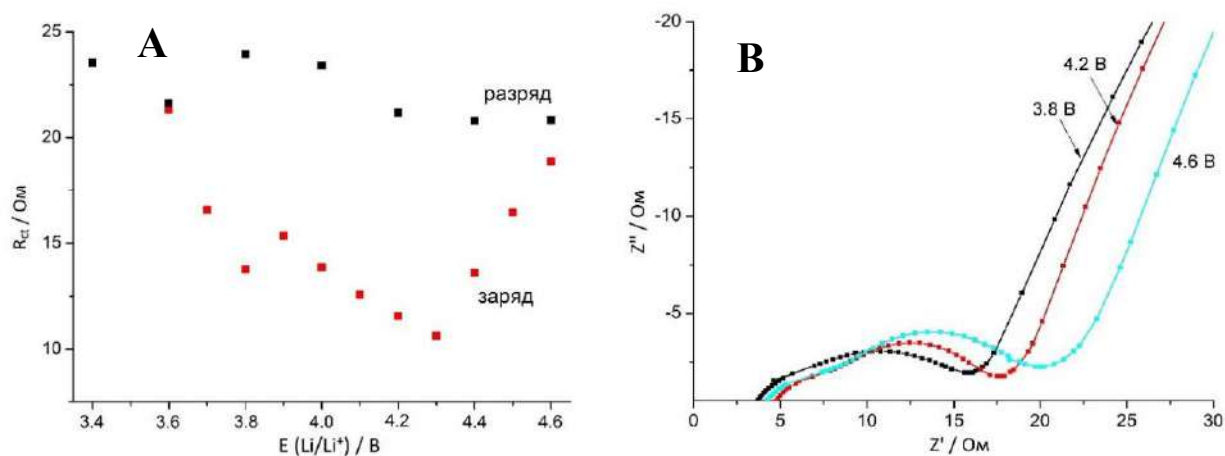


Рис. 41. Значения сопротивления электрохимической реакции материалов, полученных из 2 прекурсора при различных потенциалах (А) и вид годографов импеданса при потенциалах заряда 3.8, 4.2 и 4.6 В (В).

Годограф импеданса при потенциале 4.6 В отличается от других, представленных на рисунке. Заметно появление дополнительной полуокружности в высокочастотной области, которая соответствует повышению сопротивления пассивной пленки. Похожие зависимости изменения сопротивления электрохимической реакции наблюдались в работе [237]. Сопротивления переноса заряда при потенциалах разряда 3.6 В и заряда 3.8 В, выпадающие из монотонно изменяющегося ряда значений, соответствуют пикам на кривых циклической вольтамперометрии (Рис. 39А,В). Это свидетельствует о меньших значениях сопротивления электрохимической реакции при потенциалах, соответствующих наибольшей деинтеркаляции/интеркаляции лития в структуру.

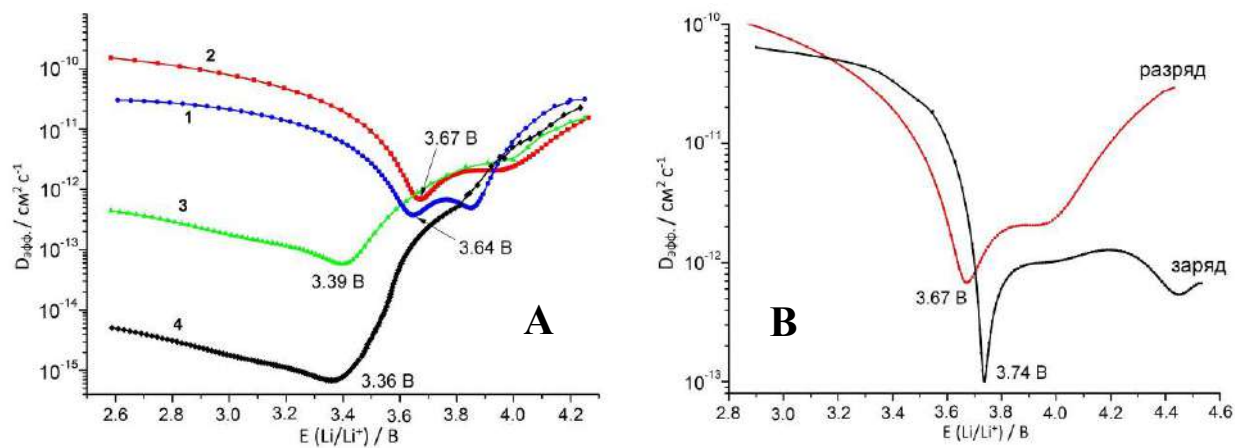


Рис. 42. Коэффициенты диффузии материалов на основе $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$: А) образцы № 1-4 при разряде; В) образец №2 при заряде и разряде.

Самым интересным параметром импеданс-спектров катодных материалов являются элементы Варбурга, позволяющие рассчитать коэффициенты диффузии. Параметр Варбурга находили при помощи измерения угла наклона кривой зависимости действительной части импеданса региона Варбурга от $\omega^{-0.5}$ ($\omega = 2\pi\nu$). В данной работе рассчитанные величины эффективных коэффициентов диффузии находятся в пределах от

10^{-10} до 10^{-14} $\text{см}^2/\text{с}$ (Рис. 42А). Наименьшие значения наблюдаются при потенциалах 3.67 и 3.73 В, соответствующих наибольшей интенсивности интеркаляции и деинтеркаляции лития в кристаллическую решетку активной фазы. Дополнительные пики при потенциалах заряда и разряда 4.45В и 4.05 В (Рис. 42В) говорят о сложном двухстадийном механизме интеркаляции лития, сопровождающейся активацией кислородной подрешетки (гл. 2.5.8).

Электрохимическая емкость образцов $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$ второй серии, вычисленная из кривых циклической вольтамперометрии, составляет 170 $\text{мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$ (Рис. 43А). Это подтверждается данными гальваностатического циклирования (Рис. 43А,В).

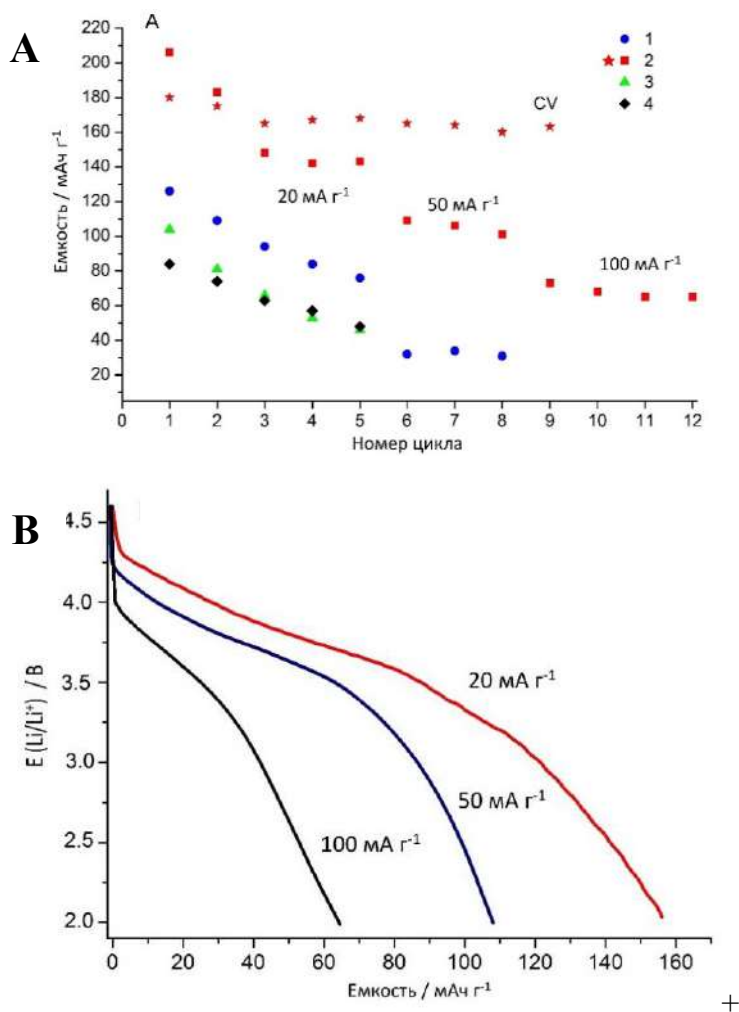


Рис. 43. Значения электрохимической емкости различных прекурсоров $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$ при разных токах разряда (А) и разрядные кривые образца серии №2 (В).

Образцы остальных серий характеризуются более низкими значениями электрохимической емкости, которая резко убывает при циклировании. При увеличении плотности тока до 100 $\text{мА}/\text{г}$ происходит уменьшение электрохимической емкости, сопровождающееся уширением рефлексов (018) и (110) и, как следствие, уменьшением их расщепления (Рис. 44). Этот эффект обычно связывается с увеличением содержания ионов

Ni^{2+} в литиевой подрешетке, которое затрудняет диффузию ионов Li^+ и, следовательно, их обратимую интеркаляцию при циклировании.

Табл. 7. Электрохимические свойства $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$ и их сравнения с литературными данными

Образец	Емкость, мАч/г	Диапазон потенциалов, В	Скорость тока
№2 ($\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$)	170 158	2.0 – 4.6	10 мА/г (C/20) 20 мА/г (C/10)
Dahn [93] $\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$	200	2.5-4.6	C/20
Sun [238] $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	195 160	2.7–4.3	C/10
Aurbach [103] $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	160 130	2.5-4.5	C/15 C/5

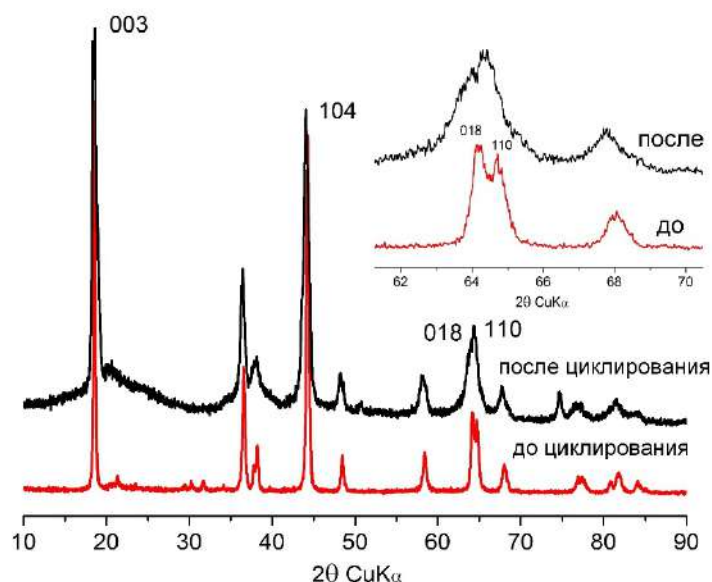


Рис. 44. Дифрактограммы 2 образца $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ до и после циклирования на высоких скоростях разряда.

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 $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$ может протекать по двум различным путям. При наличии стадии при 500°C формируются «неупорядоченные» фазы NiMnO_3 и NiMn_2O_4 (Рис. 34А). В случае отсутствия промежуточной стадии изотермического отжига сублимационных гидроксидов при 500°C синтез $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$, по-видимому, протекает без образования промежуточных кристаллических продуктов, затрудняющих кристаллографическое упорядочение, однако сопровождается одновременным образованием шпинели LiMn_2O_4 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) и интенсивным ростом зерна.

Совокупность этих обстоятельств делает нецелесообразным использование режимов 3 и 4 (Рис. 32) при синтезе катодных материалов на основе $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$.

При этом остается нерешенной часть проблем, характерных для всех исследуемых образцов $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$ и связанных с их низкой электронной проводимостью. Еще одной из причин, приводящих к падению электрохимической емкости этих материалов при увеличении плотности тока, по-видимому, является их высокая каталитическая активность по отношению к электролиту при высоких потенциалах. Наиболее очевидным методом решения этих проблем является модификация катодного материала при помощи покрытий, сочетающих барьерные свойства и высокую электронную и ионную проводимость.

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

Одним из способов повышения электронной проводимости материалов на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ является покрытие частиц данной фазы аморфным углеродом. Ввиду того, что большая часть существующих в данный момент методик основывается на карбонизации углеродных прекурсоров на воздухе при температурах выше 500°C , контролировать количество и свойства образовавшегося углеродного покрытия (в частности, соотношение sp^2/sp^3 – форм) становится проблематично ввиду полного окисления значительной части углерода до углекислого газа и воды. Для проведения процесса карбонизации углеродных прекурсоров на поверхности $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ в более управляемом режиме используется замена окислительной атмосферы пиролиза на инертную. К сожалению, в этом случае возможно частичное восстановление переходных металлов в $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ продуктами окисления углеродных прекурсоров, в частности, CO. Несмотря на активное практическое использование пиролитических покрытий, химическая устойчивость $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ по отношению к различным формам углерода в данный момент изучена недостаточно. В связи с этим одной из задач представленной работы являлся систематический поиск оптимальных углеродных прекурсоров, не восстанавливающих $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ при их термическом разложении в атмосфере аргона, но позволяющих формировать пленку твердых продуктов пиролиза на поверхности оксидной фазы.

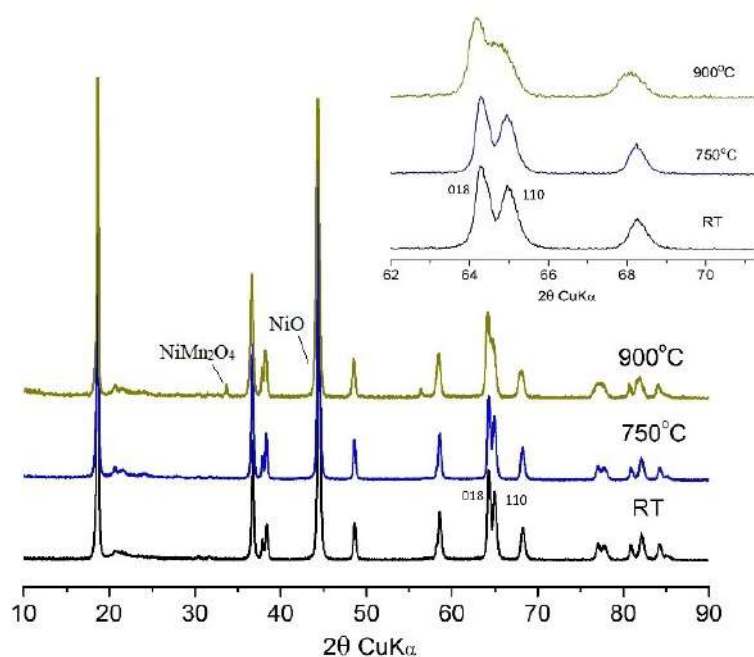


Рис. 45. Дифрактограммы образцов $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ при комнатной температуре (RT) и после изотермических отжигов в атмосфере аргона при 750 и 900°C в течение 15 мин.

По данным рентгенофазового анализа (Рис. 45), при отсутствии углерода и его прекурсоров $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$ в среде аргона демонстрирует стабильность кристаллической структуры при температурах до 750°C . При увеличении температуры до 900°C наблюдается появление пиков примесных фаз NiO , NiMn_2O_4 и уширение рефлексов (018) и (110) с уменьшением их расщепления (Рис. 45, вставка), что обычно свидетельствует об увеличении катионного разупорядочения в структуре исходной фазы.

Некоторым авторам удавалось создать углеродное покрытие на поверхности $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ при $T = 600\text{--}650^\circ\text{C}$ на воздухе [211,239]. Результаты проведенных нами экспериментов показывают (Рис. 46), что в аргоне при температурах выше 650°C начинается интенсивное химическое взаимодействие $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$ со всеми исследуемыми формами углерода, которое приводит к образованию примесных фаз. Проведение аналогичных экспериментов на воздухе осложняется интенсивным окислением многих форм углерода при этих температурах.

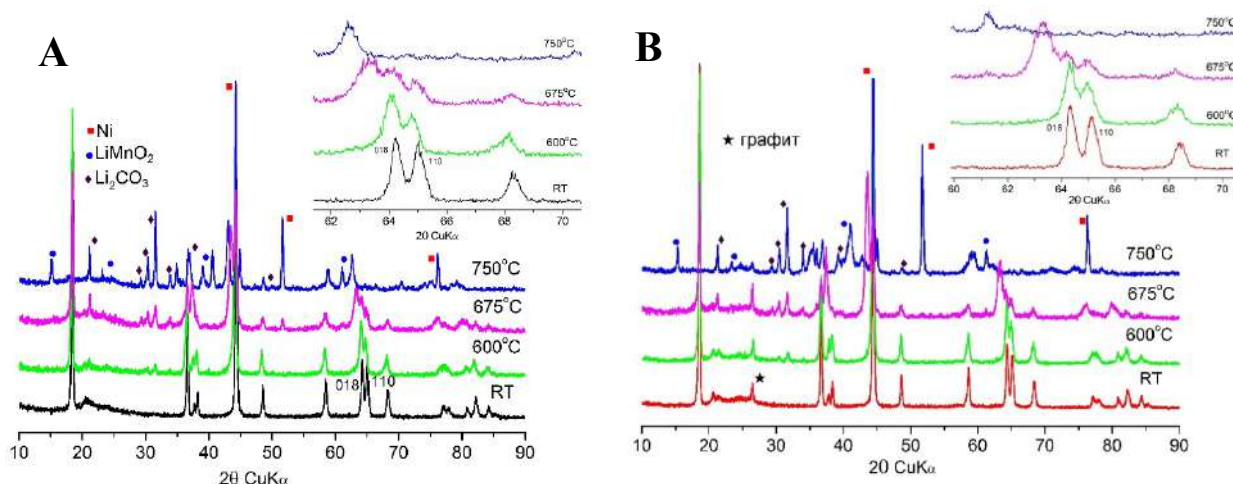


Рис. 46. Дифрактограммы образцов смесей $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ с аморфным углеродом (OMCARB) (А) и техническим графитом (В) после изотермических отжигов при различных температурах в атмосфере аргона в течение 15 минут.

Более детальное исследование дифрактограмм показывает, что первые следы взаимодействия можно обнаружить и при более низких температурах. В частности, на дифрактограммах, полученных после отжига смесей различных видов углерода с $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$ при 600°C , наблюдается уменьшение расщепления пар рефлексов (018) и (110). Ввиду того, что данное явление не наблюдалось в отсутствие углерода (Рис. 46), можно предположить, что катионное разупорядочение является первым этапом деградации $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$ при ее взаимодействии с углеродом.

Посредством термического анализа можно обнаружить еще более ранние следы взаимодействия $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$ с углеродом (Рис. 47). Термогравиметрические кривые смесей $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$ с углеродом или графитом в аргоне, в отличие от отдельных

компонентов, демонстрируют потерю массы уже при температурах выше 400°C. Наиболее очевидной причиной данного эффекта может быть реакция углерода с $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$ с образованием CO и CO_2 .

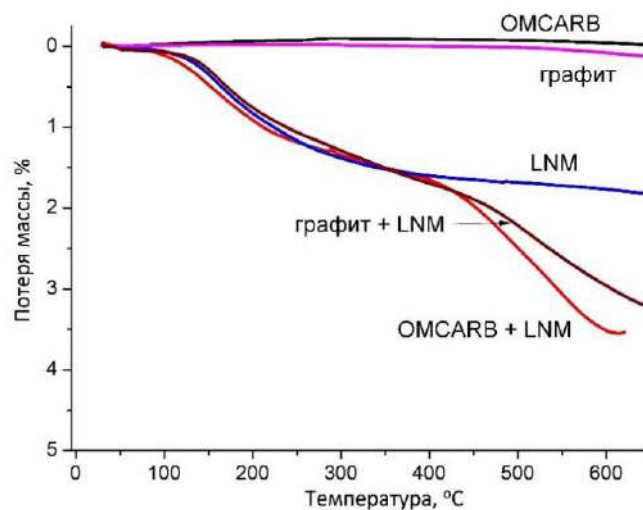


Рис. 47. Термогравиметрические кривые в аргоне образцов $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ (LNM), графита, аморфного углерода (OMCARB) и их смесей.

Дальнейшие исследования показали, что органические прекурсоры углерода могут обладать еще более высокой реакционной способностью по отношению к $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$.

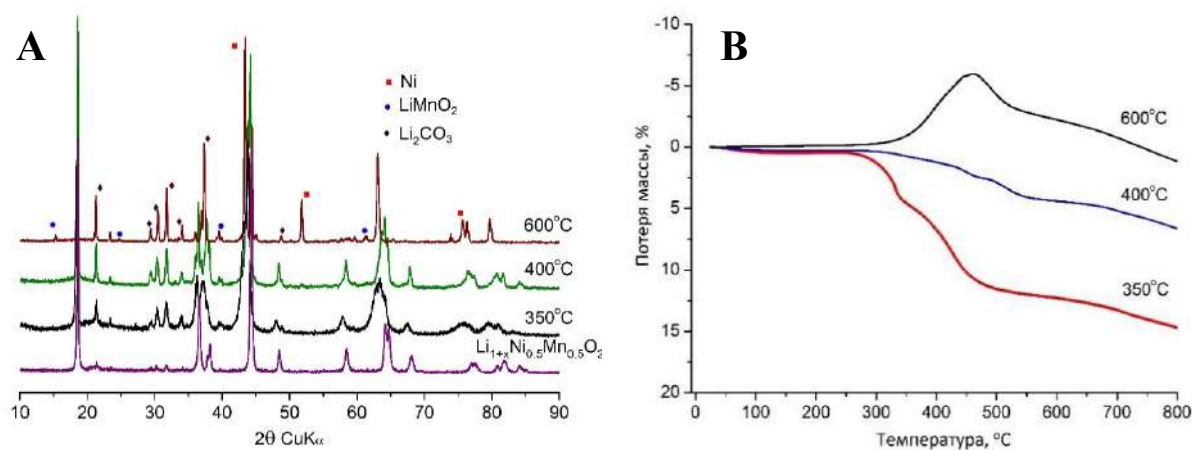
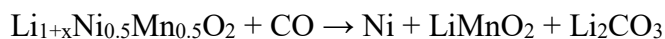


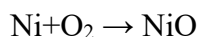
Рис. 48. Дифрактограммы (А) и термогравиметрические кривые на воздухе (В) смесей $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$ и полиэтиленгликоля после их изотермических отжигов в аргоне при различных температурах.

В соответствии с предыдущими наблюдениями, изотермический отжиг смеси, содержащей $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$ и 30 масс. % полиэтиленгликоля (ПЭГ), проводили при температуре 350°C. Однако, по данным РФА, продукты изотермического отжига уже при этой температуре содержали примеси карбоната лития (Рис. 48А). При увеличении температуры отжига до 600°C наблюдается полная деградация $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$ 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 $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$, по-видимому, можно представить в следующем виде:



Данные рентгенофазового анализа коррелируют с результатами термического анализа. Твердые продукты взаимодействия $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$ с полиэтиленгликолем при 600°C в атмосфере аргона при последующем нагревании на воздухе интенсивно увеличивают свою массу в диапазоне температур 400-550°C (Рис. 48В). Данный факт может объясняться окислением металлического никеля, содержащегося в продуктах взаимодействия



Отсутствие набора массы в данном диапазоне температур в других образцах, по-видимому, объясняется отсутствием в них металлического никеля. Смесь, полученная в результате изотермического отжига в аргоне при 400°C, содержит значительно меньшее количество углерода и органических остатков по сравнению с продуктами взаимодействия при 350°C.

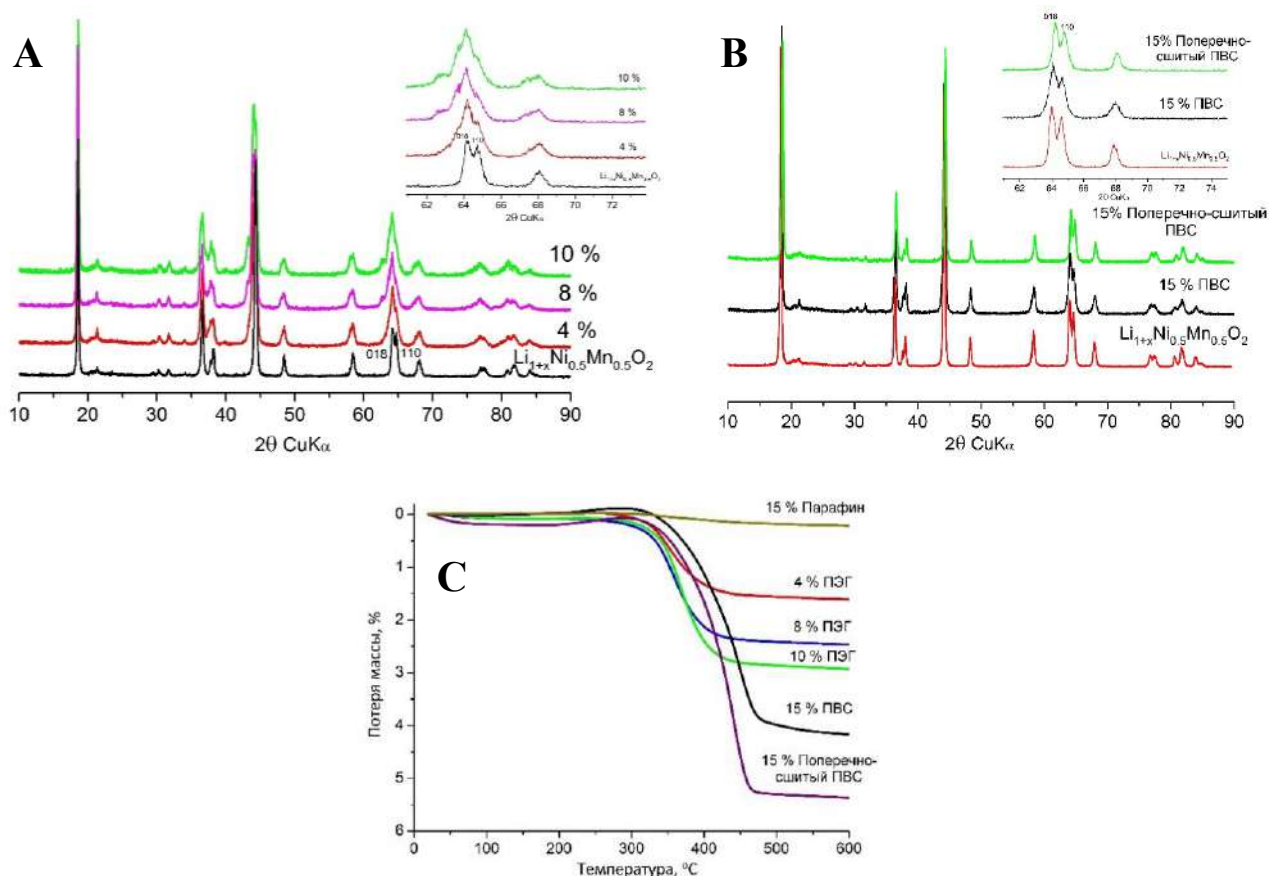


Рис. 49. Дифрактограммы $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$ и смесей с различными количествами ПЭГ (А) и с линейным и поперечно-сшитым поливиниловым спиртом (ПВС) после их термической обработки в атмосфере аргона при 350°C (В); термогравиметрические кривые соответствующих смесей на воздухе (С).

Другим важным параметром, влияющим на интенсивность деградации $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$, является количество полиэтиленгликоля в реакционной смеси. При увеличении содержания ПЭГ интенсивность взаимодействия возрастает, на что указывает уменьшение расщепления пары рефлексов (018) и (110) (Рис. 49А). 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 $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$ 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. 49С).

Высокая восстановительная активность промежуточных продуктов пиролиза указывает на то, что для снижения интенсивности их взаимодействия с $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ в ходе пиролиза было бы целесообразно использовать прекурсоры, содержащие меньшее количество кислорода. Альтернативным источником углерода, не содержащим атомов кислорода, мог бы являться парафин. Однако данные термического анализа (Рис. 49С) свидетельствуют о том, что количество углеродных остатков после пиролиза смеси парафина и $\text{Li}[\text{Li}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Ni}_x]\text{O}_2$ оказывается неприемлемо низким и составляет не более 0.2%. Причиной этого, по-видимому, является интенсивное испарение парафина при температурах ниже 350°C.

Таким образом, для эффективного синтеза композитов $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ с углеродом органический прекурсор, по-видимому, должен отвечать следующим требованиям:

1. Отсутствие или малое содержание атомов кислорода в своем составе.
2. Температура кипения не ниже 350°C.

4.3. Композиты «Li[Li,Ni,Mn,Co]O₂ – углерод»

Соответствие требованиям к углеродным прекурсорам, указанным в предыдущей главе, не является гарантией улучшения электрохимических параметров композитных материалов. Другими факторами, влияющими на их электрохимические свойства, являются состав получаемого пироуглеродного покрытия (sp^2/sp^3 , степень кластеризации и др.), его толщина и морфология. При этом подразумевалось, что состав получаемого покрытия в большей степени зависит от вида и состава углеродного прекурсора, в то время как его толщина и морфология - от условий синтеза. 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 высокой долей содержания двойных связей.

4.3.1. Композиты «Li[Li_{1-2x}Mn_xNi_x]O₂ – углерод», синтезированные с использованием поливинилового спирта в качестве источника углерода

Химический состав и микроморфология композитов

Одним из органических прекурсоров, который в определенной степени удовлетворяет требованиям, сформулированным в предыдущем разделе, является поливиниловый спирт $-(CH_2-CH(OH))_n$. В его состав входит гидроксильная группа, которая легко удаляется в диапазоне 240-310°C с образованием кратной связи (Рис. 50А):

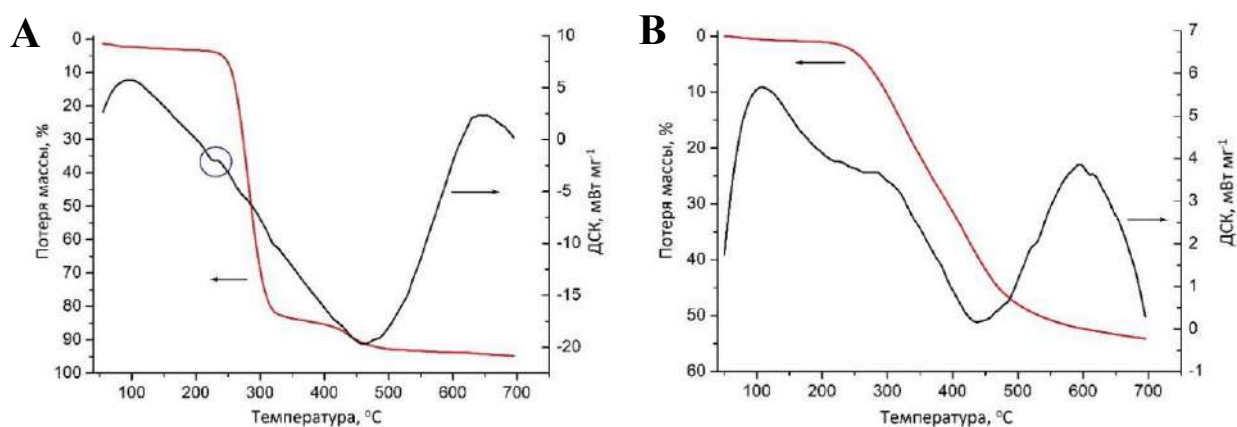
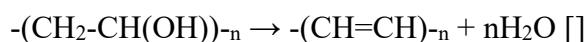
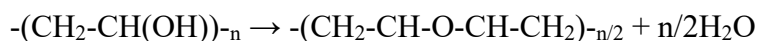


Рис. 50. Термогравиметрические и ДСК- кривые линейного (А) и поперечно-сшитого (В) поливинилового спирта в аргоне.

Для уменьшения содержания кислорода в составе линейного поливинилового спирта его подвергали предварительной межмолекулярной дегидратации с получением поперечно-сшитого поливинилового спирта согласно методике, описанной в Экспериментальной части.



Термический анализ продукта предварительной термообработки поливинилового спирта (Рис. 50В), показывает, что, в отличие от своего прекурсора - линейного ПВС (Рис. 50А), - пиролиз такого продукта протекает существенно медленнее и в более широком интервале температур (240-600°C). Кроме этого, по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), пиролиз линейного ПВС, в отличие от пиролиза поперечно-сшитого, сопровождается плавлением при температуре 230°C (Рис. 50А).

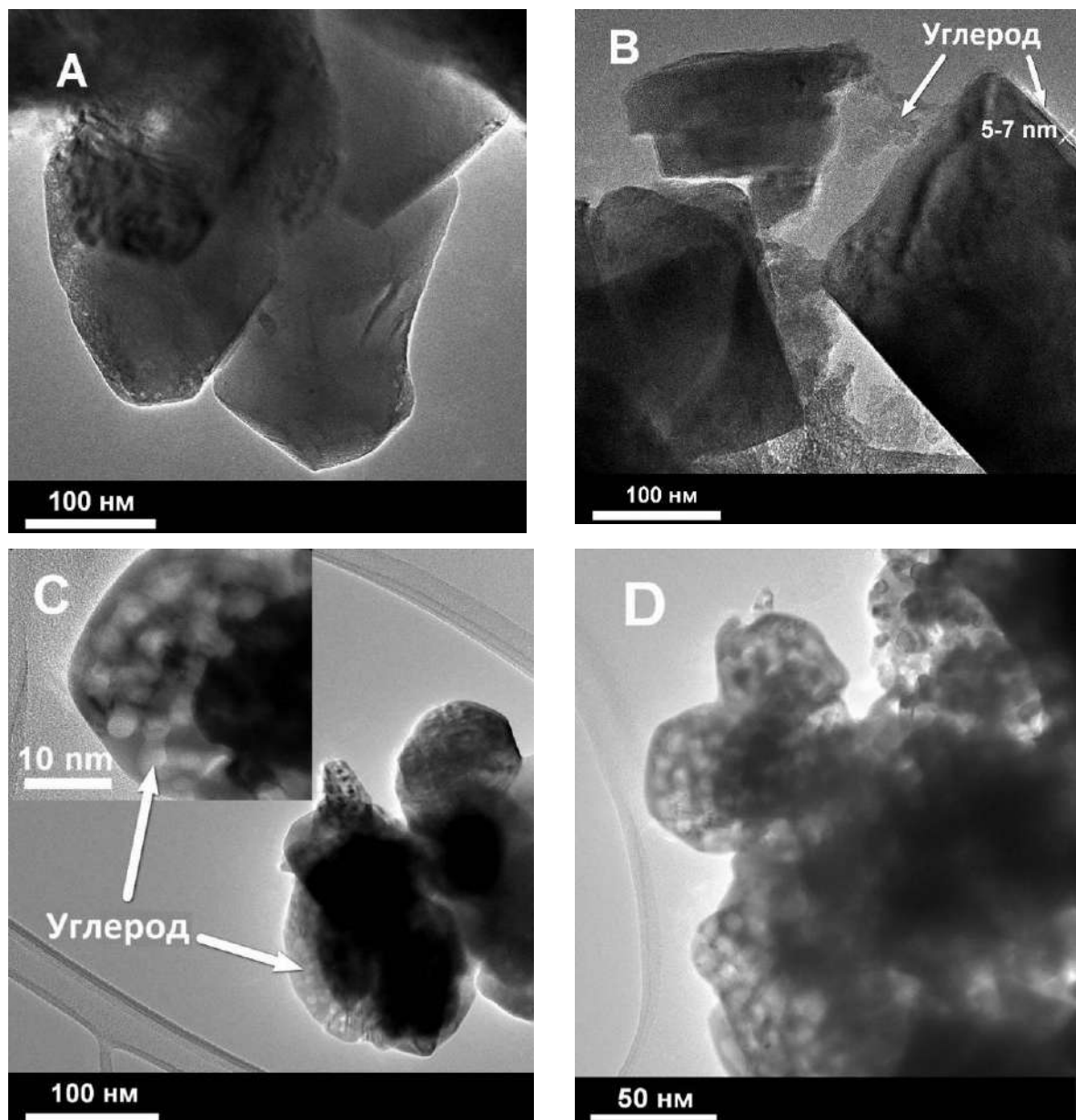


Рис. 51. ПЭМ-микрофотографии: А) чистого $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$; В) композита $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ с углеродом (прекурсор линейный ПВС); С) композита $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ с углеродом (прекурсор поперечно-сшитый ПВС); D) пленки углерода, полученной изотермическим отжигом поперечно-сшитого ПВС при 350°C (15 мин) в атмосфере аргона.

Рентгенофазовый анализ композитов лучшего образца серии №2 (гл. 4.1.1-4.1.2) $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ с продуктами пиролиза линейного и поперечно-сшитого ПВС (Рис. 49В) 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 51 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. 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. Данное различие в морфологии углеродных остатков связано с отсутствием стадии плавления поперечно-сшитого ПВС при его пиролизе в присутствии оксидной фазы, который происходит с образованием пористых остатков, случайным образом распределенных в объеме композита. В случае линейного ПВС пиролизу предшествует стадия плавления, благодаря которой расплав ПВС равномерно распределяется по поверхности частиц $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$, образуя пленку продуктов в ходе последующих процессов.

Для выявления особенностей морфологии углеродных пленок оксидная составляющая пиролитических композитов была растворена в соляной кислоте с последующим промыванием и высушиванием. По данным растровой электронной микроскопии, морфология углеродных пленок на микроуровне в обоих случаях не имеет существенных отличий. Она представляет собой ясно-видимые мостики между растворенными частицами $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ (Рис. 52).

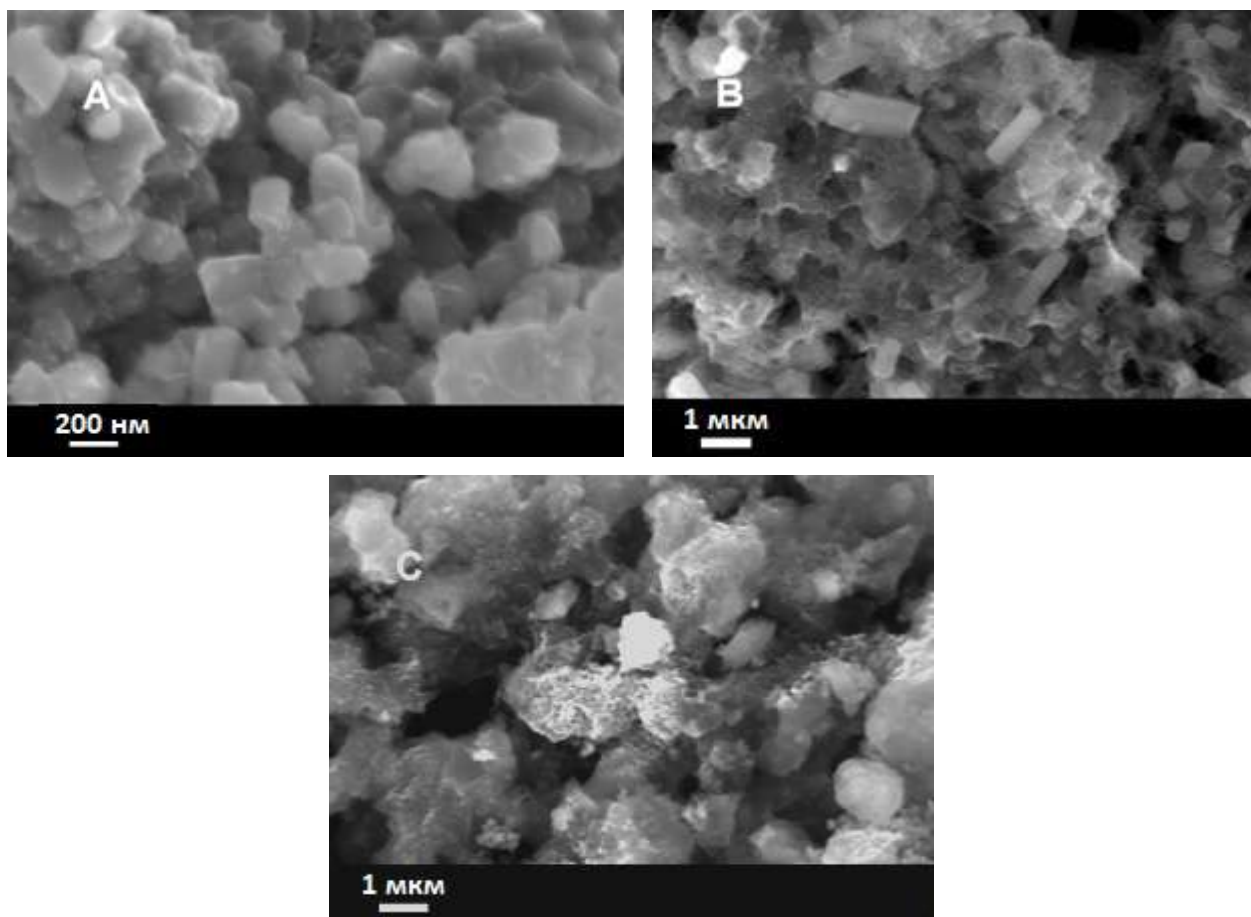


Рис. 52. Растровые электронные микрофотографии $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ (A) и углеродных остатков, полученных после растворения композитов с поперечно-сшитым (B) и линейным ПВС (C) в соляной кислоте.

По данным рамановской спектроскопии, в композитах на основе $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$, полученных пиролизом линейного и поперечно-сшитого ПВС, имеются фрагменты аморфного углерода, о чем свидетельствуют пики при 1350 и 1590 см^{-1} (Рис. 53). Наличие интенсивной G – моды при 1590 см^{-1} характеризует наличие углеродных остатков в sp^2 -форме в каждом из композитов [240,241]. Высокое содержание углерода в sp^2 -гибридном состоянии способствует улучшению электрического контакта между отдельными частицами оксидной фазы и, следовательно, увеличению электронной проводимости катодного материала, которая, в свою очередь, способствует увеличению электрохимической емкости при высоких токах разряда.

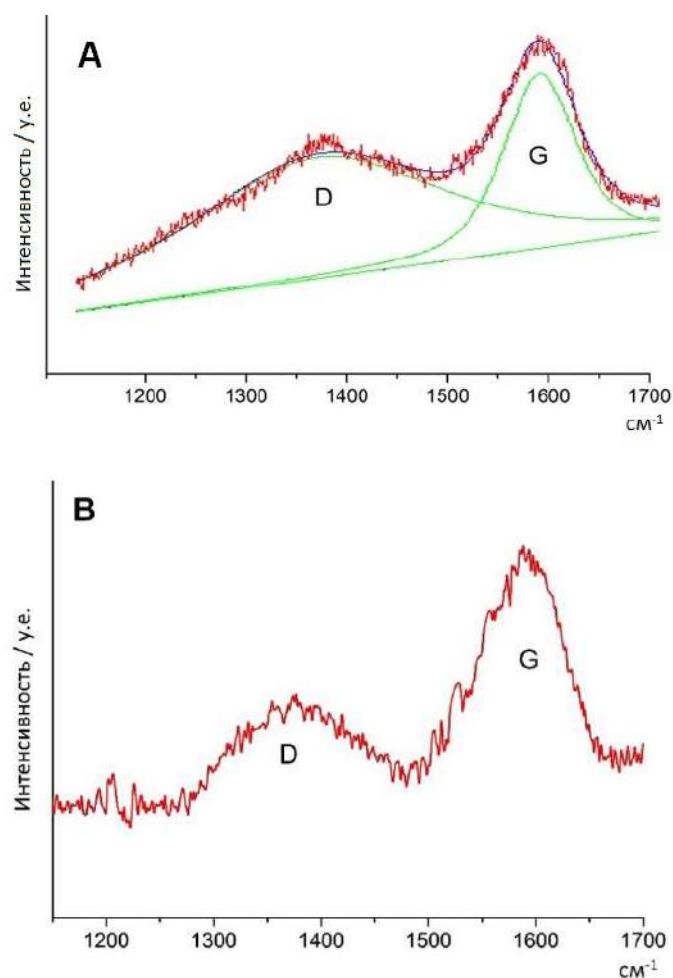


Рис. 53. Рамановские спектры, полученные после изотермического отжига смеси $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ с 15 масс. % поперечно-сшитого (A) и 15 масс. % линейного ПВС (B).

На рисунке 54 и в таблице 8 представлены основные характеристики C1s-спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии образцов $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$, синтезированных с линейным и поперечно-сшитым ПВС.

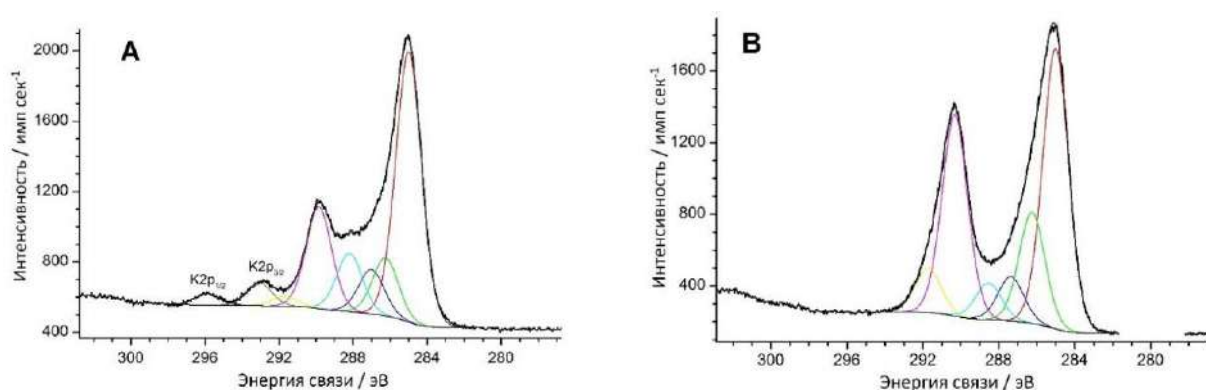
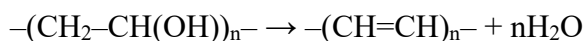


Рис. 54. Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в области пика C1s углеродных композитов на основе $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$, полученных при изотермическом отжиге с линейным (A) и поперечно-сшитым ПВС (B) при 350°C.

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



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

Табл. 8. Доли различных компонент C1s в спектрах композитов, полученных пиролизом смесей $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ (LNM) 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⁻	-
LNM + линейный ПВС	50.7	9.7	8.2	7.8	19.8	3.8
LNM + поперечно-сшитый ПВС	35.9	15.5	9.2	5.1	28.1	6.2

Электрохимические свойства композитов

Влияние углеродного покрытия на кинетику процессов интеркаляции-деинтеркаляции лития в $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ исследовалось при помощи циклической вольтамперометрии (Рис. 55). После термолиза при 350°C линейного/поперечно-сшитого ПВС в присутствии $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ разрядные пики стали значительно уже по сравнению с соответствующими пиками чистой фазы. В случае композитов $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ с углеродом интеркаляция ионов лития в $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ происходит в сравнительно узком диапазоне потенциалов с пиком при 3.64 В, в то время как внедрение ионов Li^+ в чистый $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ происходит во всем диапазоне потенциалов. Это свидетельствует о том, что углеродное покрытие способствует уменьшению поляризации электрода при интеркаляции лития [211,239]. Сопоставление кривых ЦВА на 1-м и на 15-м цикле после предварительного циклирования при токах разряда 20-100 мА/г позволяет оценить динамику изменения поляризации при циклировании (Рис. 55А,В). В случае исходного $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ в ходе циклирования происходит не только дальнейшее расширение области потенциалов внедрения ионов лития в процессе разряда, но и смещение в сторону больших потенциалов пиковых значений скорости извлечения ионов лития из $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ в катодной области (с 3.78 В на 1-м цикле до 3.85 В на 15-м цикле). Данные изменения свидетельствуют об уменьшении обратимости процессов интеркаляции-деинтеркаляции лития в структуру $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$.

Пик при 4.35-4.4 В на кривых ЦВА чистого $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ и его композита с углеродом, полученным из поперечно-сшитого ПВС, по-видимому, соответствует

процессам активации в кислородной подрешетке. Отсутствие разрядных пиков в данном диапазоне на кривых ЦВА в ходе циклирования указывает на частичную или полную необратимость процессов окисления O^{2-} [131]. Рост значений тока при потенциалах более 4.5 В, по всей видимости, свидетельствует о частичном окислении электролита при циклировании.

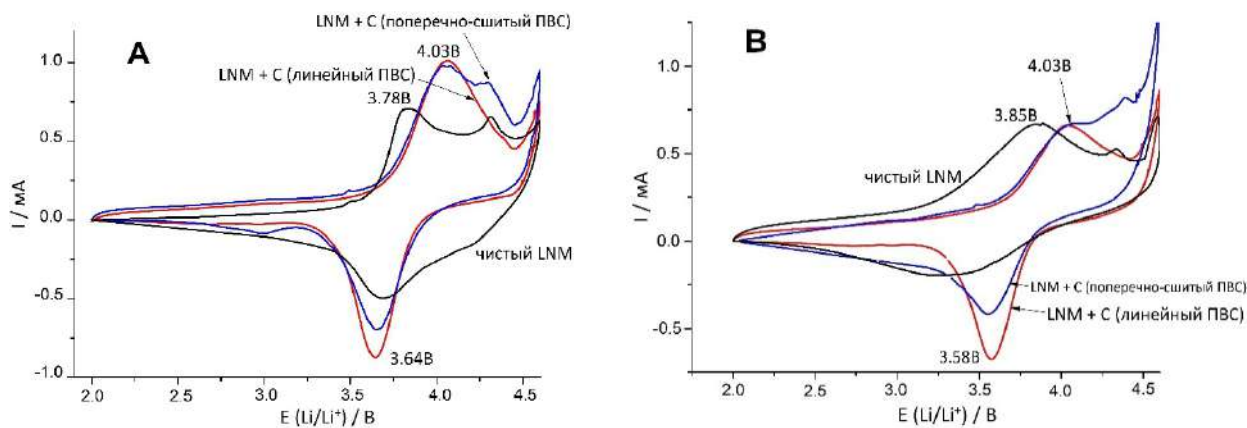


Рис. 55. Циклические вольтамперограммы композитов на 1 цикле (А) и после циклирования при токах разряда 20-100 мА/г (15 цикл) (В). Скорость развертки потенциала 50 мкВ/с.

Анализируя влияние источника углерода, можно заметить, что кинетические характеристики композита, полученного термолизом линейного ПВС в присутствии $Li[Li_{0.14}Ni_{0.43}Mn_{0.43}]O_2$, заметно лучше по сравнению с композитом, полученным термолизом поперечно-сшитого ПВС. Это отражается, в частности, в меньшей протяженности области потенциалов внедрения лития в $Li[Li_{0.14}Ni_{0.43}Mn_{0.43}]O_2$ 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. 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.

Более детальное исследование процессов, происходящих в композитах $Li[Li_{0.14}Ni_{0.43}Mn_{0.43}]O_2$ с углеродом при интеркаляции-деинтеркаляции лития, проводилось при помощи спектроскопии электрохимического импеданса (Рис. 56А-Д). Для описания полученных данных использовалась электрохимическая схема (Рис. 56Е), состоящая из следующих элементов: сопротивления электролита (R_e), возникающего при движении ионов Li^+ ; сопротивления пленки пассивного слоя на поверхности частицы (R_f) и соответствующей емкости CPE_f ; сопротивления переноса заряда R_{ct} и импеданса интеркаляции ионов лития в объем активного вещества (импеданс Варбурга, Z_w) [242].

Результаты спектроскопии электрохимического импеданса показывают, что сопротивления переноса заряда исходного $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ и композитов $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ с углеродом на первых циклах практически одинаковы (Рис. 56А, С); наличие углеродной сетки на величине R_{ct} в этом случае не сказывается. Существенное увеличение сопротивления переноса заряда в контрольном образце $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ относительно его композитов с углеродом становится значимым после циклирования при токах 20-100 мА/г (Рис. 56В, D). Это позволяет предположить, что углерод не только увеличивает электронную проводимость $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$, но и служит барьером, препятствующим взаимодействию электролита с частицами $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$.

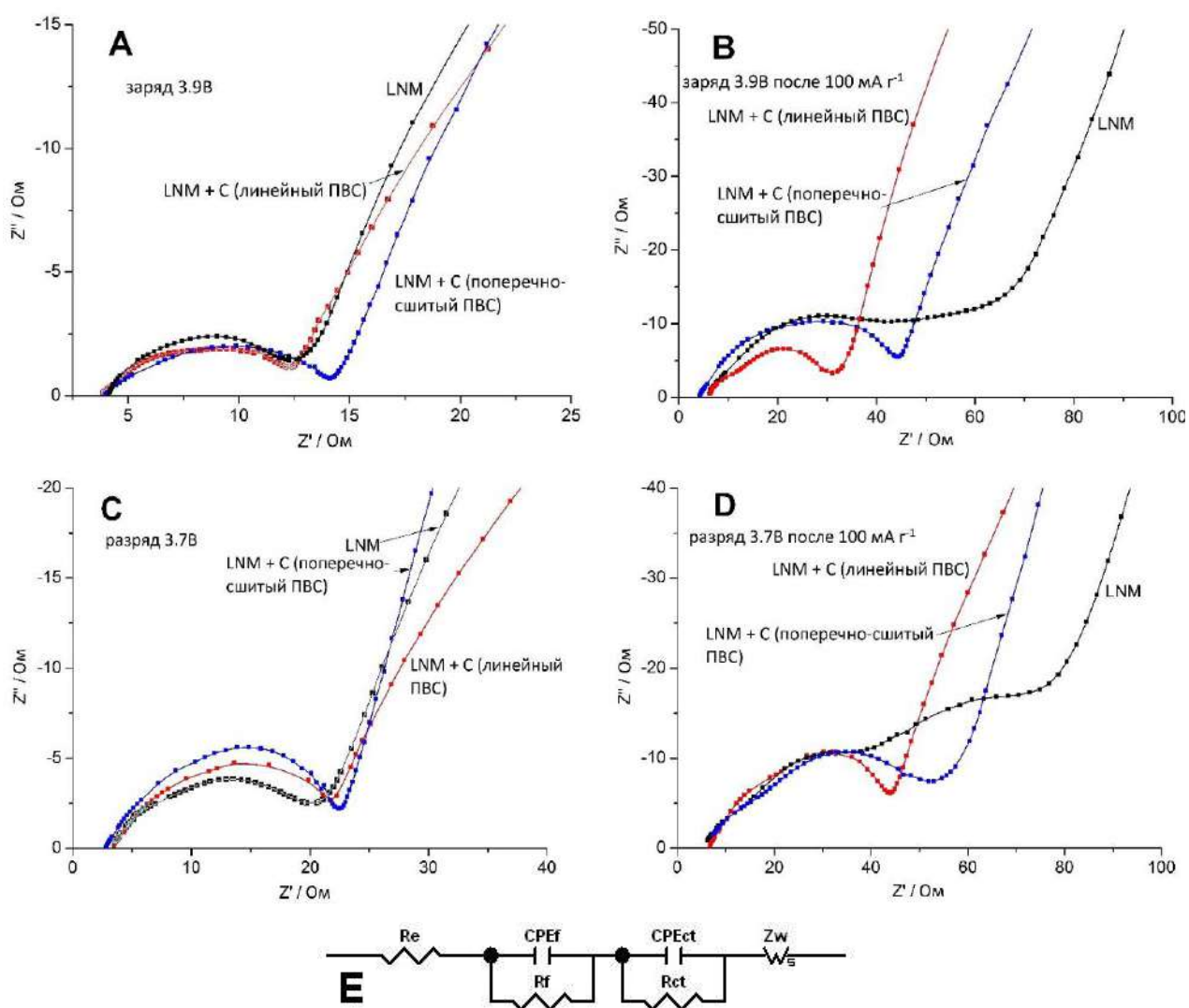


Рис. 56. Годографы импеданса чистого $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ и его композитов с углеродом: А) на 1-м цикле при потенциале заряда 3.9В; В) после циклирования при токах разряда 20-100 мА г^{-1} (15 цикл); С) на 1 цикле при потенциале разряда 3.7В; D) после циклирования при токах разряда 20-100 мА г^{-1} (15 цикл). Е) электрохимическая схема, используемая для описания полученных годографов.

Для оценки влияния углеродного покрытия на кинетику процессов переноса ионов лития рассчитывался интегральный коэффициент диффузии лития $D_{\text{эфф}}$ для исходного $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ и его композитов с углеродом. Коэффициент диффузии определялся из данных спектроскопии электрохимического импеданса (см. разд. 3.2.2).

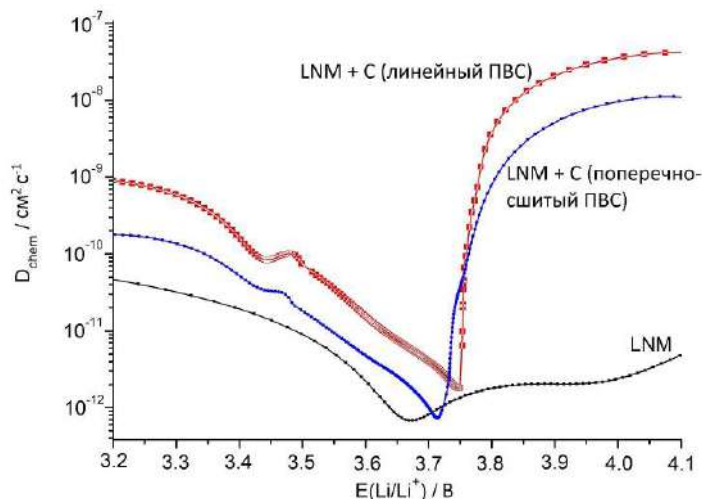


Рис. 57. Коэффициенты диффузии при разряде чистого $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ и композитов, полученных термолизом $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ с линейным и поперечно-сшитым ПВС.

Коэффициенты диффузии исходного $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ (Рис. 57) находятся в интервале $10^{-13} - 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ с минимумом $6.8 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ при потенциале 3.67 В. Кривые изменения коэффициентов диффузии оксидно-углеродных композитов при разряде существенно отличаются от аналогичных кривых для $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$. Композиты $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ с углеродом имеют более высокие значения коэффициентов диффузии практически во всем диапазоне потенциалов. При потенциалах более 3.75 В значения коэффициентов диффузии углеродных композитов превосходят таковые для исходного $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ более, чем на 3 порядка. По всей видимости, углеродная 3D-сетка, уменьшая поляризацию и сопротивление переноса заряда на границе активная фаза — электролит, способствует таким образом увеличению суммарной скорости переноса Li^+ . Кривые зависимости коэффициентов диффузии от потенциала для композитов, полученных из разных прекурсоров, имеют схожий ход, что говорит о высокой степени сходства процессов, происходящих при интеркаляции ионов Li^+ . Минимальные значения коэффициентов диффузии лития составляют $6.4 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ для углеродного композита из линейного ПВС и $7.3 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ для композита из поперечно-сшитого ПВС при потенциалах 3.75 В и 3.72 В, соответственно. Наблюдаемое различие значений коэффициентов диффузии, по-видимому, объясняется различной морфологией углеродного покрытия, а также полиморфным составом получаемого углерода, в частности, различным соотношением sp^2 - и sp^3 - форм, что непосредственно влияет на

проводимость композита. При более высокой доле sp^2 -углерода, образующегося при пиролизе линейного ПВС, наблюдаются более высокие значения коэффициента диффузии лития для данного композита.

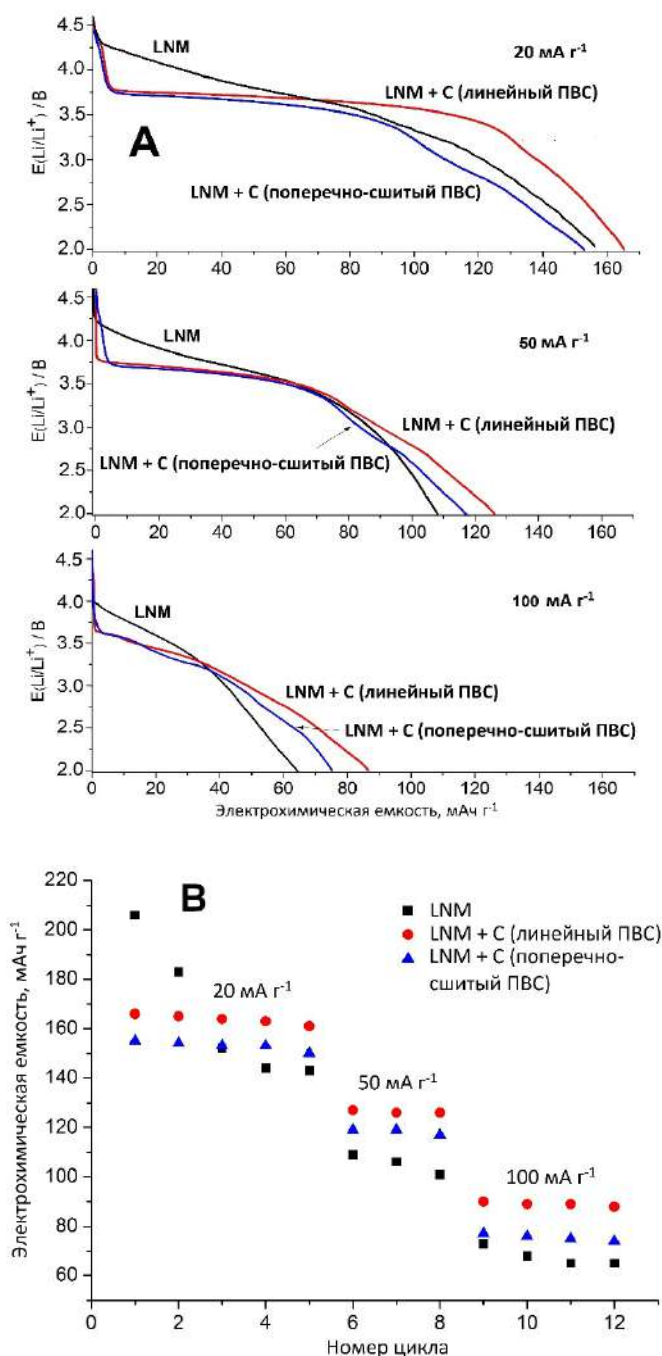


Рис. 58. Вид разрядных кривых чистого $Li[Li_{0.14}Ni_{0.43}Mn_{0.43}]O_2$ и его композитов с углеродом (A) и их электрохимические емкости при токах разряда 20-100 $mA\ g^{-1}$ (B).

На рисунке 58А представлены разрядные кривые $Li[Li_{0.14}Ni_{0.43}Mn_{0.43}]O_2$ и его композитов с углеродом при различных токах разряда. В отличие от контрольного образца $Li[Li_{0.14}Ni_{0.43}Mn_{0.43}]O_2$, разрядные кривые композитов характеризуются наличием явно выраженного плато при 3.75 В, особенно заметного при скоростях разряда 20 $mA/г$. Данное явление свидетельствует об интеркаляции лития в узком диапазоне потенциалов,

что, по-видимому, подтверждает уменьшение поляризации углеродных композитов, которое ранее отмечалось при обсуждении кривых ЦВА (Рис. 55).

Динамика изменения электрохимической емкости различных образцов при электрохимическом циклировании приведена на рисунке 58В. Емкость контрольного $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ на первых циклах быстро снижается с 205 мАч/г до 150 мАч/г на четвертом цикле. Электрохимическая емкость композитов с углеродом ниже на первых циклах, однако оказывается гораздо более стабильной при циклировании по сравнению с чистым $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$. Емкость композита $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ с углеродом, полученным из линейного ПВС, выше, чем емкость композита с углеродом из поперечно-сшитого ПВС, и достигает значений свыше 165 мАч/г при токах разряда 20 мА/г. Это хорошо коррелирует с более высокой электронной проводимостью и более высокими значениями коэффициента диффузии лития для данного композита.

На рисунке 59 представлены дифрактограммы образцов после циклирования при высоких токах разряда. По этим данным, образцы $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$, модифицированные ПВС, в отличие от чистой фазы содержат примеси Li_2CO_3 и следовые количества Li_2MnO_4 (Fd-3m). Тем не менее, катионное разупорядочение ионов Ni^{2+} и Li^+ между соответствующими подрешетками исходного $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ после циклирования гораздо больше, чем в углеродных композитах. Об этом свидетельствует почти отсутствующее расщепление пары рефлексов 018/110 в немодифицированном образце (Рис. 59, вставка) [71].

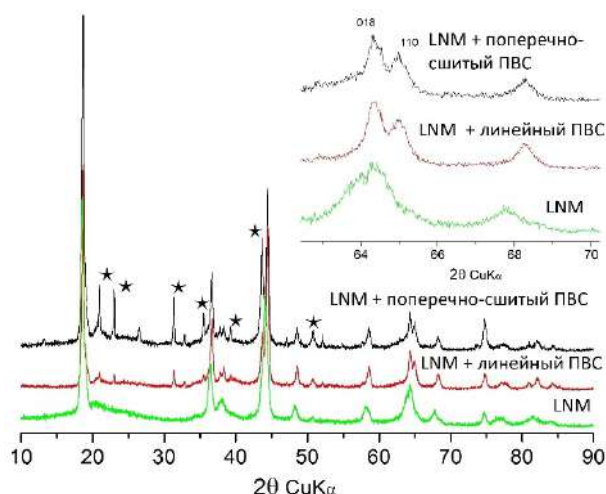


Рис. 59. Дифрактограммы чистого $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ и его композитов с углеродом после циклирования при токах разряда 20-100 мА г^{-1} (* - пики Li_2CO_3 (PC PDF 22-1141)).

Исследование $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ и композитных образцов после циклирования методами электронной дифракции (SAED) показало, что наименьшие

нарушения гексагональной структуры $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ наблюдаются в материале с углеродным покрытием, полученном из линейного ПВС (Рис. 60D).

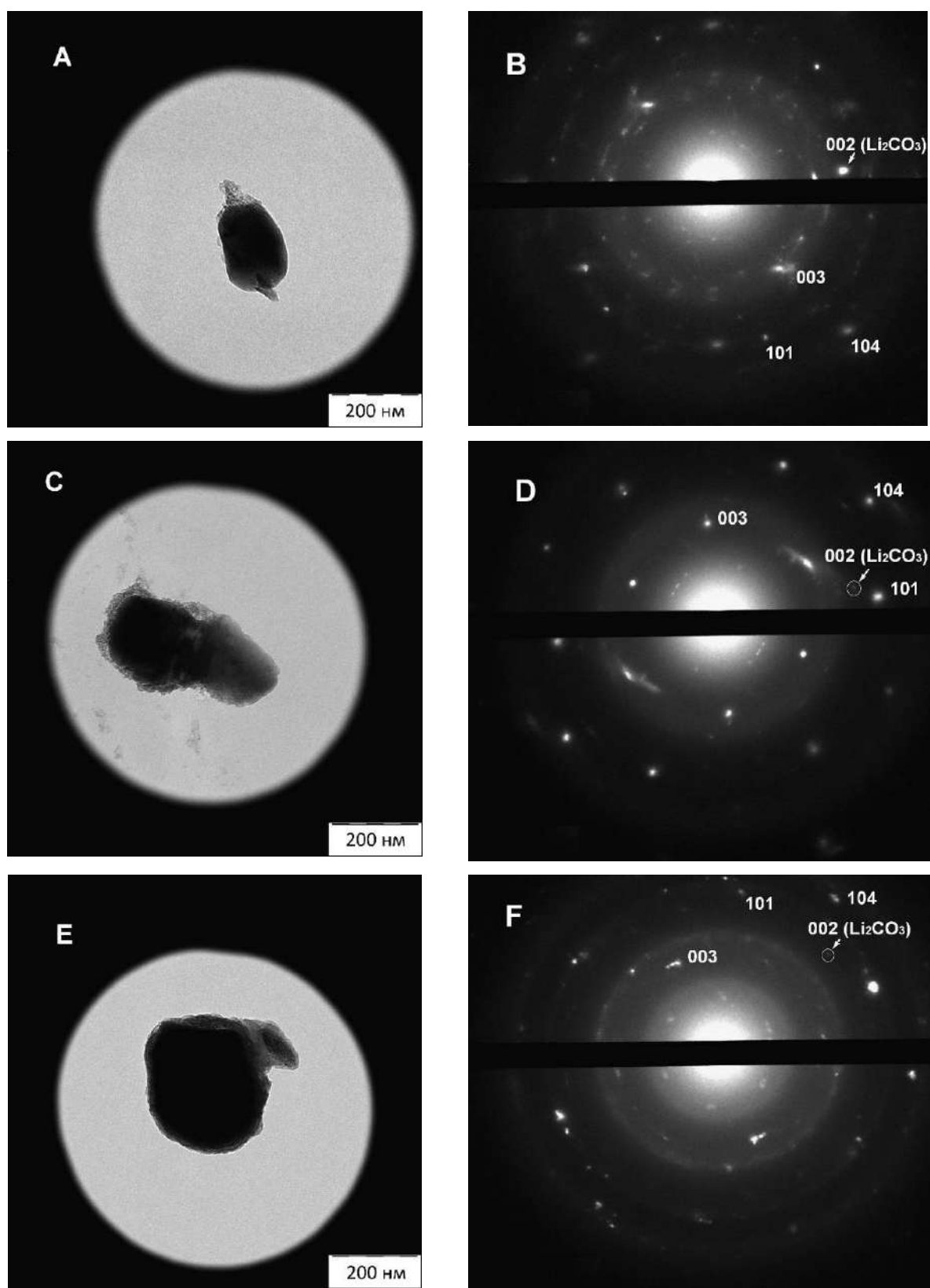


Рис. 60. ПЭМ-микрофотографии и результаты электронной дифракции образцов $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ (A,B) и углеродных композитов, полученных пиролизом его смесей с линейным (C,D) и поперечно-сшитым (E,F) ПВС, после циклирования.

При интеркаляции/деинтеркаляции ионов Li^+ при высоких потенциалах во время циклирования происходит накопление дефектов в структуре $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$, сопровождающееся систематическим уменьшением расщепления (018)/(110). Наблюдаемые процессы глубокой кристаллохимической деградации чистого $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ (Рис. 60) приводят к кинетическим препятствиям для диффузии Li^+ в твердой фазе $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ и, следовательно, к существенному уменьшению фактической электрохимической емкости катодного материала.

Дифракция электронов фиксирует присутствие Li_2CO_3 после циклирования во всех образцах, хотя интенсивность его рефлексов довольно слабая (Рис. 60B,D,F). При этом рентгеновские дифрактограммы позволяют обнаружить присутствие карбоната лития только в продуктах деградации композитных электродов (Рис. 59). Образование Li_2CO_3 в нанокompозитах можно объяснить, скорее, взаимодействием электролита с углеродным покрытием, чем с поверхностью $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$. Карбонат лития на поверхности активного материала препятствует интеркаляции ионов лития, однако в случае его образования на поверхности углеродного покрытия влияние Li_2CO_3 на электрохимические характеристики катодного материала, по-видимому, не слишком велико.

Приведенные данные показывают, что даже частичное изменение метода синтеза пироуглерода (введение дополнительной стадии формирования поперечных связей в ПВС) приводит к получению композитов на основе $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ с различными характеристиками углеродного покрытия, в частности, с различным соотношением sp^2 - и sp^3 - форм углерода (Табл. 8). Возможной причиной различного соотношения sp^2 - и sp^3 - форм могут являться особенности состава и строения полимерных прекурсоров. При пиролизе ПВС линейного строения при температурах 200-230°C происходит дегидратация исходного полимера с образованием углеродной цепи с сопряженной системой двойных связей. В поперечно-сшитом ПВС количество свободных ОН-групп значительно меньше вследствие их участия в образовании поперечных связей между соседними линейными цепями исходного ПВС на предыдущей стадии синтеза. Это значительно уменьшает вероятность образования двойных связей при последующей дегидратации такого полимера.

4.3.2. Характеризация $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$

Мольные количества атомов лития и переходных металлов, а также соотношение $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Ni}+\text{Co})$ в синтезированном $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$ (п.3.1.2) определялись с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) (п. 3.2.1). Вычисленное соотношение $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Ni}+\text{Co})$ составляет 1.3. Отношения количеств атомов переходных металлов и равномерность их распределения по объему синтезированного образца подтверждались при помощи энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) (п. 3.2.1; Рис. 61; Приложение 1, Рис. 7П).

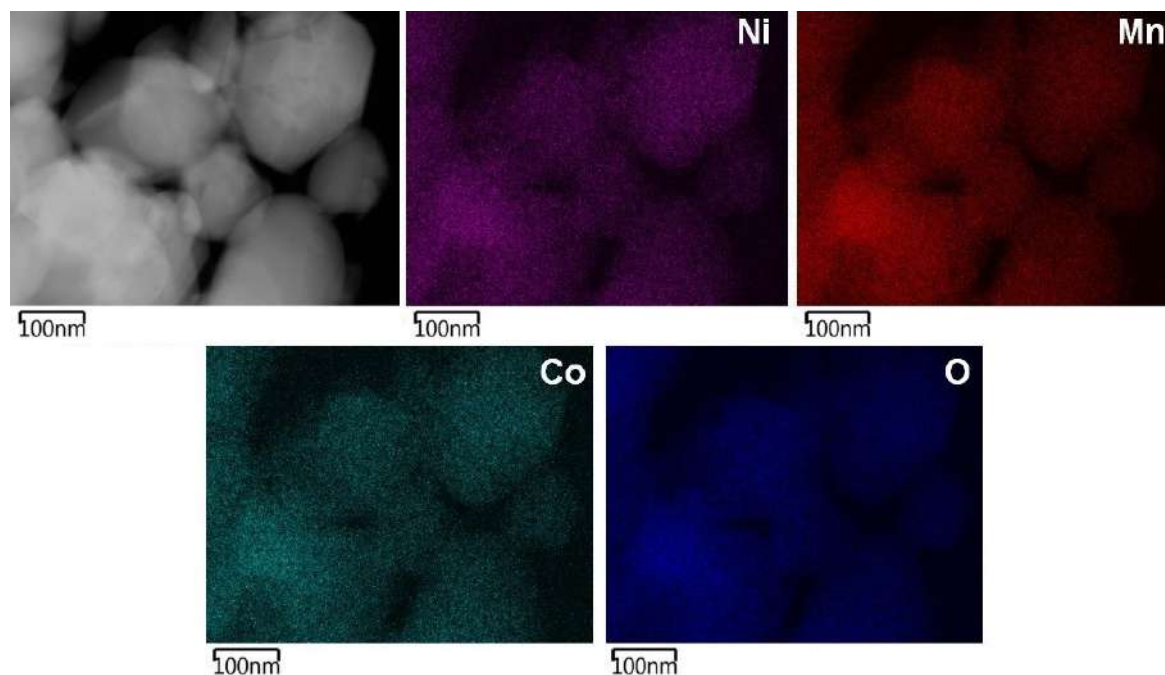


Рис. 61. Электронные микрофотографии и EDX-карты распределения различных элементов в $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$.

Большинство пиков на дифрактограмме (Рис.62) полученного $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ индексировались в пространственной группе R-3m ($\alpha\text{-NaFeO}_2$), за исключением пиков от 20° до 31° по 2θ ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $1.5406\text{\AA}$). Последние приписывали к упорядочению Li^+ и ионов переходных металлов в В-подрешетке и индексировали в группе C2/m (Li_2MnO_3). Исходя из этого, материал может быть охарактеризован как смесь тригональной (R3-m) и моноклинной (C2/m) фаз в соотношении 50:50 [138].

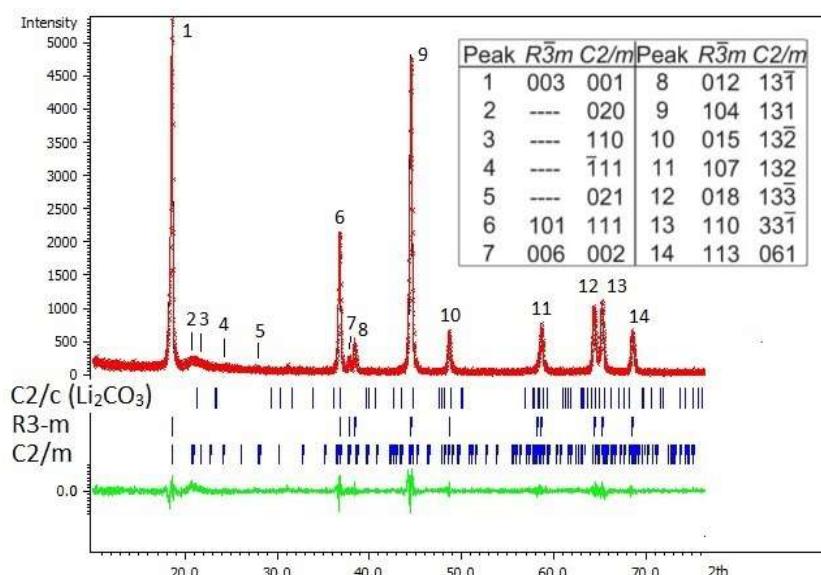
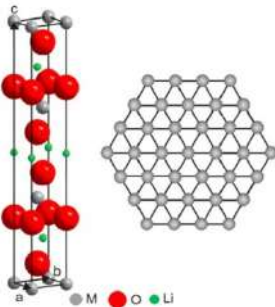
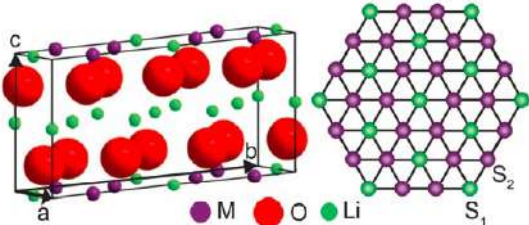


Рис. 62. Экспериментальная, рассчитанная и разностная дифрактограммы $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$. Вертикальными линиями отмечены позиции рефлексов примесей Li_2CO_3 (C2/c) и основной фазы $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ (R3m; C2/m).

Параметры элементарных ячеек $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$, вычисленные в обеих сингониях представлены в Таблице 9.

Табл. 9. Параметры элементарных ячеек $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$, уточненных в R-3m и C2/m сингониях.

Состав	$\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.23}\text{O}_2$	
Пространственная группа	R3m	C2/m
Структурная формула	$\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$	$0.7\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2 \cdot 0.3\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$
Структура [243]		
Параметры элементарной ячейки, Å	$a=2.8557(1)$ $c=14.242(1)$	$a=4.9562(7)$ $b=8.534(1)$ $c=5.0336(6)$ $\beta = 109.17^\circ$
Примесь	$\text{Li}_2\text{CO}_3 \sim 1\%$	
Rp	6.31%	
Rwp	8.12%	

Расчетные параметры элементарных ячеек $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ в C2/m по теории, описанной Manthiram [243], позволяют определить степень упорядочения ионов в подрешетке переходных металлов (Рис. 63). Согласно данной теории и исследованиям [244], на первой стадии упорядочения $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ ионы с наибольшим радиусом (Li^+ и Ni^{2+}) предпочтительно занимают позиции S1 (Табл. 9, структура C2/m), в то время

как ионы Co^{3+} , Mn^{4+} и Ni^{3+} располагаются в S2-позиции. Данное упорядочение сопровождается значительным увеличением параметра b элементарной ячейки, как показано на Рис. 63. Дальнейшее упорядочение ионов в В-подрешетке связано с взаимной координацией Li^+ и Ni^{2+} в позициях S1. При этом наблюдается увеличение параметра a элементарной ячейки $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$.

Сравнивая рассчитанные для $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ параметры элементарной ячейки в C2/m (Табл. 9) с модельными (Рис. 63), можно предположить частичное упорядочение $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ в В-подрешетке. При данных параметрах каждый ион $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ окружают исключительно ионы $\text{Co}^{3+}/\text{Mn}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$.

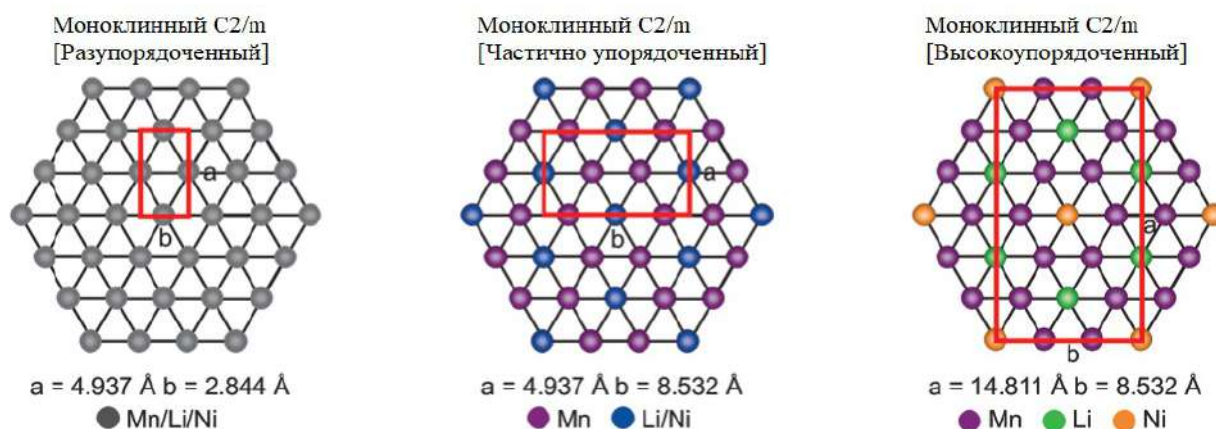


Рис. 63. Зависимость параметров элементарных ячеек $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn}]\text{O}_2$, уточненных в C2/m от степени упорядочения ионов в подрешетке переходных металлов [243].

Дальнейшие уточнения структуры и расчет параметров элементарных ячеек композитных фаз проводили в пространственной группе R3-m.

4.3.3. Композиты « $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ – углерод», синтезированные с использованием полистирола в качестве источника углерода

Еще одним органическим полимером, который может служить в качестве потенциального источника пиролитического углерода и удовлетворяет основным требованиям, изложенным ранее (гл. 4.2), может служить полистирол.

Химический состав и микроморфология композитов

По данным рентгенофазового анализа композитов, полученных при изотермическом отжиге в атмосфере аргона смесей $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ с полистиролом при температурах 450-550°C (Рис. 64), пиролиз полистирола в присутствии $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ не приводит к явной химической деградации последнего. Отсутствуют также признаки катионного разупорядочения в результате взаимодействия $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ с продуктами пиролиза.

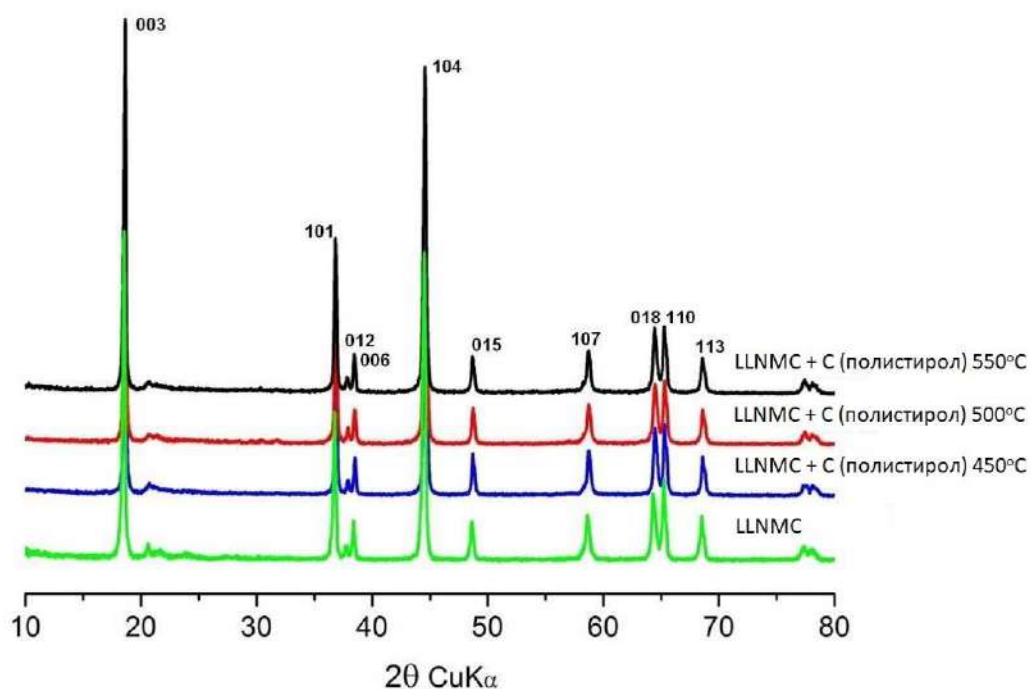


Рис. 64. Дифрактограммы $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ и его композитов с углеродом, полученных при температурах синтеза 450-550°C. Параметры решетки указаны в Приложении 1.

Данные термического анализа (Рис. 65) свидетельствуют о наличии значимого полимерно-углеродного остатка после изотермических отжигов в атмосфере аргона при температурах 450-550°C. Количество такого остатка составляет 3.85, 2.12 и 1.72 масс. % в композитах, полученных при 450, 500 и 550°C, соответственно. Масса вводимого ПВС во всех случаях составляла 15 масс. %. Однако если в композитах, полученных при 500 и 550°C, значимое количество остатка можно отнести к чистому углероду, так как в продуктах его окисления практически отсутствуют пары воды, то на кривых выделения H_2O при окислении композита, полученного при 450°, видно наличие ярко-выраженного пика в районе 280-450°C. Данный факт говорит о присутствии органических фрагментов в композите, полученном при 450°C, ввиду неполного пиролиза исходного полистирола (температура пиролиза полистирола - 430°C). По всей видимости, в данном композите, помимо углерода, присутствуют также фрагменты полимерных цепей полистирола.

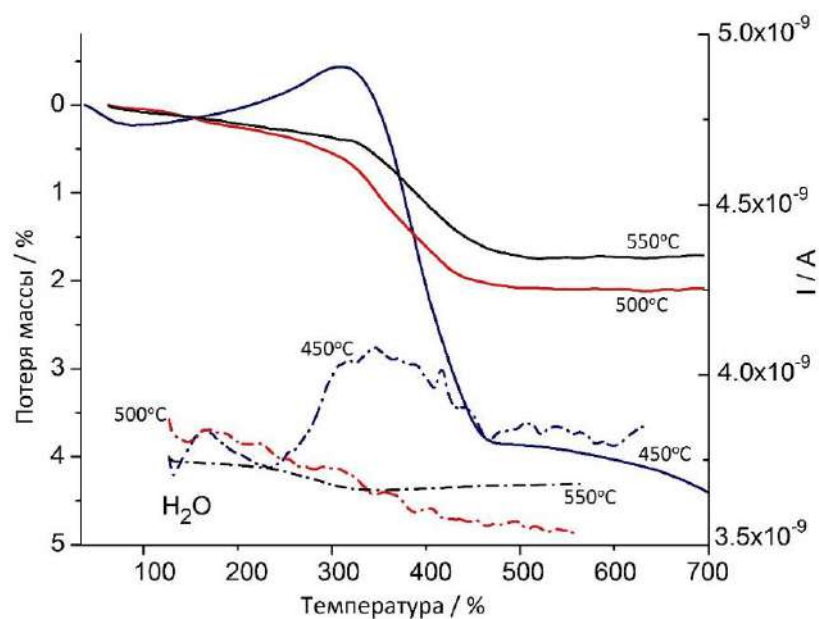
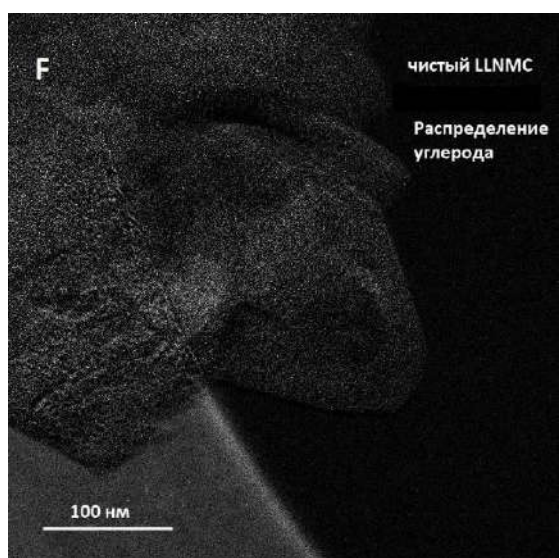
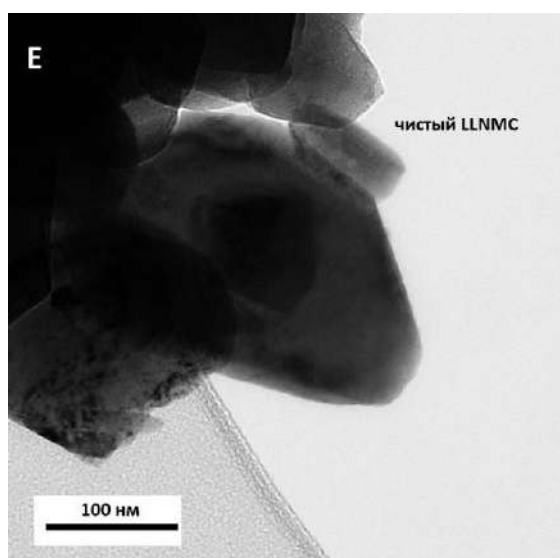
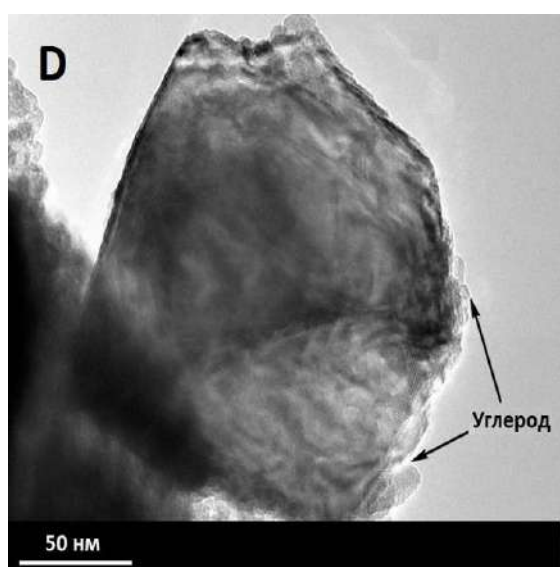
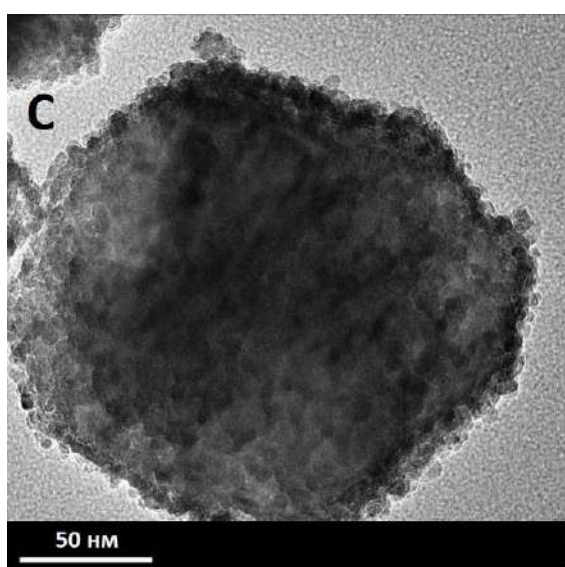
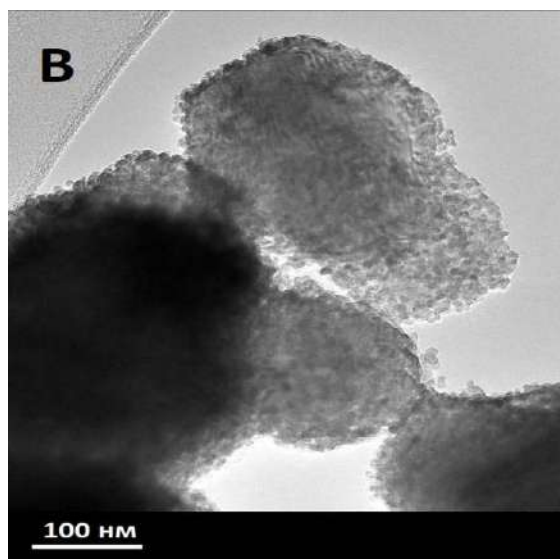
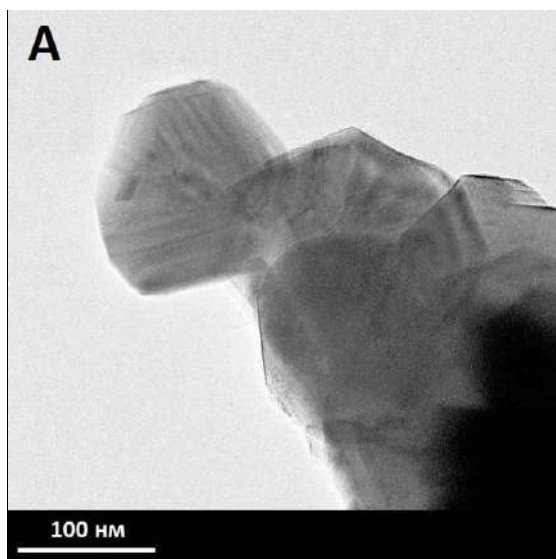


Рис. 65. Термогравиметрические кривые и кривые выделения H_2O при нагревании полимерно-углеродных композитов, полученных при 450-500°C. Атмосфера съемки – воздух.

Данные просвечивающей электронной микроскопии позволяют судить об особенностях морфологии полученных таким образом полимерно-углеродных и углеродных покрытий. В композите, полученном при температуре 450°C, хорошо заметны полимерно-углеродные островки, окружающие частицы фазы $Li[Li_{0.13}Ni_{0.2}Mn_{0.47}Co_{0.2}]O_2$ (Рис. 66В). Результаты электронной микроскопии в характеристическом излучении углерода (ЭФ ПЭМ) свидетельствуют о равномерном распределении углерода на поверхности частиц активной фазы (Рис. 66G, H). Анализ распределения пор по размерам методом низкотемпературной адсорбции азота свидетельствует об увеличении количества пор с размерами 0.4-0.5 нм в композитах по сравнению с исходным $Li[Li_{0.13}Ni_{0.2}Mn_{0.47}Co_{0.2}]O_2$. При увеличении температуры синтеза композитов до 500 и 550°C количество и протяженность углеродных островков закономерно уменьшается, ввиду уменьшения массы оставшегося полимерно-углеродного покрытия (Рис. 65). Так, частицы $Li[Li_{0.13}Ni_{0.2}Mn_{0.47}Co_{0.2}]O_2$ в образце, полученном при 500°C, плотно покрыты углеродными чешуйками размером 2-5 нм, в то время как в композите, полученном при 550°C, плотность покрытия значительно меньше. Углеродный слой в этом случае наблюдается лишь в отдельных зонах на поверхности $Li[Li_{0.13}Ni_{0.2}Mn_{0.47}Co_{0.2}]O_2$ (Рис. 66D).



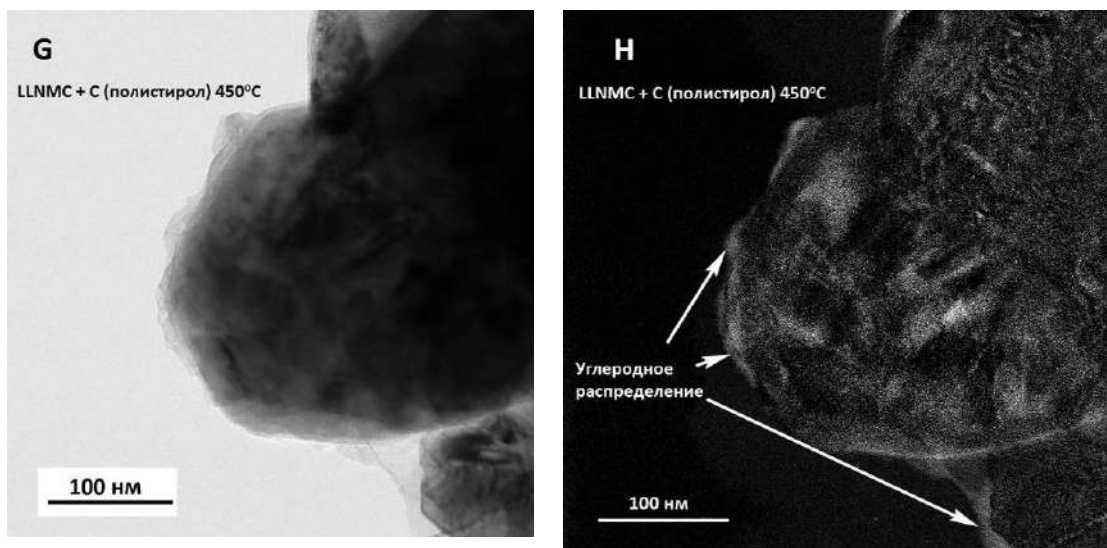


Рис. 66. Микрофотографии чистого $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ (A) и его композитов с углеродом, полученных при 450 (B), 500 (C) и 550°C (D), а также результаты энергетически фильтрующей просвечивающей электронной микроскопии (ЭФПЭМ) чистого $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ и композита, полученного при 450°C (E-H).

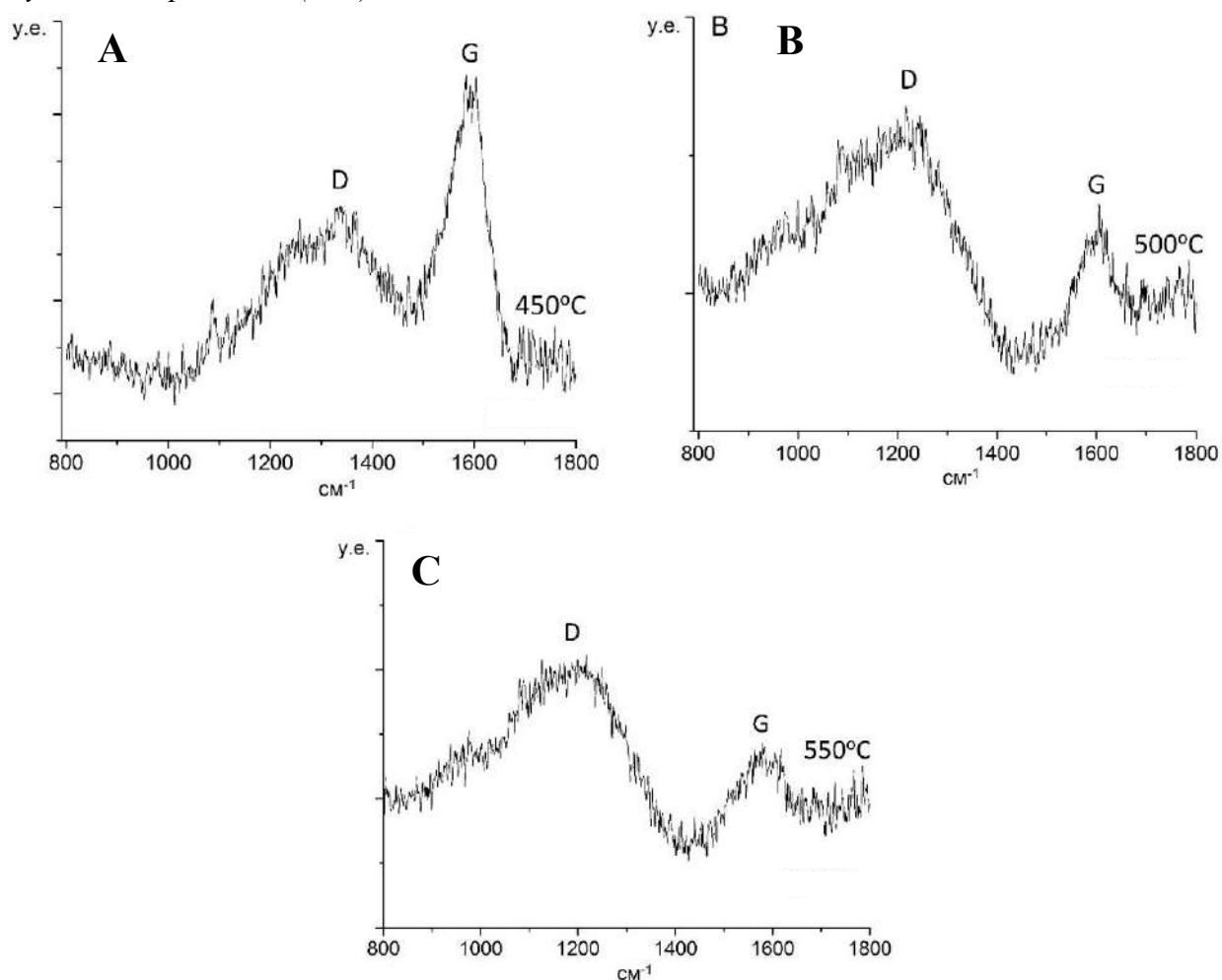


Рис. 67. Спектры комбинационного рассеяния композитов $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ с углеродом, полученных при 450 (A), 500 (B) и 550°C (C).

О наличии аморфного углерода в композитах на основе $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$, полученных при всех температурах пиролиза, можно судить по наличию выраженных D- и G- пиков при 1350 и 1590 см^{-1} , относящихся к аморфному углероду, на спектрах комбинационного рассеяния композитов (Рис. 67).

При этом в композите, полученном при 450°C, доля sp^2 -гибридного углерода больше, чем в композитах, полученных при 500 и 550°C, о чем свидетельствует большее отношение интенсивностей G- и D-пиков $I(\text{G})/I(\text{D})$ при 450°C. По всей видимости, при данной температуре в образовавшемся полимерно-углеродном остатке на поверхности $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ еще сохраняется сопряженная система двойных связей.

Таким образом, увеличение температуры пиролиза полистирола на поверхности $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ приводит к уменьшению содержания пироуглеродных остатков и соотношения sp^2/sp^3 – форм за счет разрушения сопряженной системы двойных связей в структуре полистирола. При этом с морфологической точки зрения покрытия представляют собой комплекс полимерно-углеродных островков и чешуек, мало изменяющийся при увеличении температуры пиролиза.

Электрохимические свойства композитов

Для оценки влияния состава покрытия и его морфологии на электрохимические свойства композитов $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ -углерод эти материалы использовались для изготовления катодов первичных ячеек, после чего проводилось их исследование при помощи методов циклической вольтамперометрии и гальваностатического циклирования.

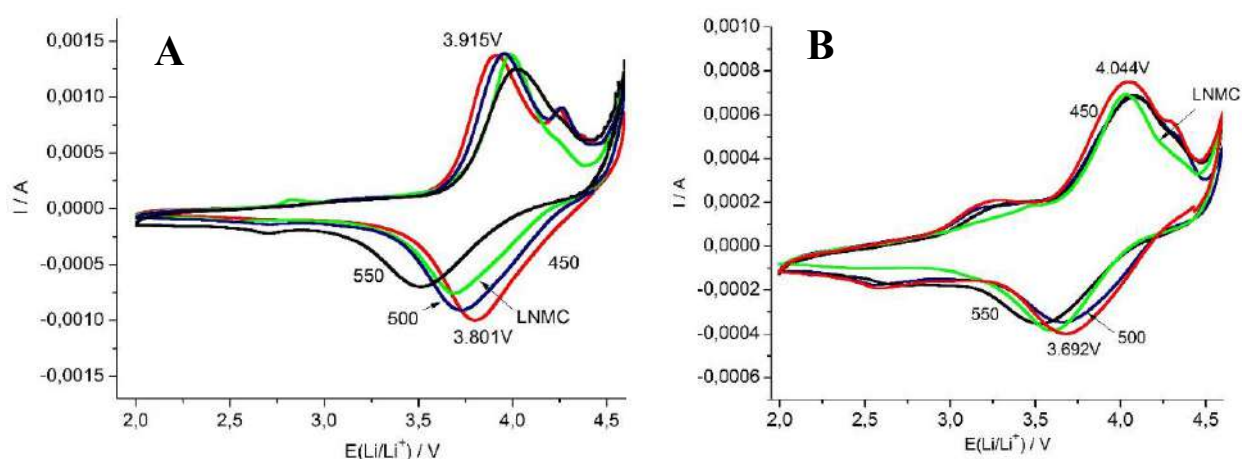


Рис. 68. Циклические вольтамперограммы чистого $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ и его полимерно-углеродных композитов, полученных при различных условиях, на 2-м цикле (А) и 20-м цикле после токов 20-100 мА/г (В). Скорость развертки потенциала 50 мВ/с.

Данные циклической вольтамперометрии оксидно-углеродных композитов на 2-м цикле (Рис. 68) свидетельствуют о том, что наличие полимерно-углеродных покрытий, полученных при 450 и 500°C, способствует увеличению обратимости процессов

интеркаляции-деинтеркаляции ионов Li^+ в структуру $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ по сравнению с чистой фазой.

При этом композит, полученный при 450°C , демонстрирует наименьшую разницу между потенциалами катодного и анодного пиков (Табл. 10). Композит, в котором углеродное покрытие формировалось при 550°C , имеет наибольшую разницу положений разрядного и зарядного пиков, что, по всей вероятности, свидетельствует о начале процесса химической деградации при взаимодействии $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ с углеродом и промежуточными продуктами пиролиза при температуре 550°C .

Также стоит отметить, что циклические вольтамперограммы чистого $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$, в отличие от композитных материалов, не содержат пиков на зарядной кривой в диапазоне 4.35-4.45 В, соответствующих активации кислородной подрешетки. По всей видимости, углеродное покрытие может являться одним из факторов, способствующих активации процессов O^{2-}/O_2 , часто сопровождающейся переходом ионов лития из подрешетки переходных металлов в тетраэдрические пустоты литиевой подрешетки (Рис.17d) [128]. Косвенно такую активацию подтверждает наличие пиков (Рис. 68В), обычно относимых к экстракции лития из структуры шпинели при циклировании в диапазоне потенциалов заряда 3-3.5 В (п. 2.5.8) [107,131].

Табл. 10. Координаты зарядных и разрядных пиков до и после циклирования на кривых ЦВА композитов $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ с углеродом, полученных при различных условиях.

Образец	2 цикл		Δ	20 цикл		Δ
	Заряд, В	Разряд, В		Заряд, В	Разряд, В	
LNMC	3.990	3.689	0.301	4.031	3.598	0.433
450	3.915	3.801	0.114	4.044	3.692	0.352
500	3.956	3.728	0.228	4.088	3.661	0.427
550	4.025	3.514	0.511	4.085	3.528	0.557

Данные гальваностатического циклирования (Рис. 70) согласуются с данными ЦВА (Рис. 69 и Табл. 10) и свидетельствуют о большей электрохимической емкости полимерно-углеродного композита, полученного при 450°C , по сравнению с композитами, полученными при других температурах. Лучшие электрохимические характеристики этого композита по сравнению с композитом, синтезированным при 500°C , объясняются большим количеством углерода, а также наличием в нем фрагментов пиролиза полистирола, которые за счет наличия сопряженной системы двойных связей могут выполнять роль проводящего полимера. При этом электрохимическая емкость углеродного композита, полученного при 550°C , равна емкости чистого

$\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$, что в совокупности с кривой ЦВА композита свидетельствует об отсутствии какого-либо положительного влияния углеродного покрытия, полученного при 550°C.

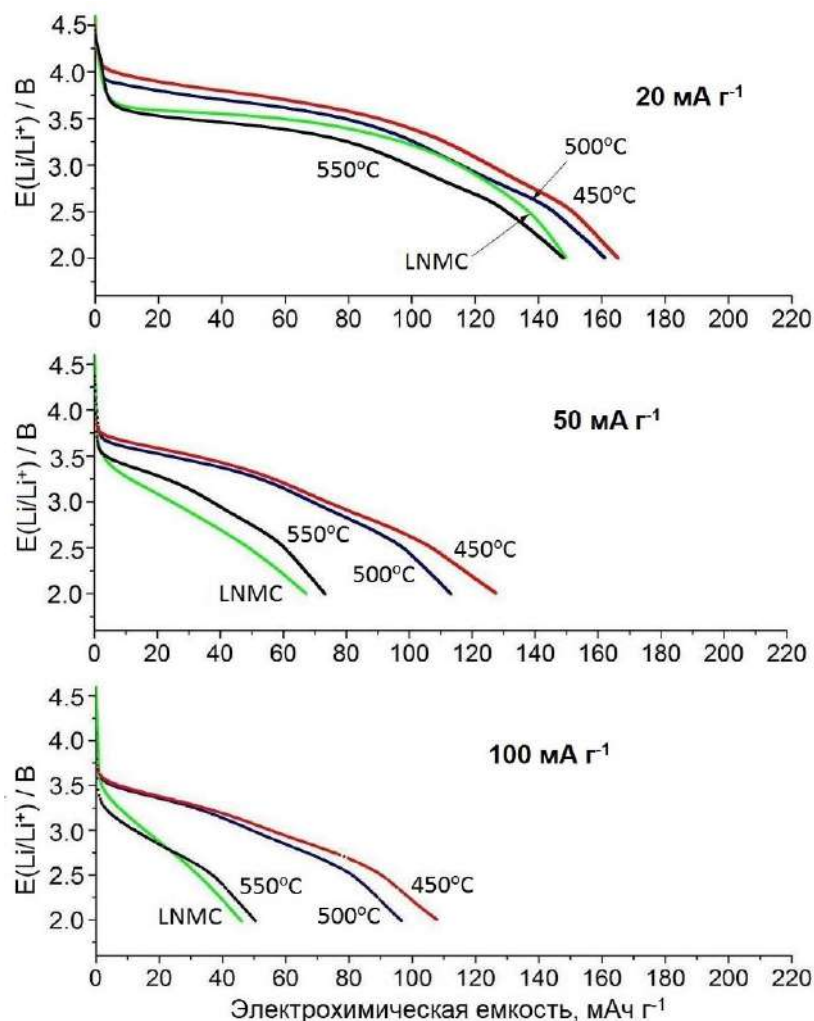


Рис. 69. Разрядные кривые чистого $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ и его полимерно-углеродных композитов при плотностях тока 20-100 mA g^{-1} .

При увеличении токов разряда значение емкости композита, полученного при 450°C, снижается до 127.5 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ (50 mA/г) и 107.9 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ (100 mA/г). Сравнение данных значений для разных композитов свидетельствует о меньшем падении электрохимической емкости при повышении разрядных токов у полимерно-углеродных материалов, полученных при 450°C. Действительно, при повышении токов разряда решающее значение приобретают уменьшение поляризации и увеличение интенсивности ионного транспорта лития с поверхности частиц катодного материала, чему способствует большая доля sp^2 -гибридной формы в полимерно-углеродном остатке на поверхности $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$.

Таким образом, пиролитическое осаждение полимерно-углеродных остатков на поверхности $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ способствует уменьшению поляризации на границе

электрод/электролит и, как следствие, увеличению ионной проводимости катодного материала по ионам лития при их интеркаляции/деинтеркаляции в структуру активной фазы. Данный эффект приводит к заметному увеличению электрохимической емкости исследуемых композитов при высоких скоростях разряда (более 50 мА/г) относительно исходного $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$. При этом электрохимическая емкость при малых токах разряда (менее 50 мА/г), а также устойчивость фазы к деградации при циклировании полимерно-углеродного композита увеличиваются незначительно.

Возможными направлениями дальнейшего улучшения электрохимических характеристик катодных материалов на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ являются ограничение электрохимической деградации активной фазы на границе с электролитом при циклировании, препятствующее образованию на поверхности фазы непроводящих продуктов взаимодействия, и уменьшение размеров частиц активной фазы, приводящее к уменьшению длины диффузионного пробега ионов Li^+ в твердой фазе. Еще одним потенциальным резервом увеличения емкости является увеличение интенсивности обратимых окислительно-восстановительных процессов в кислородной подрешетке и их вклада в компенсацию заряда при циклировании $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$.

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

Соединения, используемые для нанесения на поверхность катодного материала, как правило, не взаимодействуют с электролитом с образованием органических соединений на поверхности активного материала, затрудняющих перенос ионов лития через границу двух фаз, а также могут влиять при синтезе на размер и степень агломерации частиц $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, способствуя уменьшению диффузионного пробега ионов лития в твердой фазе. Несмотря на то, что в качестве материалов для создания покрытий могут использоваться соли (AlPO_4) и другие катодные материалы (LiMnO_4 , LiCoO_2), наиболее распространенной группой таких соединений являются индивидуальные оксиды.

Как и в случае с углеродными прекурсорами, к материалам оксидных покрытий предъявляется ряд требований, определяющих возможность 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 и к образованию 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 $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ (Табл. 11). Известны случаи, когда допирование положительно сказывалось на электрохимических характеристиках $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ (см. гл. 2.5.9) [171,222], однако имеющиеся данные весьма разрознены, противоречивы и пока не позволяют целенаправленно использовать этот эффект. Кроме того, согласно этим данным, взаимодействие такого рода обычно не способствует уменьшению размера частиц и ограничению взаимодействия активного материала с электролитом, что является одной из задач данной работы.

Кроме того, масса добавки не должна быть слишком большой ввиду уменьшения массы электрохимически активного материала и, как следствие, электрохимической емкости композита. Желательно также, чтобы используемые соединения обладали заметной ионной проводимостью по ионам Li^+ и электронной проводимостью. В противном случае покрытия будут препятствовать переносу Li^+ из электролита в твердую

фазу, что приведет к увеличению сопротивления переносу заряда и ухудшению кинетических характеристик композитного материала.

Поскольку учесть все эти соображения заранее не представлялось возможным, а экспериментальная информация о взаимодействии $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ с различными индивидуальными оксидами в литературе практически отсутствовала, первичная оценка пригодности наиболее известных и доступных оксидов для использования в качестве барьерных материалов проводилась экспериментально, с использованием твердофазного взаимодействия при температурах синтеза $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ (см. гл. 3.1.5). Анализ РФА продуктов взаимодействия позволил разделить исследуемые оксиды на три основные группы.

4.4.1. Оксиды MeO_x , образующие при взаимодействии с $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ сложные оксиды лития LiMeO_y

Интенсивное химическое взаимодействие $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ с оксидами первой группы (Al_2O_3 , Nb_2O_5 , SnO_2) в любых количествах приводит к образованию новых соединений - индивидуальных кристаллических продуктов твердофазной реакции. На рисунке 70А-С приведены дифрактограммы исходных соединений, а также продуктов их высокотемпературного взаимодействия. Как показывают приведенные данные, рефлексы индивидуальных оксидов при этом полностью исчезают с одновременным появлением пиков LiAlO_2 , Li_3NbO_4 , и Li_2SnO_3 , соответственно. Основные рефлексы $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ при этом сохраняются.

Более детальный анализ продуктов взаимодействия оксидов с активной фазой позволил обнаружить следы взаимодействия и на дифрактограммах $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$. Как отмечалось нами ранее, первой стадией химической дегградации $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ обычно является нарушение кристаллографического упорядочения, что проявляется как трансформация гексагональной фазы LiMeO_2 в ромбическую [245]. Продукты взаимодействия $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ с индивидуальными оксидами также демонстрируют следы подобной трансформации. Причиной ее, по-видимому, является взаимодействие с оксидами части ионов лития, содержание которых в кристаллической решетке LiMeO_2 может меняться в довольно широких пределах без ее разрушения. При этом удаление части лития в условиях повышенной подвижности остальных ионов вследствие протекающей твердофазной реакции, по-видимому, приводит к характерному для этих соединений перемещению части ионов Ni^{2+} на освободившиеся позиции в А-подрешетке гексагональной элементарной ячейки. Это сопровождается характерным уменьшением расщепления пар рефлексов 018/110 (Рис. 70А, вставка).

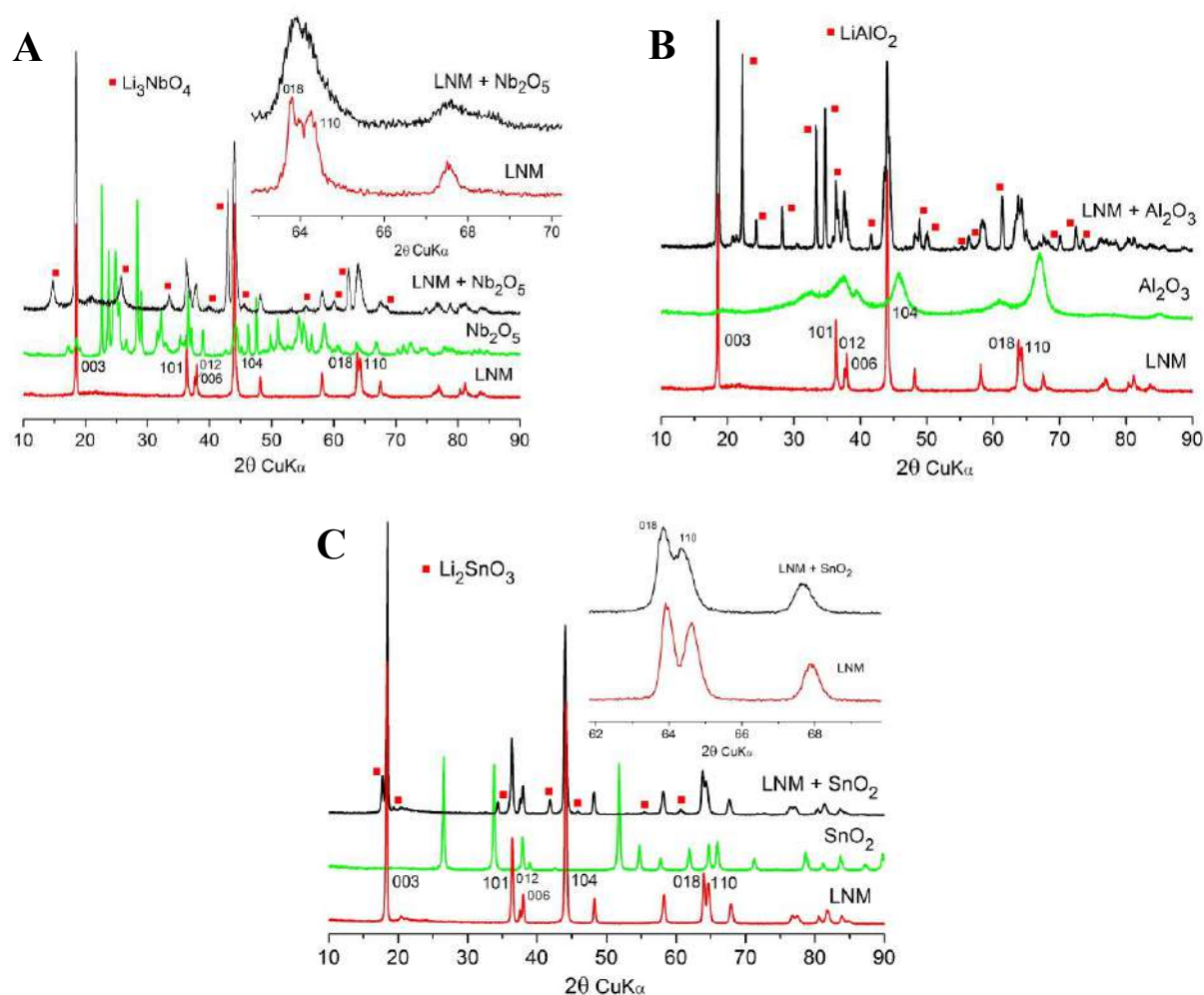


Рис. 70. Дифрактограммы продуктов взаимодействия: $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ с Nb_2O_5 (A), Al_2O_3 (B), SnO_2 (C) при 900°C .

Поскольку твердофазное взаимодействие $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ с Nb_2O_5 , SnO_2 завершилось образованием Li_3NbO_4 и Li_2SnO_3 , разумно ожидать, что конечные продукты такого взаимодействия будут обладать более высокой химической стабильностью по отношению к $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$. Для проверки этого предположения аналогичному отжигу при 900°C были подвергнуты смеси $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ с указанными сложными оксидами, а также с известным своей устойчивостью LiNbO_3 .

Изотермические отжики $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ с LiAlO_2 привели к образованию однофазного твердого раствора даже при 15 масс. % добавки, о чем свидетельствует отсутствие пиков LiAlO_2 на дифрактограмме смеси (Рис. 71A).

В случае LiNbO_3 продукт взаимодействия также практически не содержит первоначального LiNbO_3 , который в результате взаимодействия полностью трансформируется в Li_3NbO_4 . Дифрактограмма фазы $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$, подвергнутой высокотемпературному взаимодействию с метаниобатом лития, также демонстрирует следы кристаллографического разупорядочения (расщепление пиков 018/110, Рис. 71D, вставка).

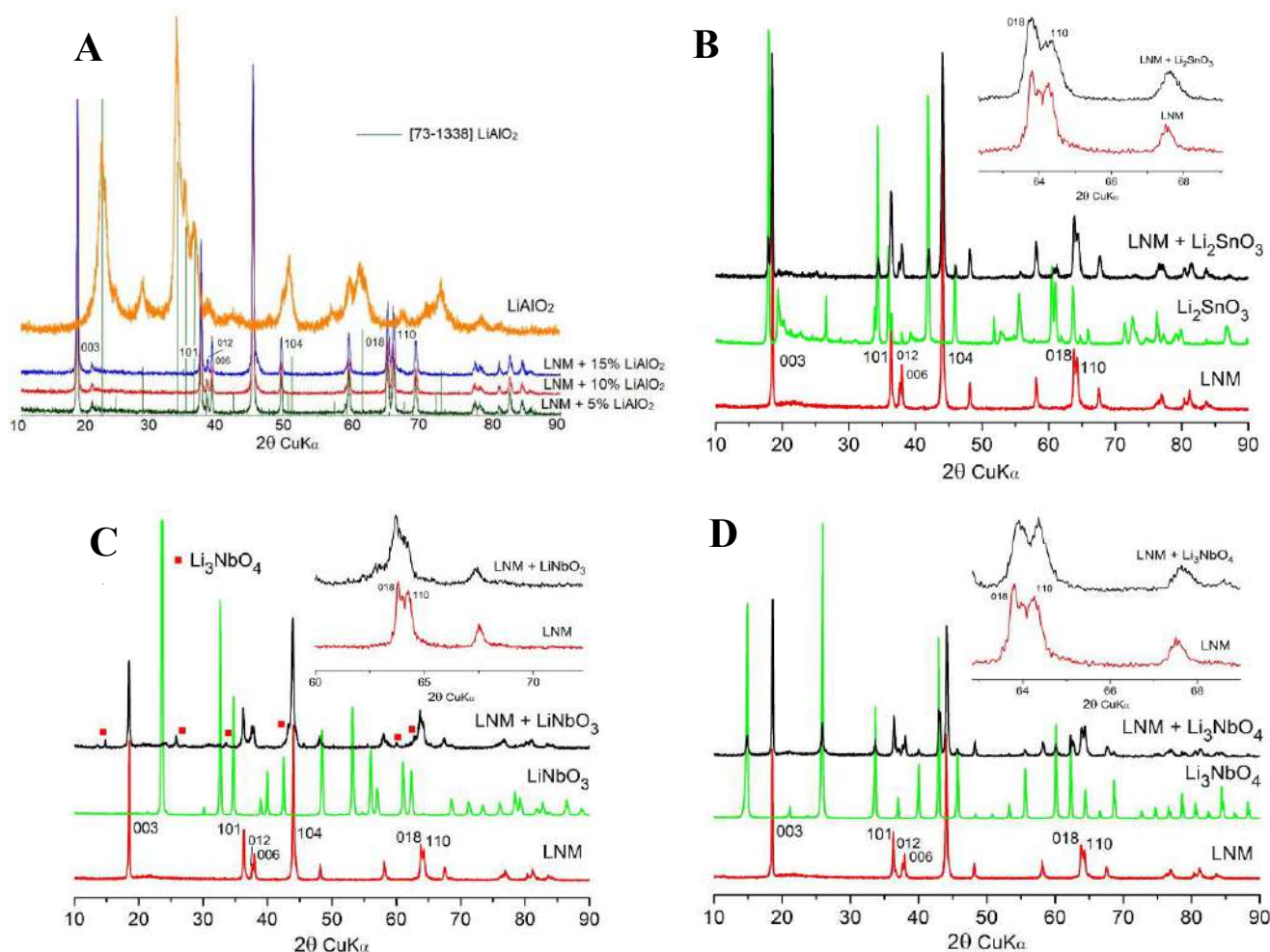


Рис. 71. Дифрактограммы продуктов взаимодействия $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ с LiAlO_2 (A), Li_2SnO_3 (B), LiNbO_3 (C), Li_3NbO_4 (D) при 900°C .

Li_3NbO_4 и Li_2SnO_3 образуют с $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ ограниченные ряды твердых растворов, на дифрактограммах продуктов взаимодействия которых присутствуют соответствующие пики литиевых солей при содержании добавок свыше 15-20 масс. % (Рис. 71B, D).

Из литературы известно, что многие оксиды данной группы могут использоваться для создания барьерных покрытий $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, однако температурный интервал их формирования должен быть максимально узким, чтобы исключить возможность твердофазного взаимодействия. Требованиям, предъявляемым к материалам барьерных покрытий в данной работе, соединения этой группы не удовлетворяют. При этом следует отметить, что некоторые оксиды данной группы успешно используются для модификации катодных материалов на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$, однако механизм их действия, по-видимому, связан с допированием, приводящим к изменению параметров решетки и энергии связи М-О в $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ (п. 2.6.2), детальное изучение которого выходит за рамки данной работы.

4.4.2. Оксиды $MeOx$, образующие при взаимодействии с $Li[Li,Ni,Mn,Co]O_2$
сложные оксиды кобальта $MeCoO_3$.

К оксидам второй группы относятся многие оксиды РЗЭ (La_2O_3 , Gd_2O_3 , Nd_2O_3 , PrO_2 , Tb_2O_3 , Ho_2O_3), взаимодействие которых с $Li[Li,Ni,Mn,Co]O_2$ до настоящего времени не исследовалось. По данным РФА, эти оксиды практически не образуют твердых растворов с $Li[Li,Ni,Mn,Co]O_2$, что, по всей видимости, объясняется большим ионным радиусом катионов этой группы по сравнению с Ni^{2+} , Co^{+3} , Mn^{+4} , входящих в состав $Li[Li,Ni,Mn,Co]O_2$ (Табл. 11). Основной особенностью этих оксидов является взаимодействие с оксидом кобальта в $Li[Li,Ni,Mn,Co]O_2$ с образованием кобальтатов - как правило, $MeCoO_3$.

Табл. 11. Значения эффективных ионных радиусов металлов ($KЧ = 6$), $\text{\AA}$ [144].

Al^{3+}	Nb^{5+}	Sn^{4+}	Ti^{4+}	Co^{3+}	Mn^{4+}	Ni^{2+}	Zr^{4+}	Ce^{4+}	Er^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}	Gd^{3+}	Ho^{3+}
0.53	0.64	0.69	0.61	0.61	0.53	0.69	0.72	0.87	0.89	0.87	0.86	0.94	0.90
							La^{3+}	Nd^{3+}	Pr^{4+}	Tb^{4+}	Dy^{3+}	Y^{3+}	
							1.03	0.98	0.85	0.76	0.91	0.90	

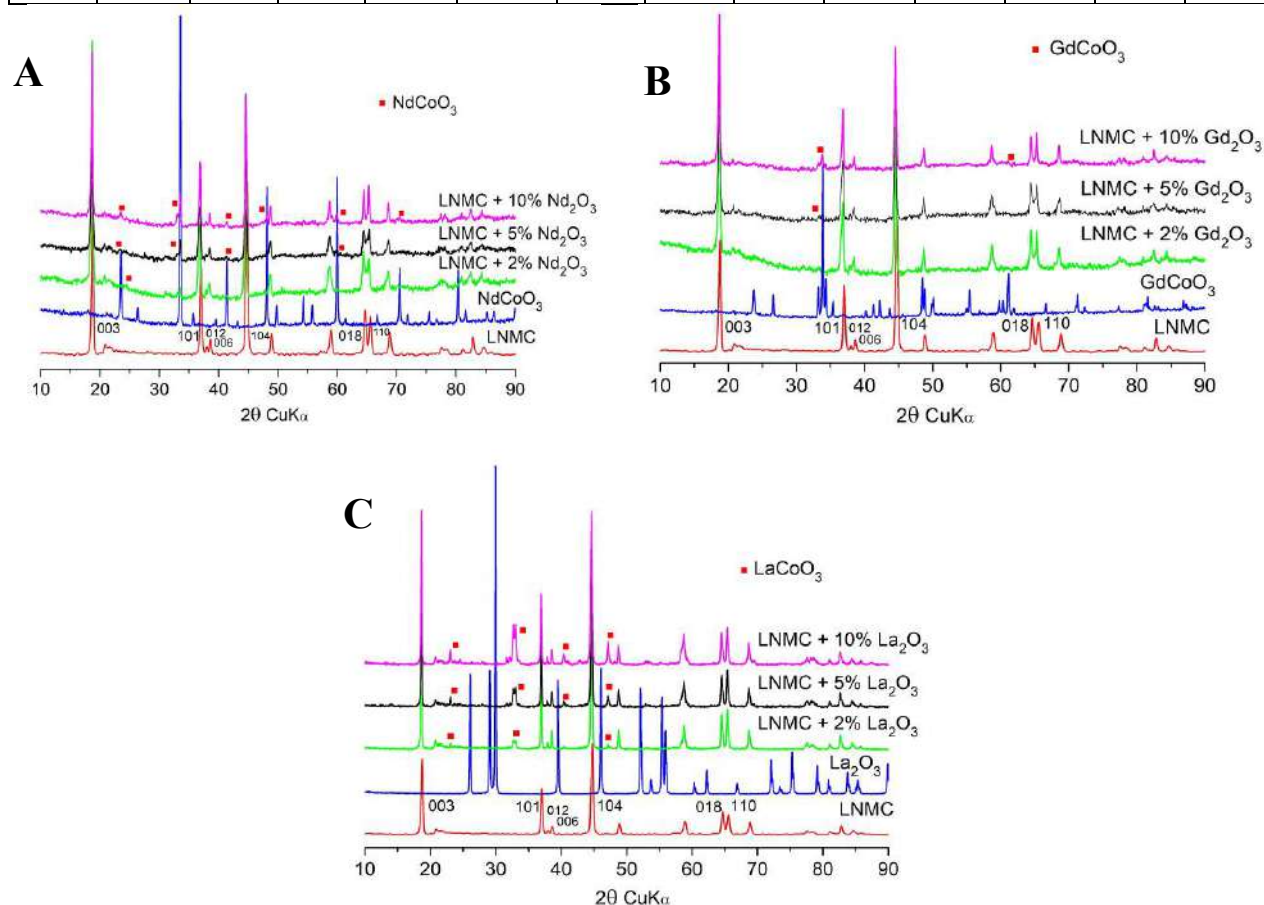


Рис. 72. Дифрактограммы смесей, образовавшихся при изотермическом отжиге смесей: $Li[Li_{0.13}Ni_{0.2}Mn_{0.47}Co_{0.2}]O_2$ с Nd_2O_3 (A), Gd_2O_3 (B), La_2O_3 (C) при $850^\circ C$.

На рисунке 72 представлены дифрактограммы продуктов взаимодействия смесей с оксидами неодима, гадолиния и лантана с $Li[Li_{0.13}Ni_{0.2}Mn_{0.47}Co_{0.2}]O_2$. Во всех случаях,

образующиеся смеси не содержат исходных оксидов, а представляют собой смесь исходной фазы $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ и кобальтата исследуемого РЗЭ.

Поскольку такое взаимодействие также сопровождается разрушением структуры электрохимически активной фазы, использование данных оксидов в барьерных покрытиях вряд ли целесообразно или должно производиться с большими предосторожностями.

4.4.3. Оксиды, химически инертные по отношению к $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$

Проведенное исследование впервые позволило обнаружить индивидуальные оксиды, устойчивые к взаимодействию с $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ при повышенных температурах. Так же, как в случае смесей $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ с бинарными продуктами его взаимодействия с индивидуальными оксидами, термообработка смесей $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ с Er_2O_3 и Yb_2O_3 не приводит к появлению значимых изменений на дифрактограммах. В то же время, в отличие от предыдущего случая, при этом отсутствует смещение пиков компонентов смеси и полностью сохраняется расщепление рефлексов пары 018/110 фазы $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ (Рис. 73). Таким образом, какие-либо измеримые признаки химического взаимодействия между Er_2O_3 , Yb_2O_3 и $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ при высоких температурах полностью отсутствуют, что позволяет надеяться на возможность использования этих оксидов в барьерных покрытиях для $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$.

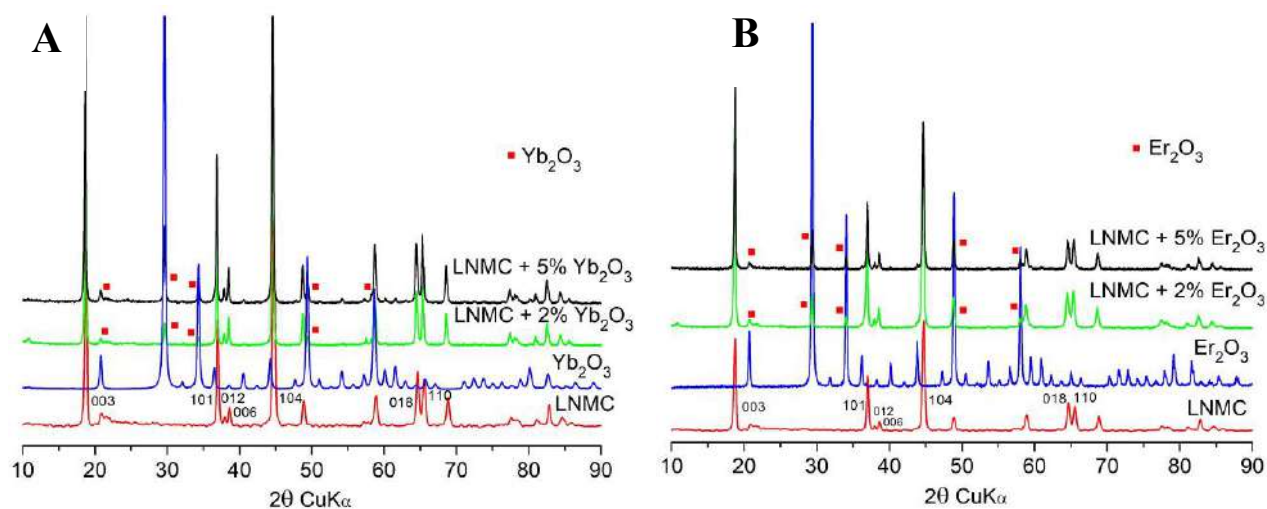


Рис. 73. Дифрактограммы смесей $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ с Yb_2O_3 (A) и Er_2O_3 (B) после термообработки при 850°C .

Отсутствие следов высокотемпературного химического взаимодействия было зафиксировано и в смесях $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ с диоксидом церия. Дифрактограммы продуктов их взаимодействия (Рис. 74) не содержат пиков каких-либо дополнительных фаз и признаков смещения основных пиков компонентов исходной смеси. С учетом значительной разницы ионных радиусов ионов церия и переходных металлов,

образование твердых растворов в данном случае если и возможно, то в пренебрежимо малых пределах.

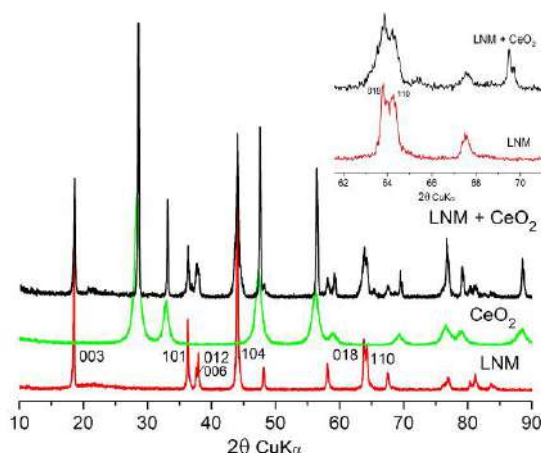
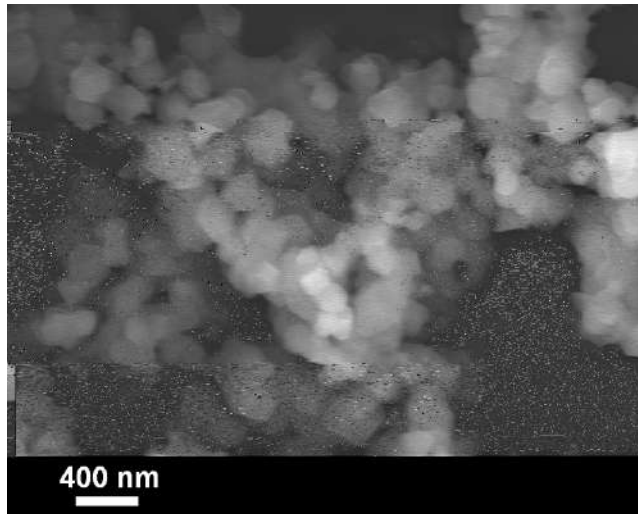


Рис. 74. Дифрактограмма смеси $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ с диоксидом церия после термообработки 850°C .

Необходимым условием применения инертной добавки в композитных катодных материалах является не только достаточно высокая температура плавления самого инертного оксида и его инертность по отношению к активной фазе, но и отсутствие у него легкоплавких эвтектик с $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$.

А



В

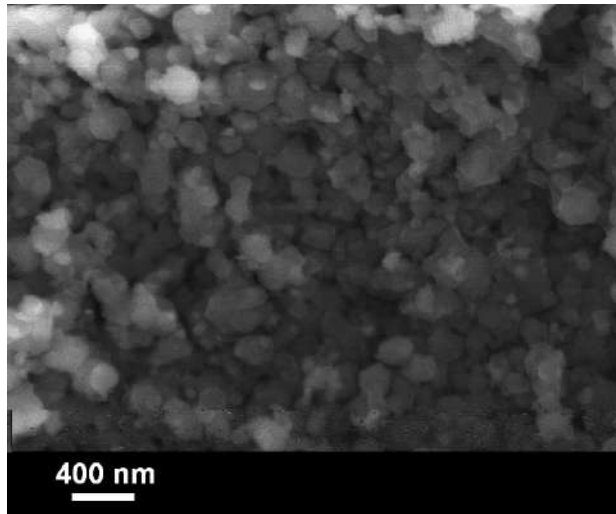


Рис. 75. Микрофотографии чистого $\text{Li}[\text{Li}_{0.14}\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.43}]\text{O}_2$ (А) и его смесей с CeO_2 (В), полученных после изотермического отжига при 900°C .

Детального исследования, доказывающего отсутствие эвтектического взаимодействия, в рамках данной работы не проводилось. В то же время на растровых электронных микрофотографиях смеси $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ с CeO_2 , подвергнутых термообработке при 900°C , видно наличие хорошо ограненных частиц катодного материала размером 200-250 нм и их агломератов (Рис. 75). Следов плавления или аномального роста зерна, часто наблюдаемого в присутствии легкоплавких эвтектик, при этом не наблюдается.

Для оценки целесообразности использования оксидов третьей группы в качестве барьерных материалов, катоды из $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ с покрытиями из Yb_2O_3 , Er_2O_3 и CeO_2 , нанесение которых описано в главе 3.1.6, были использованы для сборки электрохимических ячеек, которые циклировались в режиме циклической вольтамперометрии (Рис. 76, 77). Несмотря на необратимую активацию кислородной подрешетки O^{2-}/O_2 в композитах с Yb_2O_3 и Er_2O_3 , о чем свидетельствует характерный пик в регионе 4.4 В, разрядная емкость этих композитных материалов уменьшается при циклировании и уже на 4-м цикле становится меньше емкости чистого $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$.

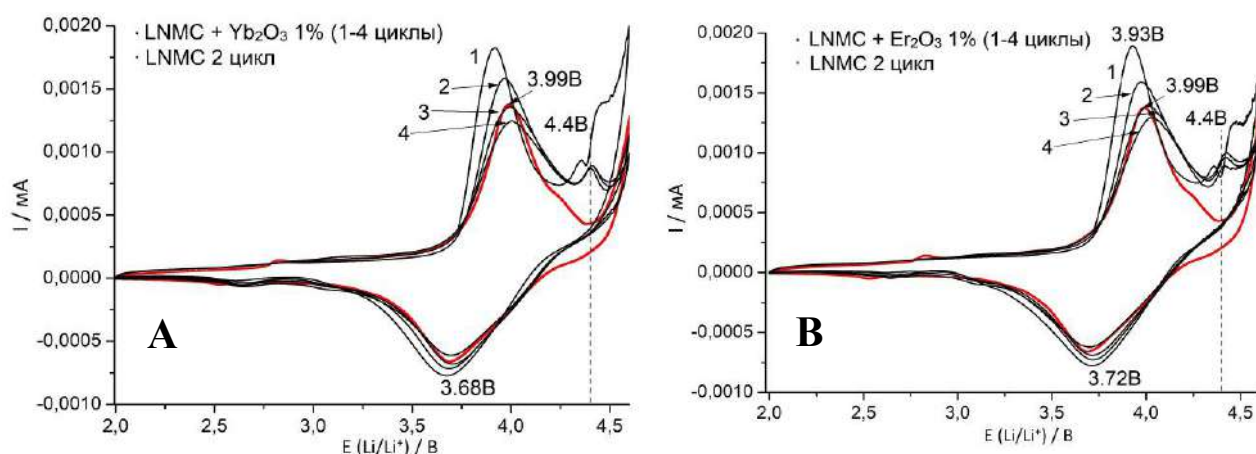


Рис. 76. Циклические вольтамперограммы композитов $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ с Yb_2O_3 (1 масс. %) (А) и Er_2O_3 (1 масс. %) (В) после термообработки при 850°C . Скорость развертки потенциала 50 мкВ/с.

По всей видимости, отсутствие проводимости по Li^+ и низкая электронная проводимость оксидов Yb_2O_3 и Er_2O_3 отрицательно сказываются на электрохимических свойствах полученных композитов. Таким образом, несмотря на высокую химическую

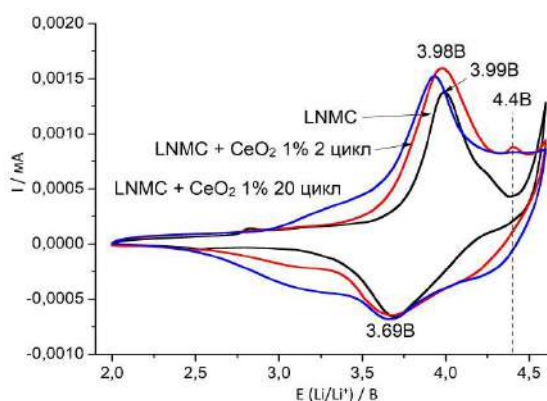


Рис. 77. Циклические вольтамперограммы композитов $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ с CeO_2 (1 масс. %, покрытие). Скорость развертки потенциала 50 мкВ/с.

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. Электрохимическая емкость данного композита составляет 208 мАч/г, что значительно выше чем у чистого $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ и композитных материалов с другими оксидами (Рис. 77). При этом значение данного параметра на 20 цикле увеличивается до 230 мАч/г. Кроме этого профиль ЦВА кривых значительно отличается от чистого $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ и его композитов с оксидами эрбия и иттербия, что свидетельствует о появлении новых процессов при интеркаляции/деинтеркаляции ионов Li^+ в структуру активного материала. Наблюдаемые аномалии указывают 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 сводится к формированию барьерного покрытия и заслуживает более детального изучения.

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

Одним из основных факторов, определяющих электрохимические свойства композитных катодных материалов, наряду с составом и количеством второго компонента, является морфология его частиц и характер их распределения, которые в первую очередь зависят от используемого метода синтеза композита.

Для оценки влияния методов введения диоксида церия на морфологию и функциональные свойства катодных композитов «Li[Li_{0.13}Ni_{0.2}Mn_{0.47}Co_{0.2}]O₂ – CeO₂», синтез материалов, содержащих 1-5 масс. % CeO₂, проводили двумя методами: соосаждением церия с переходными металлами при синтезе Li[Li,Ni,Mn,Co]O₂ и нанесением покрытий CeO₂ на предварительно синтезированный Li[Li,Ni,Mn,Co]O₂. Схема синтеза, детали которого описаны в главе 3.1.6, представлена на рисунке 78.

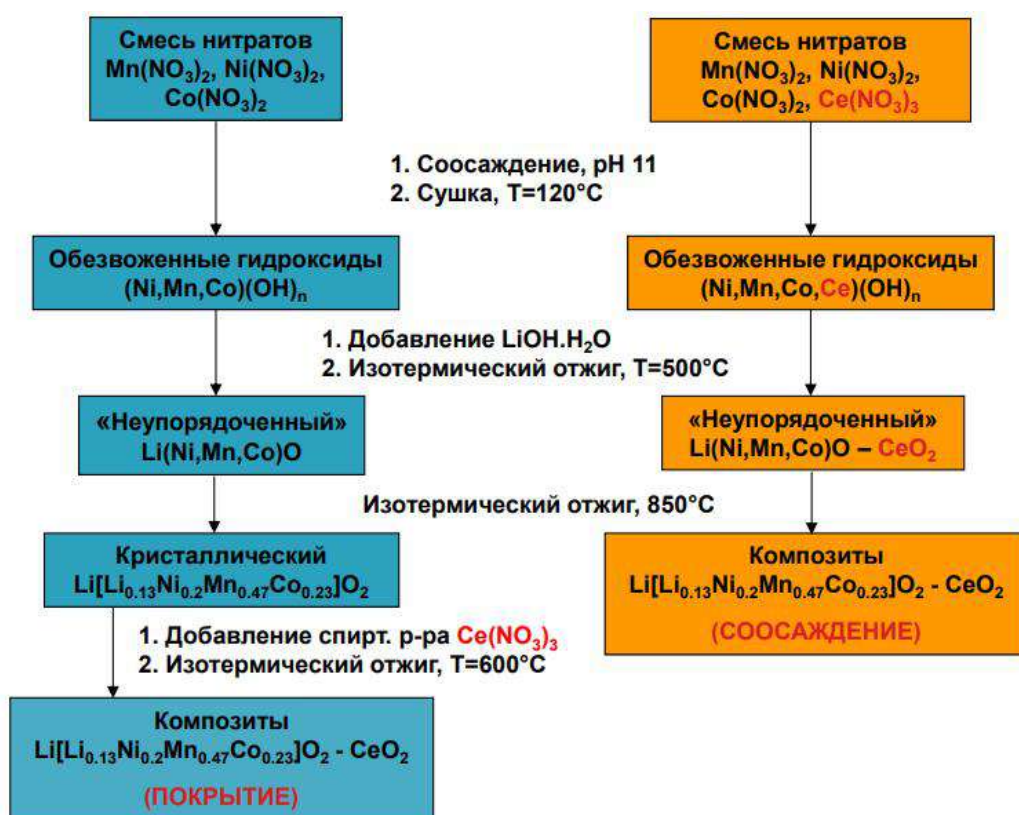


Рис. 78. Схема получения композитов на основе «Li[Li_{0.13}Ni_{0.2}Mn_{0.47}Co_{0.2}]O₂ – CeO₂».

4.5.1. Композиты «Li[Li_{0.13}Ni_{0.2}Mn_{0.47}Co_{0.2}]O₂ – диоксид церия», синтезированные методом соосаждения церия и переходных металлов.

Результаты рентгенофазового анализа композитов, полученных этим методом, хорошо согласуются с результатами, изложенными в предыдущем разделе, и подтверждают высокую химическую инертность оксида церия по отношению к Li[Li,Ni,Mn,Co]O₂ - пики CeO₂ отчетливо заметны на дифрактограмме даже при его 2%-ном содержании (Рис. 79). При этом сохранение расщепления пар рефлексов 018/110 и

012/006 $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ на дифрактограммах композитных фаз свидетельствует о высокой степени катионного упорядочения ионов Li^+ и Ni^{2+} между подрешетками активной фазы, а также об отсутствии влияния диоксида церия на заселенность позиций в структуре $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$. Пик в районе 21° на дифрактограммах $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ и композитных фаз свидетельствует о наличии дополнительного упорядочения в подрешетке переходных металлов (гл. 2.5.8).

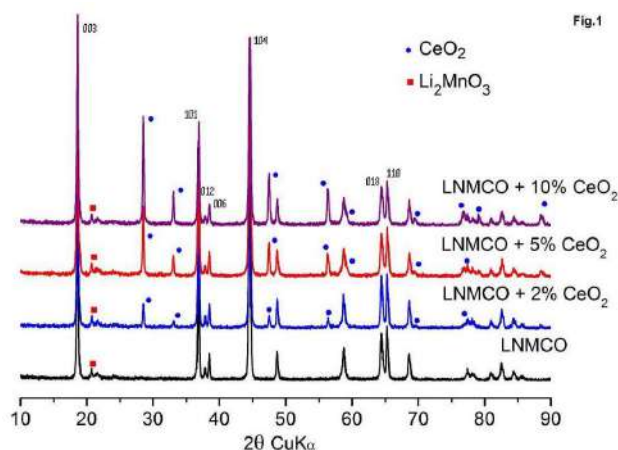


Рис. 79. Дифрактограммы композитов « $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ (LNMCO) – CeO_2 » с различным содержанием диоксида церия, полученных методом соосаждения.

Табл. 13. Фазовый состав композитов $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2 - \text{CeO}_2$, полученных методом соосаждения. Уточнение профилей дифрактограмм представлено в Приложении 1.

Образец	$\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ $R\bar{3}m$, масс. %	CeO_2 $Fm\bar{3}m$, масс. %	Li_2CO_3 C2/c, масс. %
CeO_2	-	100	-
LNMC – 2 % CeO_2	96-97	2-3	< 1
LNMC – 5% CeO_2	94-95	4-5	< 1
LNMC – 10% CeO_2	89-91	10-12	< 1

Табл. 14. Параметры элементарных ячеек композитов $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2 - \text{CeO}_2$ ($R\bar{3}m$), полученных методом соосаждения.

Образец	Формула LNMC	a , Å	c , Å	Параметр CeO_2 , Å	R_{wp} , %
LNMC	$\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$	2.8557(1)	14.242(1)	-	19.77
CeO_2	-	-	-	5.4074(7)	17.37
LNMC – 2% CeO_2 (соосаждение)	$\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$	2.8553(1)	14.245(1)	5.409(1)	13.3
LNMC – 5% CeO_2 (соосаждение)	$\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$	2.8531(1)	14.239(1)	5.408(1)	14.34
LNMC – 10% CeO_2 (соосаждение)	$\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$	2.8540(1)	14.243(1)	5.409(1)	15.65

Электронные микрофотографии $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ и его композитов с различными количествами диоксида церия представлены на рисунке 80.

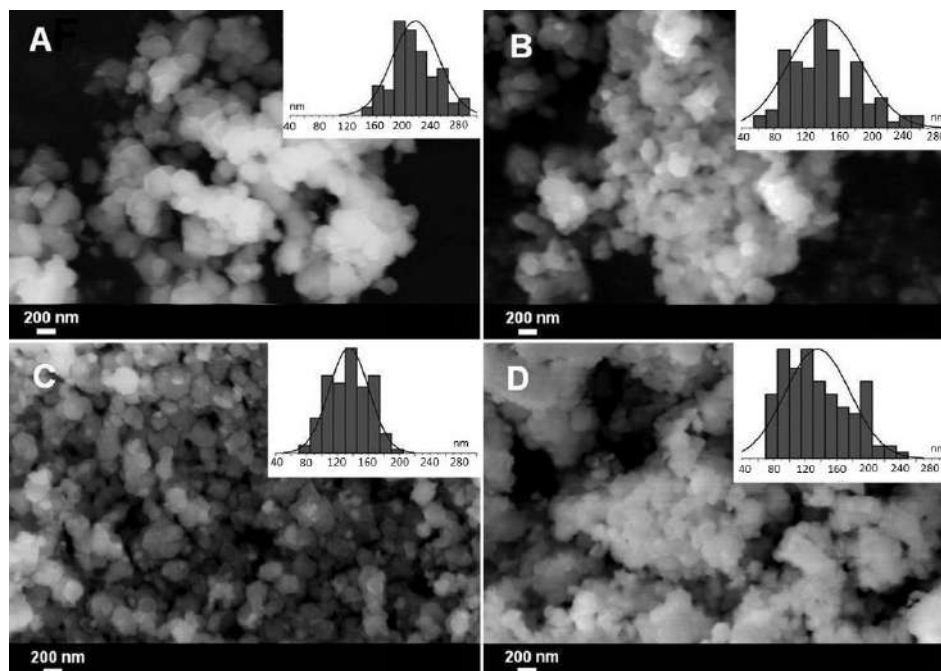


Рис. 80. Электронные микрофотографии $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ (A) и его композитов с 2 (B), 5 (C) и 10 масс. % CeO_2 (D), полученные методом одновременного соосаждения.

Видно, что при введении диоксида церия происходит увеличение ширины распределения частиц $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ по размерам. Так, для исходной фазы наибольшее количество частиц лежит в диапазоне 190-230 нм, тогда как в композитных фазах соответствующие максимумы гораздо шире, находясь в пределах 90-190 нм, 100-170 нм и 90-150 нм для композитов с 2, 5 и 10 масс. % CeO_2 . По всей видимости, при введении диоксида церия на самых начальных стадиях синтеза частицы CeO_2 , находясь между зернами $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$, могут частично замедлять их рост, а также препятствовать их дальнейшему срастанию в большие агломераты.

При этом увеличение количества вводимого CeO_2 способствует более эффективному замедлению образования и уменьшению размеров агломератов. Сходные способы уменьшения размера частиц и агломератов с помощью введения добавок активно используются при синтезе функциональной керамики и описаны, например, в [246]. Присутствие частиц CeO_2 в объеме композитов, способствующее торможению роста кристаллитов $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$, подтверждается данными прямых наблюдений при помощи просвечивающей электронной микроскопии (Рис. 81).

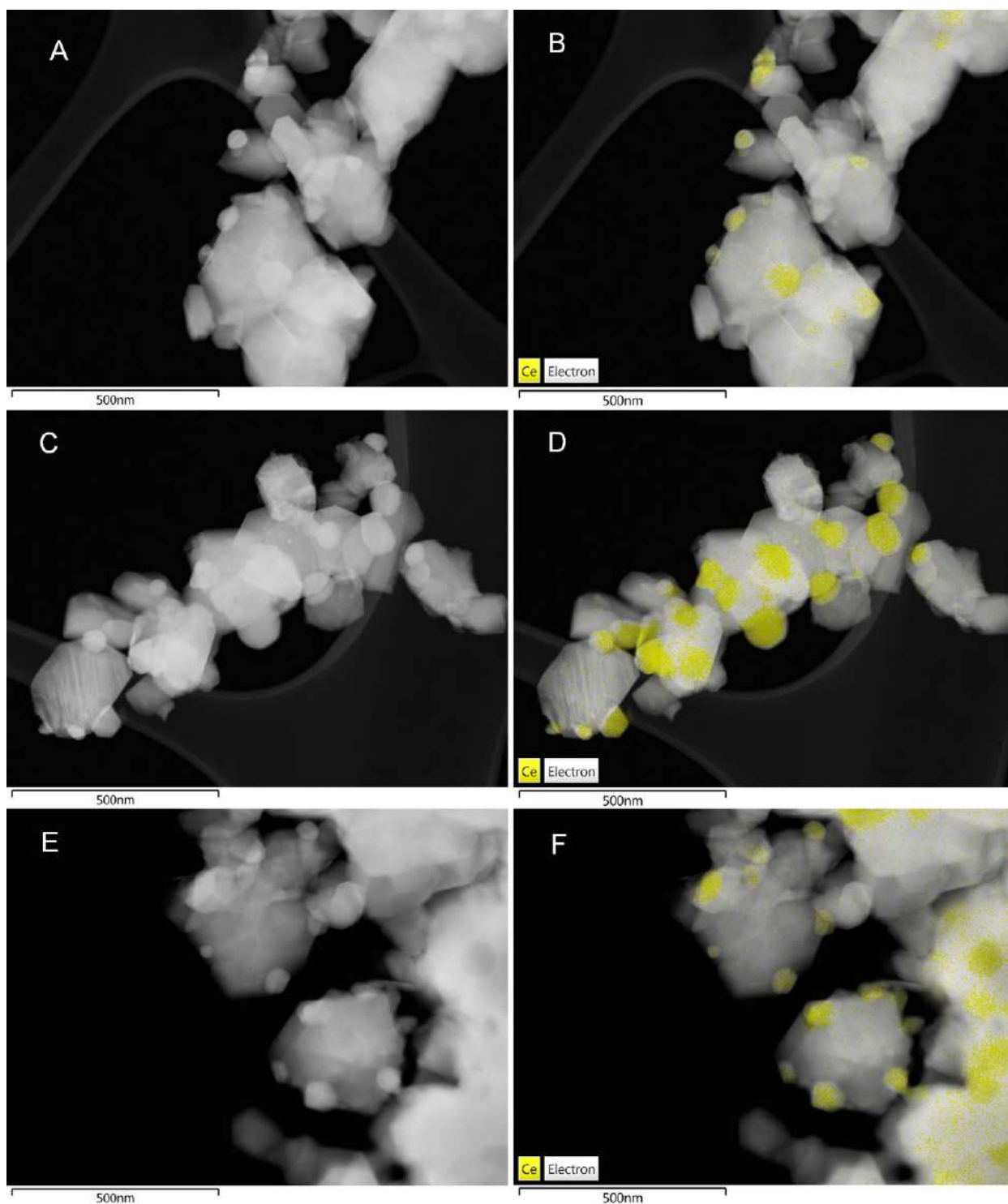


Рис. 81. ПЭМ-микрофотографии и EDX-карты распределения церия в $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ (A) и его композитах, содержащих 2 (A-B), 5 (C-D) и 10 масс. % CeO_2 (E-F), полученных методом одновременного соосаждения.

Отчетливо видно, что частицы диоксида церия с размерами около 50 нм распределены по границам отдельных, более крупных частиц $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$. При этом введение химически инертных частиц CeO_2 на ранних стадиях синтеза позволяет диоксиду церия быть равномерно распределенным как на границах

кристаллитов $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$, лежащих на поверхности, так и в объеме агломератов из частиц $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$.

Данные SEM-EDX (Рис. 82) свидетельствуют о равномерном распределении церия и остальных элементов по объему композита.

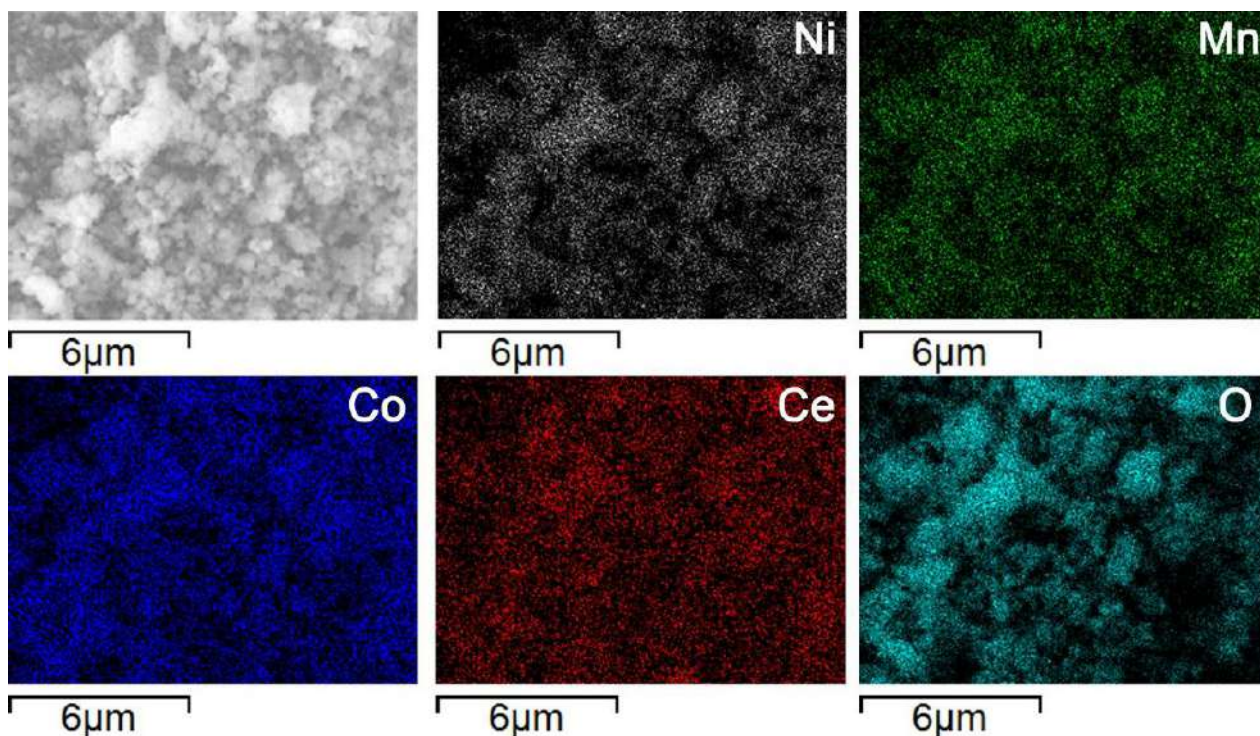


Рис. 82. Электронные микрофотографии и EDX-карты распределения различных элементов в композите « $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2 - 5 \text{ масс. \% CeO}_2$ ».

На рисунке 83 представлены циклические вольтамперограммы $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ и его композитов с диоксидом церия.

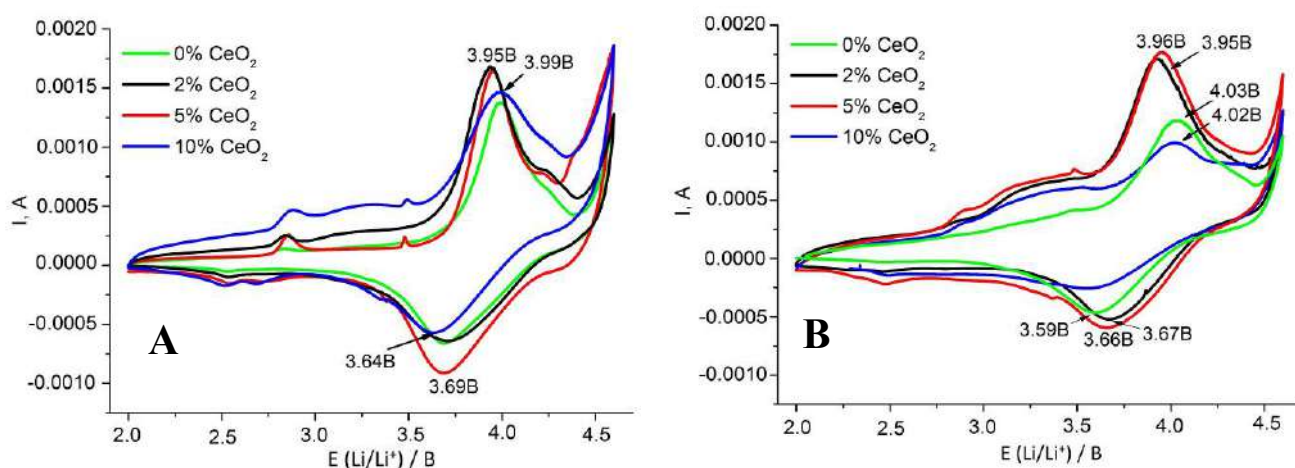


Рис. 83. Циклические вольтамперограммы композитов с различным содержанием CeO_2 на 2-м цикле (А) и после циклирования при скоростях 20-100 мА/г, 20 цикл (В).

Уже на 2-м цикле четко заметны различия в ходе кривых ЦВА различных композитов, по характерным особенностям которых исследуемые материалы можно разбить на 2 группы. В первую из них входят композиты с содержанием CeO_2 2 и

5 масс. %, а ко второй относятся $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ и его композит с 10 масс. % диоксида церия. Согласно таблице 15, для ЦВА первой группы характерна незначительная разность между положениями анодного и катодного пиков при циклировании - 0.236 В и 0.263 В для композитов, содержащих 2 и 5 масс. % CeO_2 , соответственно. При этом после 20-го цикла (при циклировании при скоростях разряда 20-100 мА/г) данные значения разности увеличиваются незначительно, на 0.022 В и 0.025 В, соответственно. Данный факт говорит о сохранении стабильности структуры $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ в этих материалах при циклировании, а также о высокой степени обратимости процессов интеркаляции-деинтеркаляции ионов Li^+ в данных композитах.

Табл. 15. Координаты зарядных и разрядных пиков на кривых ЦВА $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ (LNMC) и его композитов с CeO_2 .

Образец	2-й цикл		Δ	20-й цикл		Δ
	Пик заряда, В	Пик разряда, В		Пик заряда, В	Пик разряда, В	
LNMC	3.990	3.689	0.301	4.031	3.598	0.433
LNMC+2% CeO_2	3.945	3.709	0.236	3.930	3.672	0.258
LNMC+5% CeO_2	3.952	3.689	0.263	3.950	3.662	0.288
LNMC+10% CeO_2	3.989	3.637	0.352	4.022	-	-

Разность координат пиков катодной и анодной области на кривых ЦВА материалов второй группы, $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ и его композита с 10 масс. % CeO_2 , изначально больше, чем аналогичная разность для материалов первой группы, и увеличивается еще больше после циклирования на высоких токах разряда. На 20-м цикле разность хода на кривой $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ увеличивается более чем на 0.13 В и составляет 0.433 В. При этом на ЦВА композита с 10 масс. % CeO_2 видно, что интеркаляция ионов Li^+ в структуру $\text{Li}_x[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ протекает уже практически во всем диапазоне потенциалов.

Одно из возможных объяснений различий в процессах интеркаляции-деинтеркаляции лития в материалах первой и второй групп связано с различиями в их микроморфологии. Введение диоксида церия на начальной стадии фазообразования ограничивает срастание отдельных частиц $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ в агломераты и тем самым увеличивает их активную поверхность и площадь контакта с электролитом. Поскольку при транспорте ионов Li^+ из электролита в структуру $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ лимитирующей стадией является диффузия Li^+ в твердой фазе, то увеличение площади контакта существенно снижает поляризацию, которая способствует появлению дефектов в структуре фазы и обеспечивает увеличение суммарного потока ионов Li^+ с поверхности $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ в его объем. При циклировании исходного крупнокристаллического $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ ввиду меньшей площади активной

поверхности поляризация заметно выше, а в случае композита с 10 процентным содержанием диоксида церия возникает дополнительное экранирование поверхности $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ частицами CeO_2 . Кроме этого, достаточно высокое содержание диоксида церия уменьшает удельную массу активного вещества и удельные характеристики композита.

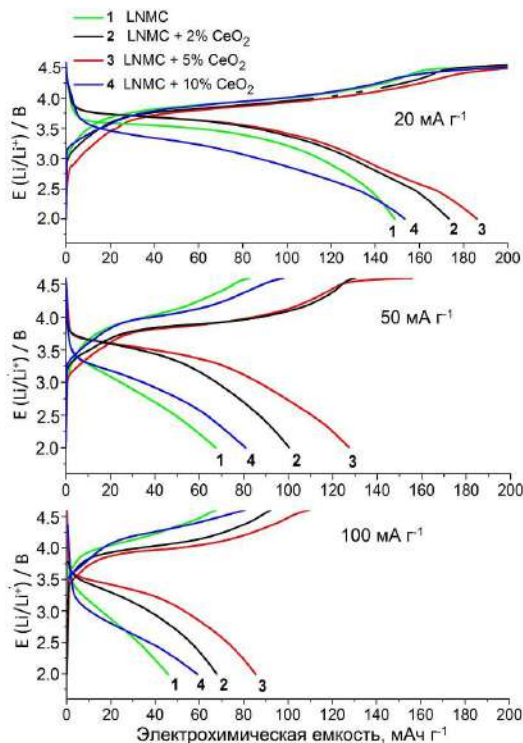


Рис. 84. Зарядно-разрядные кривые композитов « $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ (LNCM) – CeO_2 » при различных скоростях разряда. Диапазон потенциалов при циклировании 2-4.6 В. Номера циклов соответствуют Рис. 83А.

Данные гальваностатического циклирования достаточно хорошо коррелируют с данными ЦВА. Материалы первой группы отличаются от второй не только более высокой обратимостью процессов интеркаляции лития при циклировании, но и более высокими значениями емкости, особенно при повышении тока разряда. При плотности тока 20 мА/г емкости композиты с 5%- и 2 %-ным содержанием диоксида церия составляют 188 мА·ч/г и 174 мА·ч/г. При этом электрохимические емкости материалов второй группы - исходного $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ и композита с 10% CeO_2 - заметно ниже и составляют 152 мА·ч/г и 156 мА·ч/г, соответственно. При увеличении плотности тока до 50 и 100 мА/г разница между электрохимическими показателями материалов двух групп становится еще более заметной (Рис. 84). При этом следует отметить, что все исследуемые материалы демонстрируют достаточно высокую стабильность значений емкости при циклировании (Рис. 85). Из литературных данных известно, что циклирование при повышенных значениях тока разряда сопровождается более интенсивной деградацией, в результате чего значения емкости при повторном циклировании при 20 мА/г после

циклирования при 100 мА/г оказываются меньше первоначальных. В данном случае это уменьшение не столь велико, особенно для композита с 5% CeO_2 , что демонстрирует его повышенную устойчивость к электрохимической деградации.

Более интенсивное падение значений емкости материалов второй группы при увеличении тока разряда так же, как и в предыдущем случае, можно объяснить более крупным размером кристаллитов для чистого $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ и плохой электронной проводимостью композита с 10% CeO_2 .

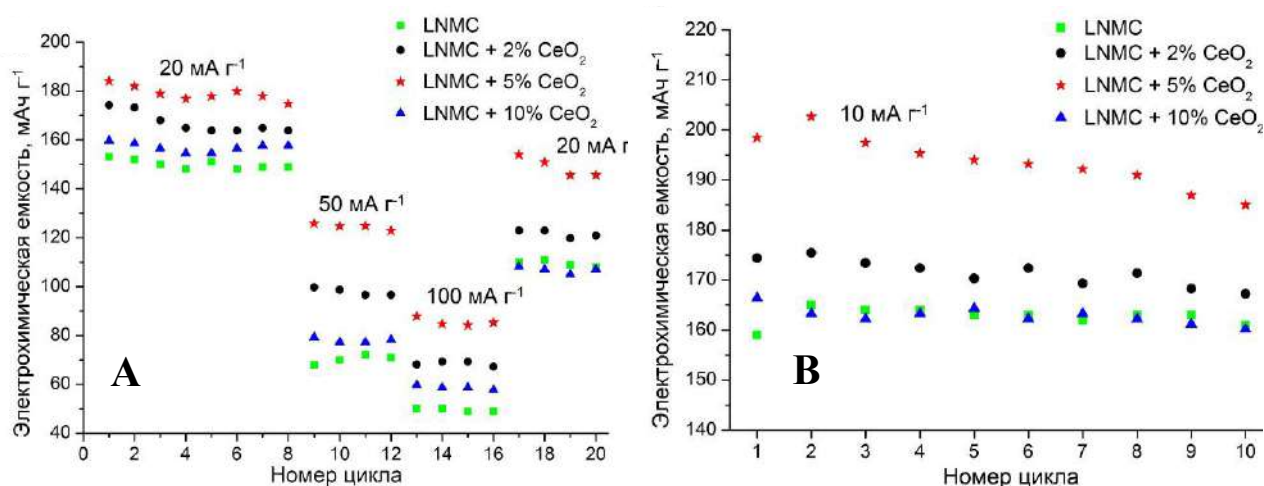


Рис. 85. Электрохимическая емкость композитов « $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ (LNMC) – CeO_2 » с различным содержанием диоксида церия, полученных методом соосаждения, при циклировании при различных скоростях разряда 10-100 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$.

Однако более высокие значения емкости композитов с 2% и 5% CeO_2 , чем у материалов второй группы, вряд ли связаны с особенностями морфологии этих материалов. Обращает на себя внимание то, что эти значения, особенно при малых значениях тока (Рис. 85В), не могут быть реализованы только с использованием традиционных механизмов компенсации заряда за счет повышения до предельных значений степеней окисления переходных металлов в $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$. Значения емкости $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ свыше 170-175 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ предполагают реализацию иных, отличных от хорошо изученных для LiMeO_2 окислительно-восстановительных процессов в катионной подрешетке $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ при интеркаляции-деинтеркаляции лития. На это указывают и отмечавшиеся ранее отличия кривых ЦВА материалов первой группы от второй (Рис. 83), значения емкости для которой вполне укладываются в рамки традиционной схемы компенсации заряда. В то же время малая интенсивность и размытый характер аномалий, наблюдаемых на кривых ЦВА материалов первой группы, затрудняют их соотнесение с конкретными окислительно-восстановительными процессами.

4.5.2. Композиты « $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ – диоксид церия», синтезированные методом покрытия.

В качестве альтернативного метода введения CeO_2 в состав композита использовался метод, широко используемый при нанесении барьерных покрытий. Для этого различные количества спиртового раствора нитрата церия (1, 3.5, 5 масс. % в пересчете на CeO_2) смешивали с предварительно синтезированным порошком $\text{Li}(\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$, высушивали на воздухе и подвергали изотермическим отжигам при 600°C (гл. 3.1.6).

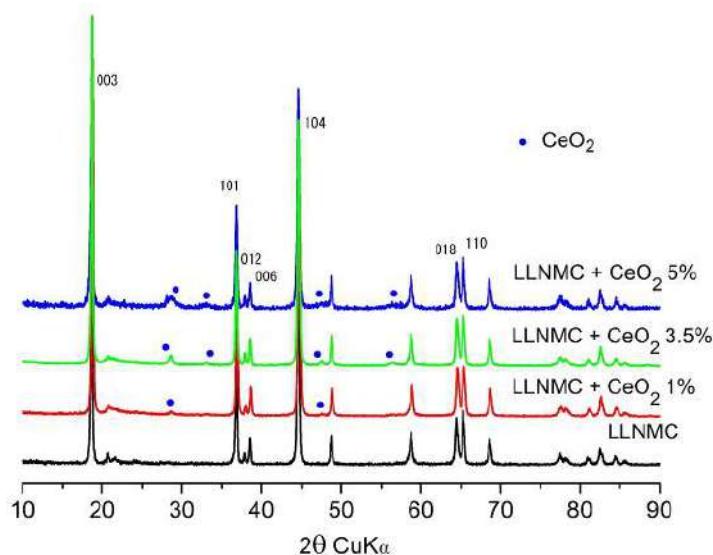


Рис. 86. Дифрактограммы $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ и его композитов с диоксидом церия, полученных методом нанесения покрытия.

Табл. 16. Фазовый состав композитов $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2 - \text{CeO}_2$, полученных методом покрытия. Уточнение профилей дифрактограмм представлено в Приложении 1.

Образец	$\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ R3-m, масс. %	CeO_2 Fm-3m, масс. %	Li_2CO_3 C2/c, масс. %
CeO_2	-	100	-
LNMC – 1 % CeO_2	98-100	< 1	< 1
LNMC – 3.5% CeO_2	96-98	2-3	< 1
LNMC – 5% CeO_2	94-95	4-5	< 1

Табл. 17. Параметры элементарных ячеек композитов $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2 - \text{CeO}_2$ (R3m), полученных методом покрытия.

Образец	Формула LNMC	a , Å	c , Å	Параметр CeO_2 , Å	R_{wp} , %
LNMC	$\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$	2.8557(1)	14.242(1)	-	19.77
CeO_2	-	-	-	5.4074(7)	17.37
LNMC – 1% CeO_2 (покрытие)	$\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$	2.8566(1)	14.242(1)	-	16.37
LNMC – 3.5% CeO_2 (покрытие)	$\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$	2.8556(1)	14.236(1)	-	10.58
LNMC – 5% CeO_2 (покрытие)	$\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$	2.8557(1)	14.237(1)	-	14.84

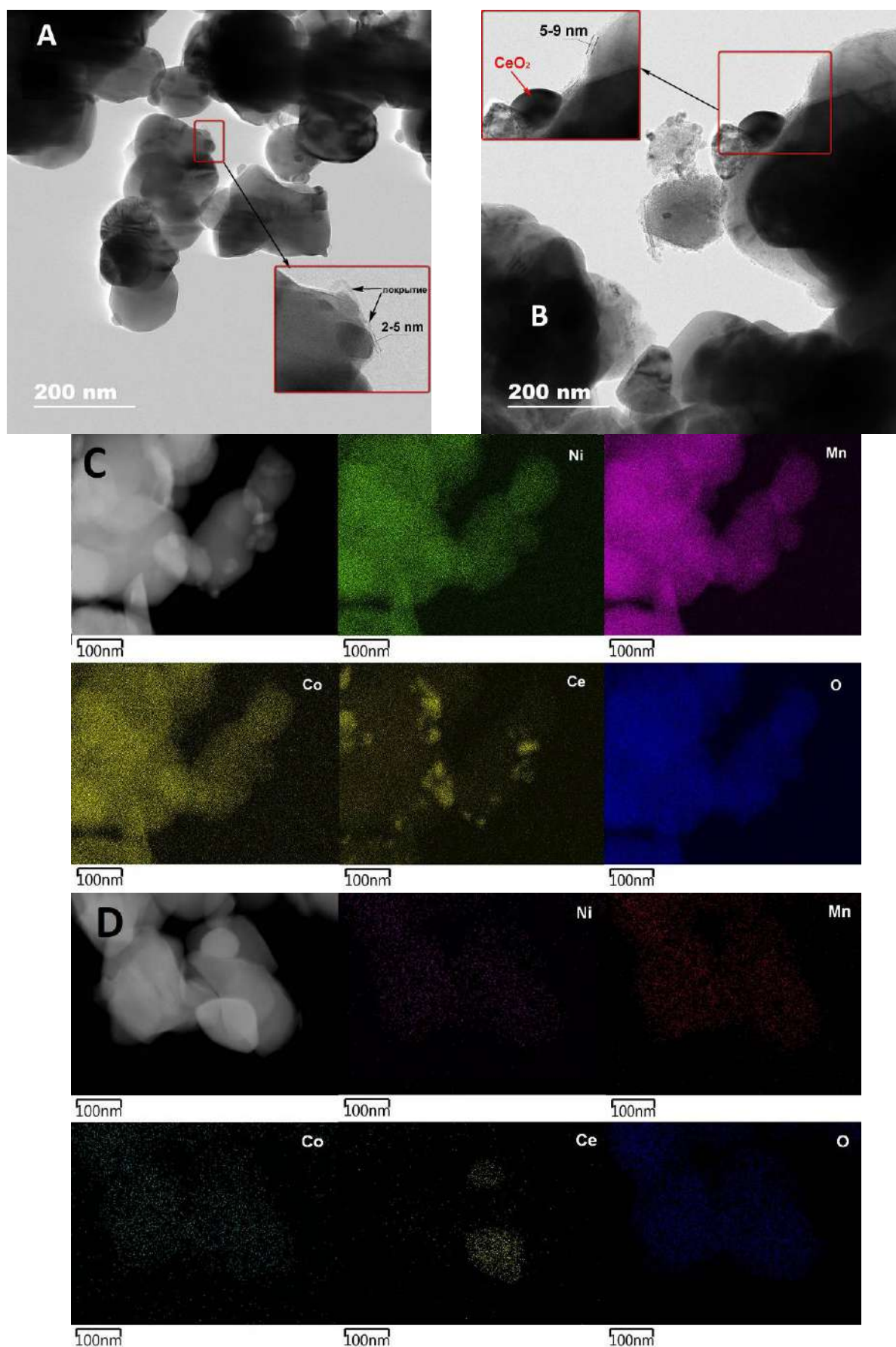


Рис. 87. Электронные микрофотографии (ПЭМ) (A,B) и EDX-карты распределения элементов для композитов « $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2 - \text{CeO}_2$ » с 1 (C) и 5 (D) масс. % CeO_2 .

В полном соответствии с результатами предыдущих исследований, данные рентгенофазового анализа (Рис. 86) не содержат каких-либо следов химического взаимодействия исходной фазы. $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ с покрытием CeO_2 при его нанесении. На дифрактограммах композитных фаз сохраняется расщепление пиков 018 и 110, а также 012/006, и появляются пики, характерные для диоксида церия, интенсивность которых увеличивается при увеличении количества вводимого CeO_2 .

Микрофотографии композитов $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ с CeO_2 (1 масс. %) свидетельствуют о наличии на поверхности фазы как неоднородного покрытия толщиной 2-5 нм (Рис. 87А), так и отдельных частиц с размерами 20-60 нм (Рис. 87С). При увеличении количеств вводимого диоксида церия до 5 масс. % происходит увеличение размера частиц CeO_2 до 80-100 нм (Рис. 87В,Д).

Разрядные кривые гальваностатического циклирования (Рис. 88А, 8П) свидетельствуют об увеличении электрохимической емкости от 155 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ для чистого $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ до 218-220 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ для композита содержащего 1 масс. % CeO_2 ($\text{C}/10$, $E(\text{Li}/\text{Li}^+) = 2.0 - 4.6 \text{ В}$). В то же время увеличение количества CeO_2 до 3.5 и 5 масс. % приводит к существенно меньшему увеличению электрохимической емкости (до 165 и 158 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$, соответственно). Еще большее различие в значениях емкости $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ и его композитов наблюдается при увеличении разрядного тока до 100 mA/г . Отдельно стоит отметить, что композиты, содержащие 1 и 3.5 масс. % диоксида церия, после циклирования на высоких скоростях разряда (Рис. 86В) в диапазоне потенциалов 2.0 – 4.6 В практически не теряют разрядную емкость в отличие от чистого $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ и его композита с 5 масс. % CeO_2 . При увеличении верхней границы циклирования композита с 1 масс. % диоксида церия до 4.8 В разрядная емкость увеличивается до 230-235 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$, значение которой сохраняется даже после циклирования при токе $\text{C}/2$.

Значительное различие в значениях разрядных емкостей чистого $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ и его композита с 1 масс. % CeO_2 уже с первых циклов не может быть отнесено за счет барьерного влияния диоксида церия на процессы химического взаимодействия электролита с частицами активной фазы. На первых циклах при малой скорости разряда различие в результатах взаимодействия электролита с частицами незащищенного $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Co},\text{Mn}]\text{O}_2$ и композитов на его основе не может быть существенным. При этом разрядные емкости $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ и его композитов с 3.5 и 5 масс. % диоксида церия изменяются при циклировании практически синхронно (Рис. 88С), хотя интенсивность барьерного эффекта с увеличением толщины защитного покрытия должна возрастать.

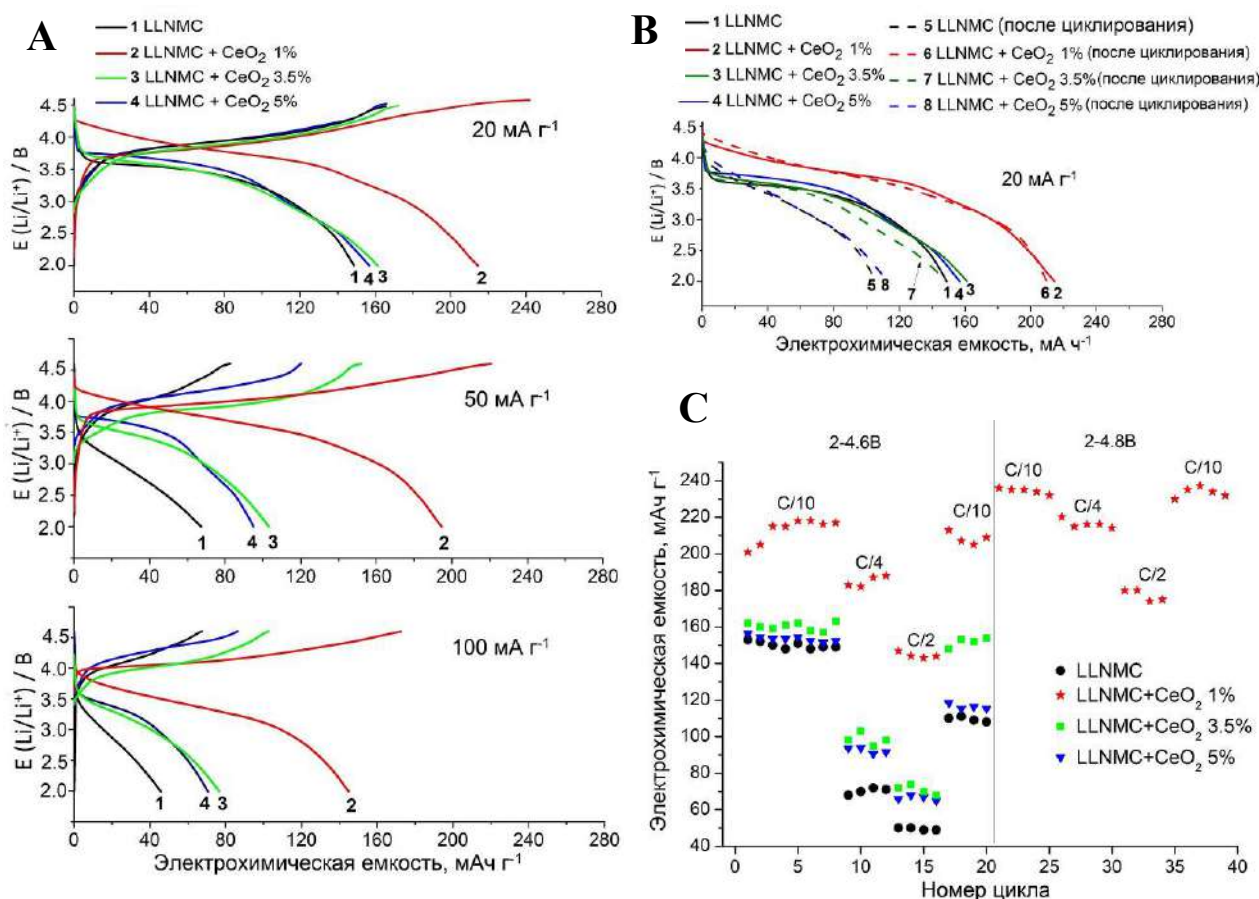


Рис. 88. Разрядно-зарядные кривые $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ и его композитов с диоксидом церия (1-5 масс. %) полученных методом покрытия на 3 цикле (A); на 20 цикле (B) и эволюция изменения разрядных емкостей (C).

На возможную причину увеличения разрядной емкости композита с 1 масс. % диоксида церия указывает сопоставление кривых циклической вольтамперометрии для разных образцов исследуемой серии (Рис. 89). В диапазоне зарядных потенциалов 2-4.1 В наблюдается одинаковый ход кривых ЦВА для $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 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. На зарядном ходе в этом диапазоне потенциалов чистый $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 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.

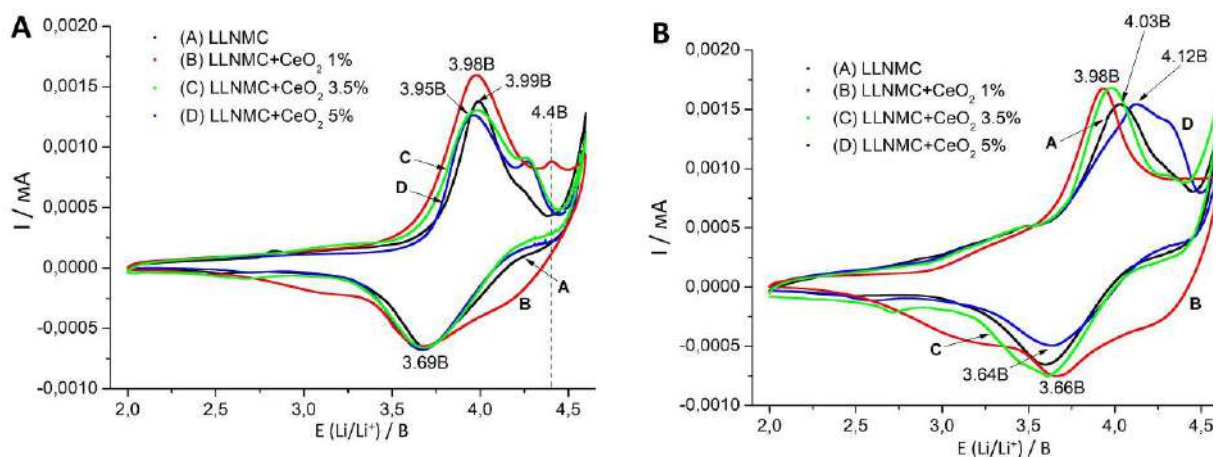


Рис. 89. Кривые циклической вольтамперометрии $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ и его композитов с диоксидом церия (1-5 масс. %) полученных методом покрытия на 3 цикле (А); на 20 цикле (В). Скорость развертки потенциала 50 мкВ/с.

Согласно литературным данным, эта область потенциалов достаточно специфична для окислительно-восстановительных процессов в кислородной подрешетке $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$, в частности, для восстановления ионов O^{2-} [107,131], которое может являться причиной различного поведения ЦВА кривых в этом диапазоне. Нанокристаллический диоксид церия, популярный катализатор процессов окисления, известен своей способностью генерировать аномальные формы кислорода на поверхности своих частиц [250]. Наночастицы CeO_2 на поверхности кристаллитов $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ могут способствовать генерированию различных форм кислорода в зоне контакта с последующим их диффузионным переносом по вакансиям в кислородной подрешетке в объем активного материала в процессе заряда (Глава 2.6). Таким образом, при циклировании композита $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ в присутствии CeO_2 , вероятно, происходит активация окислительно-восстановительных процессов в кислородной подрешетке $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$, 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. 89В).

Кроме этого, перенос ионов $\text{O}^\cdot$ с поверхности активного материала провоцирует миграцию переходных металлов в тетраэдрические пустоты литиевой подрешетки, что в процессе циклирования способствует образованию шпинельной области, на что указывает появление характерных пиков в районе 3.5-2.5 В на разрядных ходах ЦВА-кривых [107,131]. В случае с композитами, содержащими 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 . Кроме того, при увеличении количества вводимого диоксида церия наблюдается средний рост размера его

частиц с 20-60 нм до 100-150 нм (Рис. 87В,D), что должно влиять как на его ионную проводимость, так и на связанную с ней каталитическую активность в процессах окисления. Ранее было показано [250], что 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 процессов восстановления кислорода в В-подрешетке.

4.6. Композиты « $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ – диоксид церия - углерод»

Логичным продолжением модификации катодных материалов данной группы с использованием активирующей добавки CeO_2 является уменьшение сопротивления переноса заряда путем нанесения на них углеродно-органических покрытий, которое может привести к повышению электрохимической емкости композитов при их циклировании на высоких скоростях разряда. Согласно приведенным ранее данным, наиболее актуальна эта проблема для композитов с CeO_2 , полученных методом соосаждения, для которых характерно быстрое снижение емкости при увеличении тока разряда. Для синтеза тройных композитов в качестве прекурсора использовался композит, содержащий 5% CeO_2 , который обеспечивал наибольшее увеличение емкости, а для нанесения углеродного покрытия использовался пиролиз смеси композита с 15 масс. % полистирола в атмосфере аргона при температуре 450°C , приводящий, согласно гл. 3.1.7, к получению наиболее проводящего покрытия.

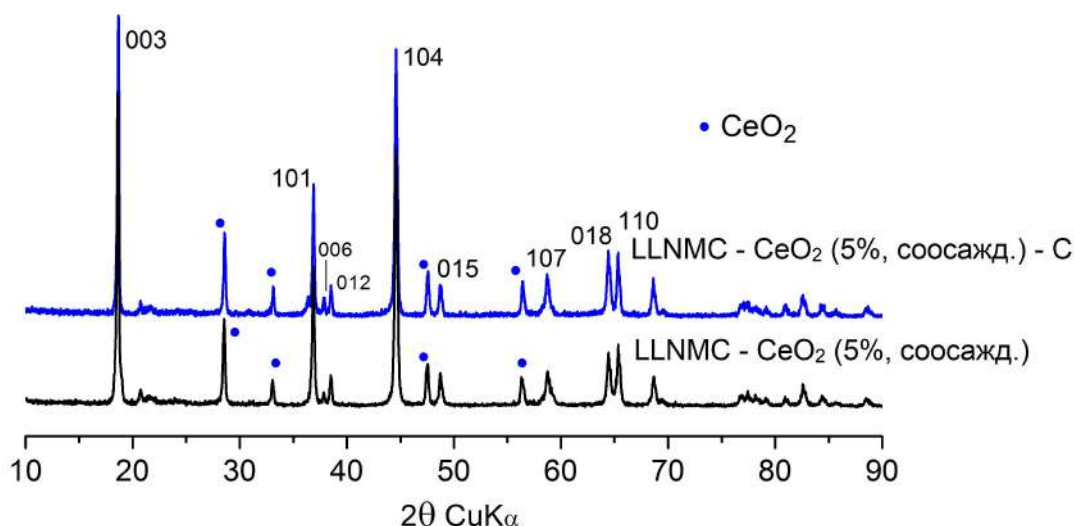


Рис. 90. Дифрактограммы композитов $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ с диоксидом церия и пироуглеродом, полученных пиролизом смесей с полистиролом при температуре 450°C в атмосфере аргона.

Рентгенофазовый анализ полученных композитов « $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ – CeO_2 – пироуглерод» подтвердил не только отсутствие новых примесных фаз, но и сохранение на дифрактограммах расщепления пар рефлексов 018/110 и 012/006 (Рис. 90), что указывает на отсутствие химического взаимодействия между композитами и продуктами пиролиза полистирола.

Термический анализ полученных композитов на воздухе продемонстрировал наличие в них 6 масс. % углеродно-органических продуктов пиролиза полистирола.

Микрофотографии, полученные с использованием энергетически фильтруемой просвечивающей электронной микроскопии (Рис. 91D,E), свидетельствуют о наличии тонкой пленки пироуглеродного остатка, образовавшегося в результате высокотемпературного разложения полистирола на поверхности $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ соответствующих композитов.

Состав полученного пироуглеродного покрытия уточнялся с использованием декомпозиции спектров РФЭС синтезированных композитов (Рис. 92, Табл. 18). Показано, что более 50% спектра полученного пироуглеродного покрытия составляют компоненты, отвечающие С-С и С=С связям органических остатков пиролиза полистирола (Табл. 11). Образование различных связей с кислородом, по всей видимости, вызвано частичным взаимодействием мономерных остатков полистирола с кислородом активной фазы $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ в присутствии Mn^{4+} и Co^{3+} . Наличие вклада компоненты CO_3^{2-} может объясняться адсорбированным из воздуха CO_2 .

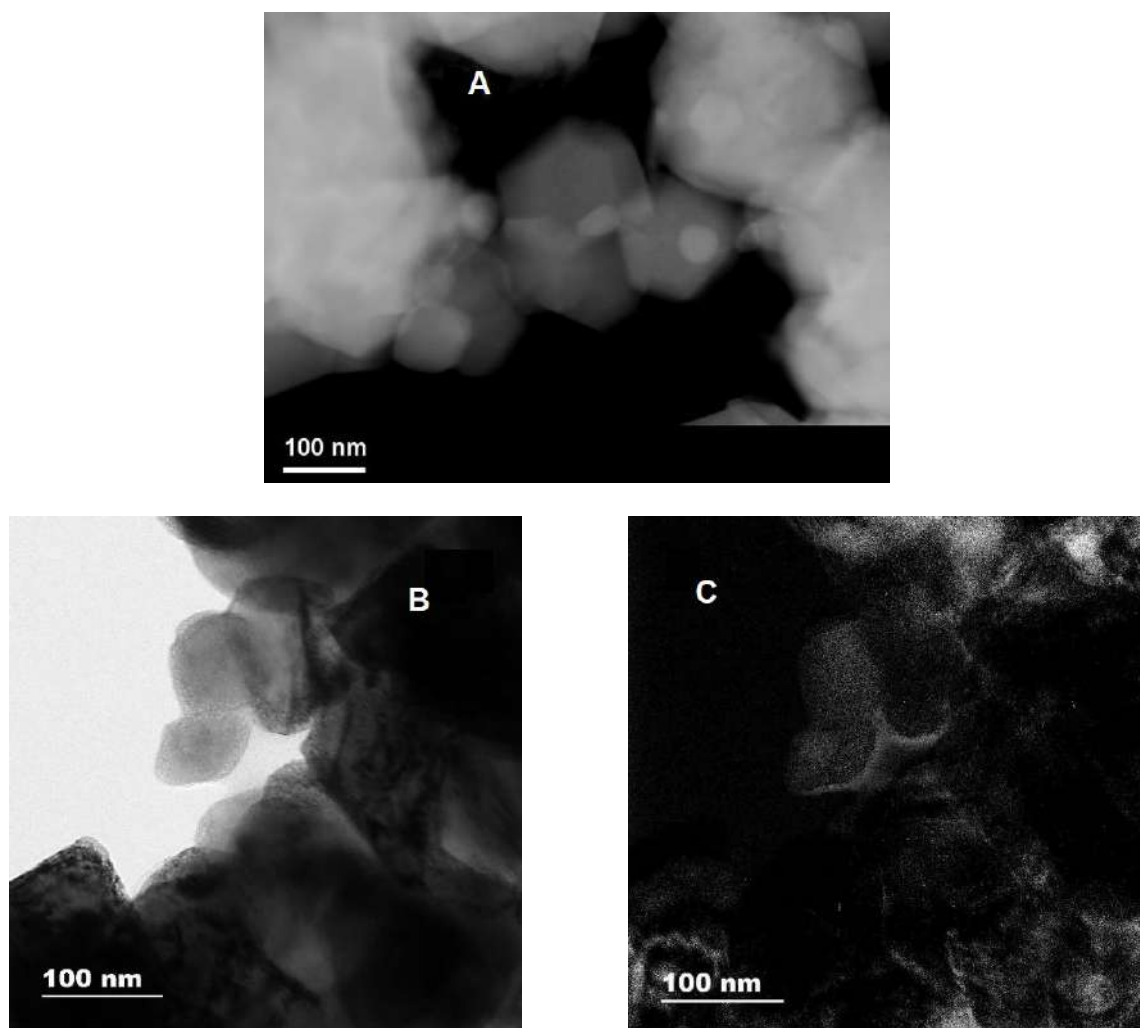


Рис. 91. ПЭМ-микрофотографии различных композитов: (А) $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2 - \text{CeO}_2$ (5%, соосаждение) и (В) $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2 - \text{CeO}_2$ (5%, соосаждение) – пироуглерод; ЭФ ПЭМ-микрофотографии $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2 - \text{CeO}_2$ (5%, соосаждение) – пироуглерод.

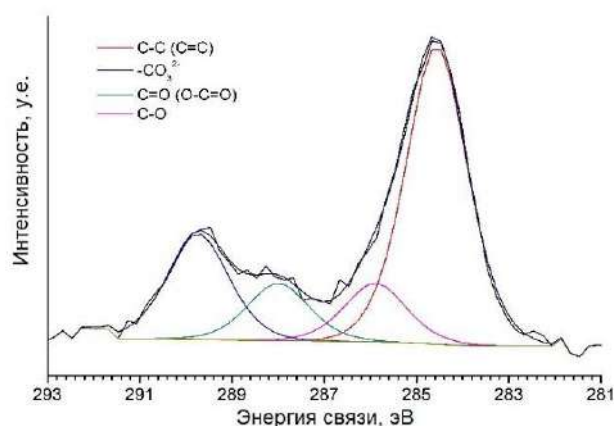
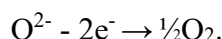


Рис. 92. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2 - \text{CeO}_2$ (5 масс. %, соосаждение) – пироуглерод»

Табл. 18. Доли компонент $\text{C}1s$ спектра, %.

Образец	284.8 eV	285.8 eV	287.8 eV	289.9 eV
	C=C (C–C)	C–O	C=O (O–C=O)	–CO ₃ ^{2–}
LLNMC – CeO ₂ (5 масс. %, соосаждение) – пироуглерод	57,2	11,3	11,1	20,4

Исследование полученных композитов электрохимическими методами анализа свидетельствует об определенных различиях электрохимических процессов в ходе интеркаляции-деинтеркаляции лития при потенциалах 4-4.5 В при наличии и отсутствии CeO₂ в составе композитов (Рис. 93). Характерной особенностью вольтамперной кривой композита « $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ – пироуглерод» является наличие необратимого пика в районе 4.2-4.25 В. По всей видимости, при этом происходит необратимое окисление решеточного кислорода в анионной подрешетке $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$, которое в упрощенном виде можно представить как :



При этом физического выделения газообразного кислорода может не происходить из-за его последующего связывания в Li₂O или Li₂CO₃. При дальнейшем циклировании интенсивность данного пика уменьшается (Рис. 93В).

Для тройных композитов « $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2 - \text{CeO}_2 - \text{пироуглерод}$ » характерно наличие обратимого пика при потенциалах выше 4.2 В, а также высокого среднего значения потенциала разряда в данных композитах (Табл. 19), что позволяет предполагать протекание обратимого окисления O^{2-}/O^- при их циклировании.

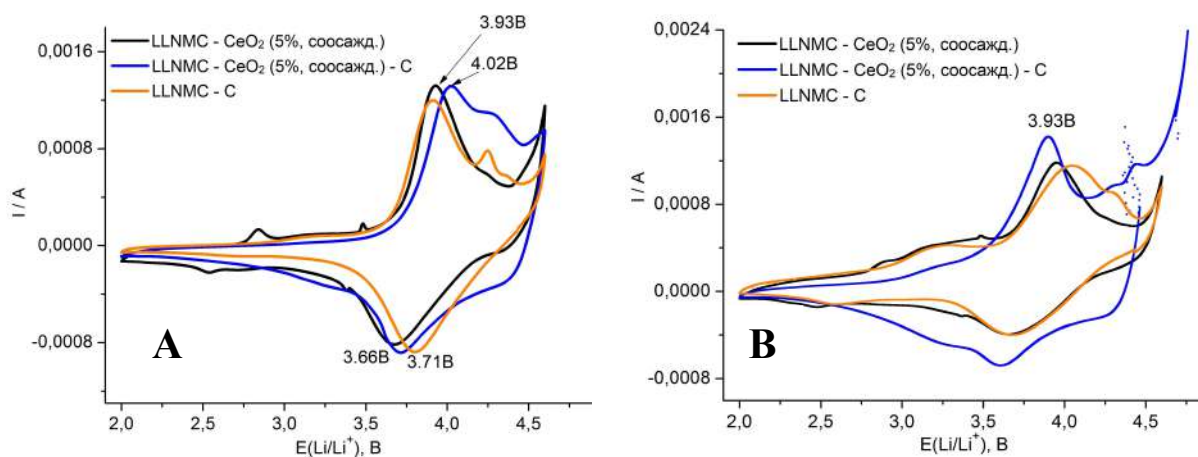


Рис. 93. Циклические вольтамперограммы композитов $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ с диоксидом церия и углеродом, полученные различными методами на 2 цикле (А) и после циклирования при плотностях тока 20 – 1000 mAч г^{-1} .

При разряде в области потенциалов 4.5 – 4.1 В происходит восстановление кислорода O^-/O^{2-} . Наличие соответствующих пиков на кривых ЦВА данных композитов и после циклирования при повышенных токах разряда (Рис. 93В) указывает на устойчивое и возобновляемое протекание данных процессов окисления-восстановления кислорода в ходе циклирования.

Табл. 19. Характеристики гальваностатических и ЦВА-кривых композитов на основе $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$.

Образец	Анодный пик, В	Катодный пик, В	Δ , В	Средний потенциал разряда, В
LLNMC– CeO_2 (5%, соосаждение) – пироуглерод	4.02	3.71	0.31	3.75
LLNMC – CeO_2 (5%, соосаждение)	3.93	3.68	0.25	3.30
LLNMC – пироуглерод	3.92	3.80	0.12	3.73

При этом практически достижимая обратимая емкость $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ при использовании процессов окисления O^{2-}/O^- оказывается гораздо больше по сравнению с обычным обратимым извлечением ионов лития из литиевой подрешетки $\text{Li}(\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ (до 178 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$), при котором компенсация заряда происходит за счет изменения степени окисления переходных элементов. Это подтверждается данными электрохимического циклирования (Рис. 94, 9П). Нельзя исключить, что и нанесение пироуглерода на поверхность композитов $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2 - \text{CeO}_2$ также может приводить к дополнительной активации кислородной подрешетки LiMeO_2 , которая, в свою очередь, приводит к заметному увеличению среднего разрядного потенциала и разрядной емкости образовавшегося тройного композита до 200 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ (20 mA/г) при циклировании в диапазоне потенциалов 2-4.6 В. При повышении верхней границы

потенциала до 4.8 В разрядная емкость «тройного» композита увеличивается до 215 мА·ч/г.

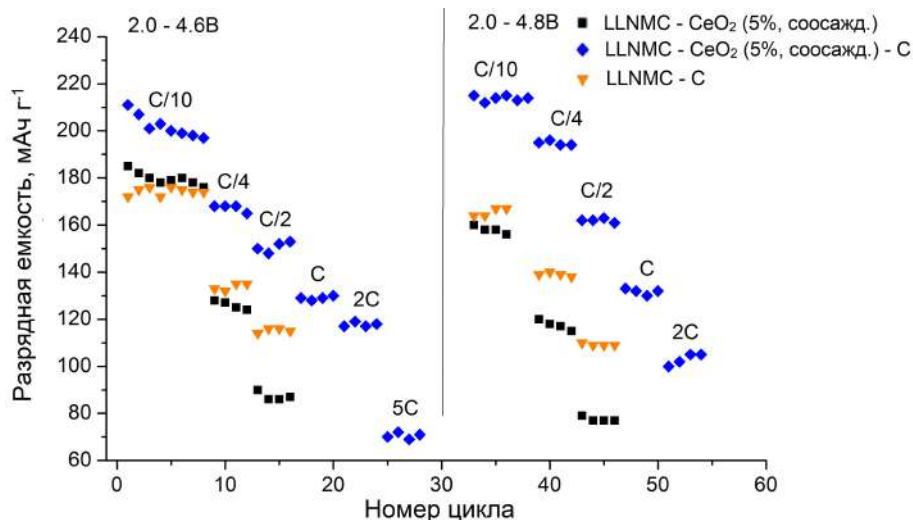


Рис. 94. Значения разрядных емкостей при циклировании различных композитов.

Согласно результатам спектроскопии электрохимического импеданса, нанесение пироуглеродного покрытия на поверхность частиц бинарного композита с CeO_2 , как и ожидалось, после второго цикла практически не оказывает влияния на сопротивление переноса заряда ионов Li^+ через границу электролит-твердая фаза, оставляя значения сопротивления практически неизменными относительно первоначального композита (Рис. 95А). В то же время после циклирования при высоких токах разряда (Рис. 95В) влияние пироуглеродного покрытия увеличивается. Сопротивление переноса заряда пироуглеродных композитов оказывается меньше, чем у соответствующих им «бинарных» составов, что, по всей видимости, объясняется уменьшением поляризации на границе раздела фаз при нанесении углеродного покрытия.

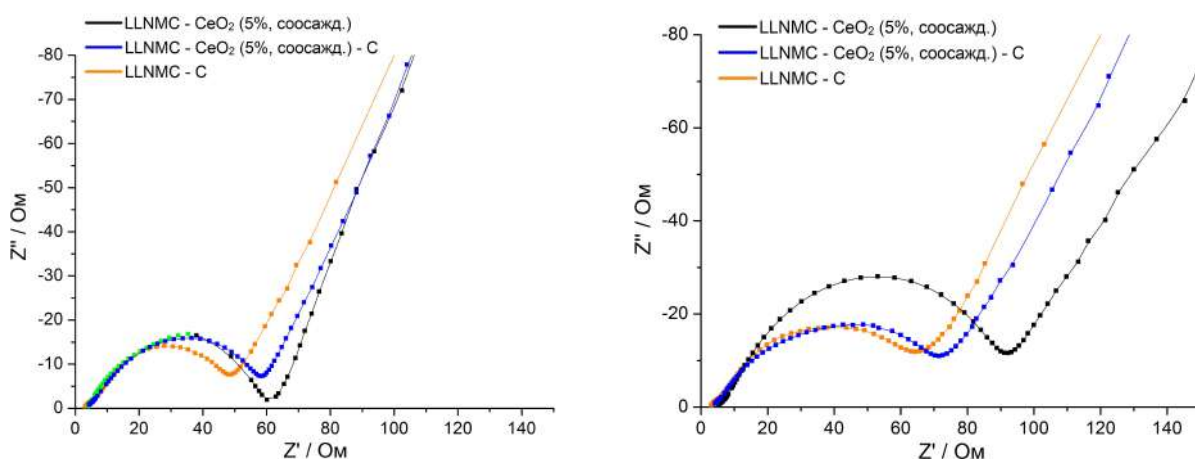


Рис. 95. Годографы электрохимического импеданса композитов $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ с диоксидом церия и углеродом на 2-м цикле (А) и после циклирования (20 цикл) при плотностях тока 20 – 1000 мАч г^{-1} (В).

На рисунке 96 представлены графики зависимости эффективных коэффициентов диффузии ионов лития в композитных материалах в ходе их деинтеркаляции, вычисленные двумя различными способами: из результатов спектроскопии электрохимического импеданса и математической обработкой кривых гальваностатического прерывистого титрования. Обоими методами показано, что эффективный коэффициент диффузии тройного композита «Li[Li,Ni,Mn,Co]O₂ - CeO₂ - пироуглерод» имеет более высокие значения ($10^{-8} - 10^{-10}$ см²/с) по сравнению с двойным, что указывает на эффективность уменьшения поляризации путем нанесения углеродного покрытия. Наименьшие значения коэффициента диффузии ($10^{-9} - 10^{-12}$ см²/с) наблюдаются для бинарного композита Li[Li_{0.13}Ni_{0.2}Mn_{0.47}Co_{0.2}]O₂ - CeO₂, что может объясняться высоким содержанием в нем неактивного и не обладающего электронной проводимостью диоксида церия. Рассчитанные значения коэффициентов диффузии соотгласуются с литературными данными [237].

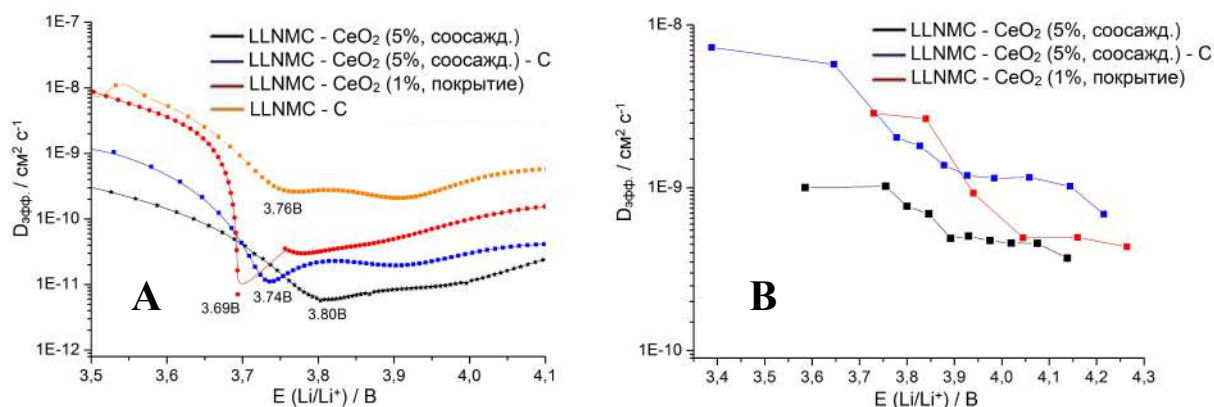


Рис. 96. Коэффициенты диффузии композитов, рассчитанные из годографов электрохимического импеданса (А) и кривых гальваностатического прерывистого титрования (В).

Таким образом, приведенные данные подтверждают, что создание композитов Li[Li,Ni,Mn,Co]O₂ - CeO₂ - пироуглерод является весьма эффективным методом улучшения функциональных параметров катодных материалов на основе Li[Li,Ni,Mn,Co]O₂. К необычным эффектам, обнаруженным при исследовании этих композитов, можно отнести возможность использования углеродного покрытия не только для увеличения электропроводности, но и для увеличения электрохимической емкости катодных материалов до значений свыше 200 мА·ч/г. Эффект, наблюдаемый в композите Li[Li_{0.13}Ni_{0.2}Mn_{0.47}Co_{0.2}]O₂ - CeO₂ - пироуглерод, может объясняться синергетическим воздействием CeO₂ и пироуглерода на активацию окислительно-восстановительных процессов в анионной подрешетке Li[Li,Ni,Mn,Co]O₂.

5. 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 CeO_2 на окислительно-восстановительные процессы в зоне контакта $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ и CeO_2 .
4. Установлено, что одновременное присутствие CeO_2 и углерода в композитах на основе $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$ 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 $\text{Li}[\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co}]\text{O}_2$.

6. Список используемой литературы

- [1] J.R. Dahn, R. Fong, M.J. Spoon, Suppression of staging in lithium-intercalated carbon by disorder in the host, *Phys. Rev. B.* 42 (1990) 6424–6432.
- [2] S. Candelaria, Y. Shao, W. Zhou, X. Li, J. Xiao, J. Zhang, Y. Wang, J. Liu, J. Li, G. Cao, Nanostructured carbon for energy storage and conversion, *Nano Energy.* 1 (2012) 195–220.
- [3] J. Hou, Y. Shao, M. Ellis, B. Moore, B. Yi, Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 15384–15402.
- [4] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti, C. Capiglia, Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries, *J. Power Sources.* 257 (2014) 421–443.
- [5] L. Aldon, P. Kubiak, M. Womes, J. Jumas, J. Olivier-Fourcade, J. Tirado, J. Corredor, C. Perez Vicente, Chemical and electrochemical Li-insertion into the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5721–5725.
- [6] J. Szczech, S. Jin, Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes, *Energy Environmental Sci.* 4 (2011) 56–72.
- [7] Y. Yao, M. McDowell, I. Ryu, H. Wu, N. Liu, L. Hu, W. Nix, Y. Cui, Interconnected Silicon Hollow Nanospheres for Lithium-Ion Battery Anodes with Long Cycle Life, *Nano Lett.* 11 (2011) 2949–2954.
- [8] N. Kang, J. Park, J. Choi, J. Jin, J. Chun, I. Jung, J. Jeong, J. Park, S. Lee, H. Kim, S. Son, Nanoparticulate Iron Oxide Tubes from Microporous Organic Nanotubes as Stable Anode Materials for Lithium Ion Batteries, *Angew. Chem.* 51 (2012) 6626–6630.
- [9] B. Mitra, P. Poizot, A. Finke, J. Tarascon, Growth and Electrochemical Characterization versus Lithium of Fe_3O_4 Electrodes Made via Electrodeposition, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 2281–2287.
- [10] X. Zhu, W. Wu, Z. Liu, L. Li, J. Hu, H. Dai, L. Ding, K. Zhou, C. Wang, X. Song, A reduced graphene oxide – nanoporous magnetic oxide iron hybrid as an improved anode material for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta.* 95 (2013) 24–28.
- [11] J. Hwang, H. Lim, Y. Sun, K. Suh, Monodispersed hollow carbon/ Fe_3O_4 composite microspheres for high performance anode materials in lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 244 (2013) 538–543.
- [12] F. Schipper, D. Aurbach, A brief review: Past, present and future of lithium ion batteries, *Russ. J. Electrochem.* 52 (2016) 1095–1121.
- [13] K. Xu, S. Zhang, J. Allen, T. Jow, Nonflammable Electrolytes for Li-Ion Batteries Based on a Fluorinated Phosphate, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1079–A1082.
- [14] T.R. Jow, K. Xu, O. Borodin, M. Ue, *Nonaqueous Electrolytes : Advances in Lithium Salts. Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*, Springer, New York, 2014.
- [15] O. Yariv, D. Hirshberg, E. Zinigrad, A. Meitav, D. Aurbach, M. Jiang, B. Powell, Carbon

- Negative Electrodes for Li-Ion Batteries: The Effect of Solutions and Temperatures, J. Electrochem. Soc. 161 (2014) A1422–A1431.
- [16] T. Hodal, W. Appel, M. Winter, J. Besenhard, Fluorinated organic solvents in electrolytes for lithium ion cells, J. Power Sources. 98 (2001) 595–597.
- [17] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. Less, A. Marie, A review of conduction phenomena in Li-ion batteries, J. Power Sources. 195 (2010) 7904–7929.
- [18] K. Xu, Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries, Chem. Rev. 104 (2004) 4303–4417.
- [19] T. Kawamura, S. Okada, J. Yamaki, Decomposition reaction of LiPF₆ -based electrolytes for lithium ion cells, J. Power Sources. 156 (2006) 547–554.
- [20] D. Aurbach, Electrode – solution interactions in Li-ion batteries: a short summary and new insights, J. Power Sources. 119–121 (2003) 497–503.
- [21] W. Xu, C. Austen Angell, LiBOB and Its Derivatives, Electrochem. Solid State Lett. 4 (2001) E1–E4.
- [22] M. Amereller, M. Multerer, C. Schreiner, J. Lodermeier, A. Schmid, J. Barthel, H. Gores, Investigation of the Hydrolysis of Lithium Bis[1,2-oxalato(2-)-O,O'] Borate (LiBOB) in Water and Acetonitrile by Conductivity and NMR Measurements in Comparison to Some Other Borates, J. Chem. Eng. Data. 54 (2009) 468–471.
- [23] K. Xu, S. Zhang, T. Jow, W. Xu, C. Austen Angell, LiBOB as Salt for Lithium-Ion Batteries A Possible Solution for High Temperature Operation, Electrochem. Solid State Lett. 5 (2002) A26–A29.
- [24] A. Andersson, M. Herstedt, A. Bishop, K. Edstro, The influence of lithium salt on the interfacial reactions controlling the thermal stability of graphite anodes, Electrochim. Acta. 47 (2002) 1885–1898.
- [25] S. Zhang, A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries, J. Power Sources. 162 (2006) 1379–1394.
- [26] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, U. Heider, On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries, Electrochim. Acta. 47 (2002) 1423–1439.
- [27] S. Zhang, K. Xu, T. Jow, A Thermal Stabilizer for LiPF₆-Based Electrolytes of Li-Ion Cells, Electrochem. Solid State Lett. 5 (2002) A206–A208.
- [28] M.S. Whittingham, Lithium Batteries and Cathode Materials, Chem. Rev. 104 (2004) 4271–4301.
- [29] M. Thackeray, A. De Kock, Synthesis and structural characterization of defect spinels in the lithium-manganese-oxide system, Mat. Res. Bull. 28 (1993) 1041–1049.
- [30] T. Ohzuku, M. Kitagawa, T. Hirai, Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 769–775.
- [31] A. Pasquier, A. Blyr, P. Courjal, D. Larcher, G. Amatucci, B. Gérard, J. Tarascon, Mechanism for Limited 55°C Storage Performance of Li_{1.05}Mn_{1.95}O₄ Electrodes, J. Appl. Electrochem. 146

- (1999) 428–436.
- [32] S. Myung, S. Komaba, N. Kumagai, Enhanced Structural Stability and Cyclability of Al-Doped LiMn_2O_4 Spinel Synthesized by the Emulsion Drying Method, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A482–A489.
 - [33] R. Padbury, X. Zhang, Lithium-oxygen batteries-Limiting factors that affect performance, *J. Power Sources*. 12 (2011) 7654–7665.
 - [34] J. Gnanaraj, V. Pol, A. Gedanken, D. Aurbach, Improving the high-temperature performance of LiMn_2O_4 spinel electrodes by coating the active mass with MgO via a sonochemical method, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 940–945.
 - [35] H. Ha, N. Yun, K. Kim, Improvement of electrochemical stability of LiMn_2O_4 by CeO_2 coating for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*. 52 (2007) 3236–3241.
 - [36] Y. Sun, K. Hong, J. Prakash, The Effect of ZnO Coating on Electrochemical Cycling Behavior of Spinel LiMn_2O_4 Cathode Materials at Elevated Temperature, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) 970–973.
 - [37] H. Liu, D. Tang, The Effect of Nanolayer AlF_3 Coating on LiMn_2O_4 Cycle Life in High Temperature for Lithium Secondary Batteries, *Russ. J. Electrochem.* 45 (2009) 762–764.
 - [38] D. Liu, Z. He, X. Liu, Increased cycling stability of AlPO_4 -coated LiMn_2O_4 for lithium ion batteries, *Mater. Lett.* 61 (2007) 4703–4706.
 - [39] H. Kim, Y. Kim, S. Kim, S. Martin, Enhanced electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material by coating with LiAlO_2 nanoparticles, *J. Power Sources*. 161 (2006) 623–627.
 - [40] A. Padhi, K. Nanjundaswamy, J. Goodenough, Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188–1194.
 - [41] L. Yuan, Z. Wang, W. Zhang, X. Hu, J. Chen, Y. Huang, J. Goodenough, Development and challenges of LiFePO_4 cathode material for lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 269–284.
 - [42] R. Amin, P. Balaya, J. Maier, Anisotropy of Electronic and Ionic Transport in LiFePO_4 Single Crystals, *Electrochem. Solid State Lett.* 10 (2007) 12–16.
 - [43] P. Paolo, M. Lisi, D. Zane, M. Pasquali, Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO_4 , *Solid State Ionics*. 148 (2002) 45–51.
 - [44] S. Chiang, J. Bloking, Y. Chiang, Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes, *Nat. Mater.* 1 (2002) 123–128.
 - [45] P. Herle, B. Ellis, N. Coombs, L. Nazar, Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates, *Nat. Mater.* 3 (2004) 147–152.
 - [46] H. Huang, S. Yin, L. Nazar, Approaching Theoretical Capacity of LiFePO_4 at Room Temperature at High Rates, *Electrochem. Solid State Lett.* 4 (2001) A170–A172.
 - [47] D. Jugovic, D. Uskokovic, A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders, *J. Power Sources*. 190 (2009) 538–544.
 - [48] Суманов В.Д., Синтез, электрохимические свойства и фазовые превращения катодных

- материалов Li(Fe,Mn)PO_4 : дис. канд. хим. наук: 02.00.01, 02.00.21. МГУ. Москва. 2020. 125.
- [49] H. Chul, W. Il, H. Jang, Electrochemical properties of carbon-coated LiFePO_4 cathode using graphite, carbon black, and acetylene black, *Electrochim. Acta.* 52 (2006) 1472–1476.
 - [50] R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, S. Pejovnik, J. Jamnik, Impact of the Carbon Coating Thickness on the Electrochemical Performance of LiFePO_4/C Composites, *J. Electrochem. Soc.* 3 (2005) A607–A610.
 - [51] L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, M. Wu, P. Kooyman, C. Masquelier, J. Tarascon, Study of the $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ Two-Phase System by High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy, *Chem. Mater.* 152 (2006) 5520–5529.
 - [52] C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, F. Weill, Lithium deintercalation in LiFePO_4 nanoparticles via a domino-cascade model, *Nat. Mater.* 7 (2008) 665–671.
 - [53] C. Vogler, G. Arnold, J. Garche, R. Hemmer, S. Strobele, M. Wohlfahrt-Mehrence, Fine-particle lithium iron phosphate LiFePO_4 synthesized by a new low-cost aqueous precipitation technique, *J. Power Sources.* 119–121 (2003) 247–251.
 - [54] A.M. Abakumov, S.S. Fedotov, E. V. Antipov, J.M. Tarascon, Solid state chemistry for developing better metal-ion batteries, *Nat. Commun.* 11 (2020) 4976–4990.
 - [55] A. Yamada, H. Koizumi, S. Nishimura, N. Sonoyama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Nakamura, Y. Kobayashi, Room-temperature miscibility gap in Li_xFePO_4 , *Nat. Mater.* 5 (2006) 357–360.
 - [56] S. Martha, J. Grinblat, O. Haik, E. Zinigrad, T. Drezen, J. Miners, I. Exnar, A. Kay, B. Markovsky, D. Aurbach, $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$: An Advanced Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 8559–8563.
 - [57] K. Amine, H. Yasuda, M. Yamachi, Olivine LiCoPO_4 as 4.8V Electrode Material for Lithium Batteries, *Electrochem. Solid State Lett.* 3 (2000) 178–179.
 - [58] J. Allen, S. Delp, J. Wolfenstine, T. Jow, 5 V Phosphate Lithium-ion Cathode, *J. Power Sources.* 15 (2004) 336–339.
 - [59] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman, J. Goodenough, Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 783–789.
 - [60] G. Nazry, G. Pistoia, *Lithium Batteries Science and Technology*, Springer, New York, 2009.
 - [61] O. Brylev, O. Shlyakhtin, T. Kulova, A. Skundin, Y. Tretyakov, Influence of chemical prehistory on the phase formation and electrochemical performance of LiCoO_2 materials, *Solid State Ionics.* 156 (2003) 291–299.
 - [62] A. Manthiram, A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry, *Nat. Commun.* 11 (2020) 1550–1559.
 - [63] G. Amatucci, J. Tarascon, L. Klein, CoO_2 , The End Member of the Li_xCoO_2 Solid Solution, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1114–1123.
 - [64] D. Aurbach, M. Levi, E. Levi, H. Teller, B. Markovsky, G. Salitra, U. Heider, L. Heider, Common Electroanalytical Behavior of Li Intercalation Processes into Graphite and Transition Metal Oxides, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3024–3034.

- [65] B. Ellis, K. Lee, L. Nazar, Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries, *Chem. Mater.* 22 (2010) 691–714.
- [66] R. Armstrong, P. Bruce, Synthesis of layered LiMnO_2 as an electrode for rechargeable lithium batteries, *Nature*. 381 (1996) 449–500.
- [67] J. Paulsen, C. Thomas, J. Dahn, Layered Li-Mn-Oxide with the O_2 Structure: A Cathode Material for Li-Ion Cells Which Does Not Convert to Spinel, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3560–3565.
- [68] J. Dahn, U. Sacken, C. Michal, Structure and electrochemistry of $\text{Li}_{1+y}\text{NiO}_2$ and a new Li_2NiO_2 phase with the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ structure, *Solid State Ionics*. 44 (1990) 87–97.
- [69] A. Rougier, P. Gravereau, C. Delmas, Optimization of the Composition of the $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ Electrode Materials: Structural, Magnetic and Electrochemical Studies, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1168–1175.
- [70] T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, Y. Iwakoshi, H. Komori, Comparative study of LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ and LiNiO_2 for 4 volt secondary lithium cells, *Electrochim. Acta*. 38 (1993) 1159–1167.
- [71] J. Fergus, Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries, *J. Power Sources*. 195 (2010) 939–954.
- [72] P. He, H. Yu, D. Li, H. Zhou, Layered lithium transition metal oxide cathodes towards high energy lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 3680–3695.
- [73] A. Rougier, I. Saadoune, P. Gravereau, F. Willmannb, C. Delmas, Effect of cobalt substitution on cationic distribution in $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ electrode materials, *Solid State Ionics*. 90 (1996) 83–90.
- [74] C. Delmas, I. Saadoune, M. Menetrier, Redox processes in $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ cobalt-rich phases, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 2505–2511.
- [75] R. Chebiam, F. Prado, A. Manthiram, Structural Instability of Delithiated $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ Cathodes, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A49–A53.
- [76] J.R. Croy, M. Balasubramanian, K.G. Gallagher, A.K. Burrell, Review of the U.S. Department of Energy’s “deep Dive” Effort to Understand Voltage Fade in Li- and Mn-Rich Cathodes, *Acc. Chem. Res.* 48 (2015) 2813–2821.
- [77] C. Julien, S. Michael, S. Ziolkiewicz, Structural and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ synthesized by different low-temperature techniques, *Inorg. Mater.* 1 (1999) 29–37.
- [78] D. Caurant, N. Baffie, B. Garcia, J. Pereira-Ramos, Synthesis by a soft chemistry route and characterization $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, ($0 < x < 1$) cathode materials, *Solid State Ionics*. 91 (1996) 45–54.
- [79] C. Delmas, M. Menetrier, L. Croguennec, I. Saadoune, A. Rougier, C. Pouillier, G. Prado, M. Grune, L. Fournes, An overview of the $\text{Li}(\text{Ni},\text{M})\text{O}_2$ systems: syntheses, structures and properties, *Electrochim. Acta*. 45 (1999) 243–253.
- [80] E. Zhecheva, R. Stoyanova, Stabilization of the layered crystal structure of LiNiO_2 by Co-substitution, *Solid State Ionics*. 66 (1993) 143–149.
- [81] S. Madhavi, G. Subba Rao, B. Chowdari, S. Li, Effect of aluminium doping on cathodic behaviour of $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$, *J. Power Sources*. 93 (2001) 156–162.

- [82] R. Stoyanova, E. Zhecheva, L. Zarkova, Effect of Mn-substitution for Co on the crystal structure and acid delithiation of $\text{LiMn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ solid solutions, *Solid State Ionics*. 73 (1994) 233–240.
- [83] Y. Koyama, Y. Makimura, I. Tanaka, H. Adachi, T. Ohzuku, Systematic Research on Insertion Materials Based on Superlattice Models in a Phase Triangle of LiCoO_2 – LiNiO_2 – LiMnO_2 , *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1499–A1506.
- [84] I. Yanase, T. Ohtaki, M. Watanabe, Application of combinatorial process to $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 0.2$) powder synthesis, *Solid State Ionics*. 151 (2002) 189–196.
- [85] H. Abuzeid, A. Hashem, A. Abdel-Ghany, A. Eid, A. Mauger, H. Groult, C. Julien, De-intercalation of $\text{Li}_x\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$: A magnetic approach, *J. Power Sources*. 196 (2011) 6440–6448.
- [86] T. Ohzuku, Y. Makimura, 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, *Chem. Lett.* 2 (2001) 744–745.
- [87] J. Breger, N. Dupre, P. Chupas, P. Lee, T. Proffen, J. Parise, C. Grey, Short- and Long-Range Order in the Positive Electrode Material, $\text{Li}(\text{NiMn})_{0.5}\text{O}_2$: A Joint X-ray and Neutron Diffraction, Pair Distribution Function Analysis and NMR Study, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 7529–7537.
- [88] N. Yabuuchi, Y. Kim, H. Li, Y. Shao-Horn, Thermal Instability of Cycled $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ Electrodes: An in Situ Synchrotron X-ray Powder Diffraction Study, *Chem. Mater.* 20 (2008) 4936–4951.
- [89] H. Kobayashi, Y. Arachi, S. Emura, H. Kageyama, K. Tatsumi, T. Kamiyama, Study on the Li de-intercalate mechanism of the $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ -based materials, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 40–42.
- [90] H. Li, N. Yabuuchi, Y. Meng, S. Kumar, J. Breger, C. Grey, Y. Shao-Horn, Changes in the Cation Ordering of Layered O3 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ during Electrochemical Cycling to High Voltages: An Electron Diffraction Study, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2551–2565.
- [91] H. Ramasamy, S. Sinha, J. Park, M. Gong, V. Aravindan, J. Heo, Y. Lee, Enhancement of Electrochemical Activity of Ni-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ by Precisely Controlled Al_2O_3 Nanocoatings via Atomic Layer Deposition, *J. Electrochem. Sci. Technol.* 10 (2019) 196–205.
- [92] E. Rossen, C. Jones, J. Dahn, Structure and electrochemistry of $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$, *Solid State Ionics*. 57 (1992) 311–318.
- [93] F. Zhou, X. Zhao, A. Smith, J. Dahn, Studies of $\text{LiNi}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$: A Positive Electrode Material That Cycles Well to 4.6V, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A399–A406.
- [94] W. Li, B. Song, A. Manthiram, High-voltage positive electrode materials for lithium-ion batteries, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 3006–3059.
- [95] H. Noh, S. Youn, C. Seung, Y. Sun, Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x=1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 233 (2013) 121–130.
- [96] W. Yang, Q. Xie, K. Fang, C. Wang, H. Zou, S. Chen, Inhibition of Adverse Phase Transition at 4.2 V via increasing Cobalt Content on Ni-Rich Layered Cathode Materials, *ACS Appl. Energy Mater.* 4 (2021) 7365–7375.
- [97] J. Zheng, Y. Ye, T. Liu, Y. Xiao, C. Wang, F. Wang, F. Pan, Ni/Li Disordering in Layered

- Transition Metal Oxide: Electrochemical Impact, Origin, and Control, *Acc. Chem. Res.* 52 (2019) 2201–2209.
- [98] J. Ngala, N. Chernova, M. Ma, M. Mamak, P. Zavalij, M. Whittingham, The synthesis, characterization and electrochemical behavior of the layered $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ compound, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 214–220.
- [99] M. Yoncheva, R. Stoyanova, E. Zhecheva, R. Alcántara, G. Ortiz, J. Tirado, Electrochemical performance and local cationic distribution in layered $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ electrodes for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 1694–1701.
- [100] Z. Lu, D. Macneil, J. Dahn, Layered Cathode Materials $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2x/3)}]\text{O}_2$ for Lithium-Ion Batteries, *Electrochem. Solid State Lett.* 4 (2001) A191–A194.
- [101] Y. Fujii, H. Miura, N. Suzuki, T. Shoji, N. Nakayama, Structural and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$: Calcination temperature dependence, *J. Power Sources.* 171 (2007) 894–903.
- [102] K. Shaju, G. Subba Rao, B.V.R. Chowdari, 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, *Electrochim. Acta.* 48 (2002) 145–151.
- [103] S. Martha, H. Sclar, Z. Framowitz, D. Kovacheva, N. Saliyski, Y. Gofer, P. Sharon, E. Golik, B. Markovsky, Aurbach D., A comparative study of electrodes comprising nanometric and submicron particles of $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$, and $\text{LiNi}_{0.40}\text{Mn}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ layered compounds, *J. Power Sources.* 189 (2009) 248–255.
- [104] Z. Liu, A. Yu, Y. Lee, Synthesis and characterization of $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ as cathode materials of secondary lithium batteries, *J. Power Sources.* 81–82 (1999) 416–419.
- [105] D. Caurant, N. Baffier, V. Bianchi, G. Gregoire, S. Bach, Preparation by a “chimie douce” route and characterization of $\text{LiNi}_z\text{Mn}_{1-z}\text{O}_2$ cathode materials, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 1149–1155.
- [106] L. Wang, J. Li, X. He, W. Pu, C. Wan, C. Jiang, Recent advances in layered $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ cathode materials for lithium ion batteries, *J. Solid State Electrochem.* 13 (2009) 1157–1164.
- [107] J. Wang, X. He, E. Paillard, N. Laszczynski, J. Li, S. Passerini, Lithium- and Manganese-Rich Oxide Cathode Materials for High-Energy Lithium Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1600906.
- [108] R. Marom, S. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob, D. Aurbach, A review of advanced and practical lithium battery materials, *J. Mater. Chem.* 12 (2011) 7760–7791.
- [109] W. Zuo, M. Luo, X. Liu, J. Wu, H. Liu, J. Li, M. Winter, R. Fu, W. Yang, Y. Yang, Li-rich cathodes for rechargeable Li-based batteries: Reaction mechanisms and advanced characterization techniques, *Energy Environ. Sci.* 13 (2020) 4450–4497.
- [110] S. Hee, O. Shlyakhtin, J. Kim, Y. Soo, Structural and electrochemical properties of $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.7$) cathode materials for lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 140 (2005) 355–360.
- [111] O. Shlyakhtin, S. Choi, Y. Yoon, Y. Oh, Accelerated synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_{2+\delta}$ cathode materials, *J. Power Sources.* 141 (2005) 122–128.
- [112] O. Shlyakhtin, Y. Soo, S. Hee, Y. Oh, Freeze drying synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode

- materials, *Electrochim. Acta.* 50 (2004) 505–509.
- [113] M. Ates, S. Mukerjee, K. Abraham, A Search for the Optimum Lithium Rich Layered Metal Oxide Cathode Material for Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A1236–A1245.
- [114] M. Thackeray, C. Johnson, J. Vaughey, N. Li, S. Hackney, Advances in manganese-oxide “composite” electrodes for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 2257–2267.
- [115] C.S. Johnson, N. Li, C. Lefief, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, Synthesis, Characterization and Electrochemistry of Lithium Battery Electrodes: $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.7$), *Chem. Mater.* 20 (2008) 6095–6106.
- [116] A. Robertson, P. Bruce, Mechanism of Electrochemical Activity in Li_2MnO_3 , *Chem. Mater.* 15 (2003) 1984–1992.
- [117] M. Rossouw, D. Liles, M. Thackeray, Synthesis and Structural Characterization of a Novel Layered Lithium Manganese Oxide, $\text{Li}_{0.36}\text{Mn}_{0.91}\text{O}_2$, and Its Lithiated Derivative, $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{0.91}\text{O}_2$, *J. Solid State Chem.* 104 (1993) 464–466.
- [118] M. Rossow, M. Thackeray, Lithium manganese oxides from Li_2MnO_3 for rechargeable lithium battery applications, *Mat. Res. Bull.* 26 (1991) 463–473.
- [119] P. Kalyani, S. Chitra, T. Mohan, S. Gopukumar, Lithium metal rechargeable cells using Li_2MnO_3 as the positive electrode, *J. Power Sources.* 80 (1999) 103–106.
- [120] Z. Lu, J. Dahn, Structure and Electrochemistry of Layered $\text{Li}[\text{Cr}_x\text{Li}_{(1/3-x/3)}\text{Mn}_{(2/3-2x/3)}]\text{O}_2$, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) 1454–1459.
- [121] Z. Lu, J. Dahn, Understanding the Anomalous Capacity of $\text{Li}/\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ Cells Using In Situ X-Ray Diffraction and Electrochemical Studies, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A815–A822.
- [122] Z. Lu, L. Beaulieu, R. Donaberger, C. Thomas, J. Dahn, Synthesis, Structure, and Electrochemical Behavior of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A778–A791.
- [123] R. Armstrong, M. Holzapfel, P. Nova, C. Johnson, S. Kang, M. Thackeray, P. Bruce, Demonstrating Oxygen Loss and Associated Structural Reorganization in the Lithium Battery Cathode $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 8694–8698.
- [124] N. Yabuuchi, K. Yoshii, S. Myung, I. Nakai, S. Komaba, Detailed Studies of a High-Capacity Electrode Material for Rechargeable Batteries, Li_2MnO_3 - $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 4404–4419.
- [125] B. Xu, C. Fell, M. Chi, Y. Meng, Identifying surface structural changes in layered Li-excess nickel manganese oxides in high voltage lithium ion batteries: A joint experimental and theoretical study, *Energy Environmental Sci.* 4 (2011) 2223–2233.
- [126] M. Gu, I. Belharouak, J. Zheng, H. Wu, J. Xiao, A. Genc, K. Amine, S. Thevuthasan, D. Baer, J. Zhang, N. Browning, J. Liu, C. Wang, Formation of the Spinel Phase in the Layered Composite Cathode Used in Li-ion Batteries, *ACS Nano.* 7 (2013) 760–767.
- [127] C. Johnson, N. Li, C. Lefief, M. Thackeray, Anomalous capacity and cycling stability of

- $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ electrodes ($M = \text{Mn, Ni, Co}$) in lithium batteries at 50°C , *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 787–795.
- [128] D. Mohanty, S. Kalnaus, R. Meisner, K. Rhodes, J. Li, E. Payzant, D. Wood, C. Daniel, Structural transformation of a lithium-rich $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$ cathode during high voltage cycling resolved by in situ X-ray diffraction, *J. Power Sources.* 229 (2013) 239–248.
- [129] D. Mohanty, J. Li, D. Abraham, E. Payzant, D. Wood, C. Daniel, Unraveling the Voltage-Fade Mechanism in High-Energy-Density Lithium-Ion Batteries: Origin of the Tetrahedral Cations for Spinel Conversion, *Chem. Mater.* 26 (2014) 6272–6280.
- [130] J. Croy, D. Kim, M. Balasubramanian, K. Gallagher, S. Kang, M. Thackeray, Countering the Voltage Decay in High Capacity $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ Electrodes ($M = \text{Mn, Ni, Co}$) for Li+-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A781–A790.
- [131] D. Peralta, J. Colin, A. Boulineau, L. Simonin, F. Fabre, J. Bouvet, P. Feydi, M. Chakir, M. Chapuis, S. Patoux, Role of the composition of lithium-rich layered oxide materials on the voltage decay, *J. Power Sources.* 280 (2015) 687–694.
- [132] W. Yin, A. Grimaud, G. Rousse, A.M. Abakumov, A. Senyshyn, L. Zhang, S. Trabesinger, A. Iadecola, D. Foix, D. Giaume, J.M. Tarascon, Structural evolution at the oxidative and reductive limits in the first electrochemical cycle of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$, *Nat. Commun.* 11 (2020) 1252–1263.
- [133] S. Rinaldo, K. Gallagher, B. Long, J. Croy, M. Bettge, D. Dees, D. Abraham, Physical Theory of Voltage Fade in Lithium- and Manganese-Rich Transition Metal Oxides, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A897–A904.
- [134] M. Hou, S. Guo, J. Liu, J. Yang, Y. Wang, C. Wang, Y. Xia, Preparation of lithium-rich layered oxide micro-spheres using a slurry spray-drying process, *J. Power Sources.* 287 (2015) 370–376.
- [135] E. Lee, K. Persson, Structural and Chemical Evolution of the Layered Li-Excess Li_xMnO_3 as a Function of Li Content from First-Principles Calculations, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1–8.
- [136] J. Lim, D. Kim, Y. Lim, M. Park, Y. Kim, M. Cho, K. Cho, The origins and mechanism of phase transformation in bulk Li_2MnO_3 : first-principles calculations and experimental studies, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 7066–7076.
- [137] M. Saubanere, E. MacCalla, J. Tarascon, M. Doublet, The Intriguing Question of Anionic Redox in High-Energy Density Cathodes for Li-ion Batteries, *Energy Environmental Sci.* 9 (2016) 984–991.
- [138] J. Xu, M. Sun, R. Qiao, S.E. Renfrew, L. Ma, T. Wu, S. Hwang, D. Nordlund, D. Su, K. Amine, J. Lu, B.D. McCloskey, W. Yang, W. Tong, Elucidating anionic oxygen activity in lithium-rich layered oxides, *Nat. Commun.* 9 (2018) 947–957.
- [139] P. Rozier, J. Tarascon, Review — Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Chances and Challenges, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A2490–A2499.
- [140] M.D. Radin, S. Hy, M. Sina, C. Fang, H. Liu, J. Vinckeviciute, M. Zhang, M.S. Whittingham, Y.S. Meng, A. Van der Ven, Narrowing the Gap between Theoretical and Practical Capacities in

- Li-Ion Layered Oxide Cathode Materials, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1–33.
- [141] T. Li, X. Yuan, L. Zhang, D. Song, K. Shi, C. Bock, Degradation Mechanisms and Mitigation Strategies of Nickel-Rich NMC-Based Lithium-Ion Batteries, Springer Singapore, 2020.
- [142] S. Jung, H. Gwon, J. Hong, K. Park, D. Seo, H. Kim, J. Hyun, W. Yang, K. Kang, Understanding the Degradation Mechanisms of Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1–7.
- [143] A. Gao, Y. Sun, Q. Zhang, J. Zheng, X. Lu, Evolution of Ni/Li antisites under the phase transition of a layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode, *J. Mater. Chem. A* 8 (2020) 6337–6348.
- [144] A. West, Solid State Chemistry and its Applications, John Wiley and Sons LTd., New York, 1984.
- [145] X. Zhao, L. An, J. Sun, G. Liang, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ hollow microspheres-synthesis, characterization and application as cathode materials for power lithium ion batteries, *J. Electroanal. Chem.* 810 (2018) 1–10.
- [146] W. Hua, Y. Wang, Y. Zhong, G. Wang, B. Zhong, B. Fang, X. Guo, S. Liao, H. Wang, An Approach towards Synthesis of Nanoarchitected $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Cathode Material for Lithium Ion Batteries, *Chin. J. Chem.* 33 (2015) 261–267.
- [147] X. Yang, X. Wang, Q. Wei, H. Shu, L. Liu, S. Yang, B. Hu, Y. Song, Synthesis and characterization of a Li-rich layered cathode material $\text{Li}_{1.15}[(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.5}(\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{3/4})_{0.5}]_{0.85}\text{O}_2$ with spherical core-shell structure, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 19666–19672.
- [148] W. Hua, Z. Wu, M. Chen, M. Knapp, X. Guo, S. Indris, J. Binder, N. Bramnik, B. Zhong, H. Guo, S. Chou, Y. Kang, H. Ehrenberg, Shape-controlled synthesis of hierarchically layered lithium transition-metal oxide cathode materials by shear exfoliation in continuous stirred-tank reactors, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 25391–25400.
- [149] H. Dong, G. Koenig, A review on synthesis and engineering of crystal precursors produced via coprecipitation for multicomponent lithium-ion battery cathode materials, *CrystEngComm.* (2020) 1514–1530.
- [150] S. Cho, M. Uddin, P. Alaboina, Review of Nanotechnology for Cathode Materials in Batteries, Elsevier Inc., New York, 2017.
- [151] Y. Li, C. Wu, Y. Bai, L. Liu, H. Wang, F. Wu, N. Zhang, Y. Zou, Hierarchical Mesoporous Lithium-Rich $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ Cathode Material Synthesized via Ice Templating for Lithium-Ion Battery, *Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 18832–18840.
- [152] Y. Shi, M. Zhang, C. Fang, Y.S. Meng, Urea-based hydrothermal synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode material for Li-ion battery, *J. Power Sources.* 394 (2018) 114–121.
- [153] X. Xiang, J.C. Knight, W. Li, A. Manthiram, Understanding the influence of composition and synthesis temperature on oxygen loss, reversible capacity, and electrochemical behavior of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiCoO}_2$ cathodes in the first cycle, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 23553–23558.
- [154] S. Qiu, Z. Chen, F. Pei, F. Wu, Y. Wu, X. Ai, H. Yang, Y. Cao, Synthesis of Monoclinic $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ Nanoparticles by a Layered-Template Route for High- Performance Li-Ion Batteries, *Eur. J. Inorg. Chem.* 16 (2013) 2887–2892.
- [155] Y. Zhang, Y. Li, X. Niu, D. Wang, D. Zhou, X. Wang, C. Gu, J. Tu, A peanut-like hierarchical

- micro/nano- $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion batteries with enhanced electrochemical performance, *J. Mater. Chem. A* 4 (2015) 44–47.
- [156] K.A. Kurilenko, O.A. Shlyakhtin, D.I. Petukhov, A.V. Garshev, Effect of CeO_2 coprecipitation on the electrochemical performance of $\text{Li}(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2\text{-CeO}_2\text{-C}$ composite cathode materials, *J. Power Sources*. 354 (2017) 189–199.
- [157] P. Remith, N. Kalaiselvi, $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ microspheres constructed by hierarchically arranged nanoparticles as lithium battery cathode with enhanced electrochemical performance, *Nanoscale*. 6 (2014) 14724–14732.
- [158] Y. Wu, Y. Zhu, J. Li, L. Wang, Cube-shaped hierarchical $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ with enhanced growth of nanocrystal planes as high performance cathode materials for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 15523–15528.
- [159] H. Kang, S. Myung, K. Amine, S. Lee, Y. Sun, Improved electrochemical properties of BiOF -coated 5V spinel $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$ for rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources*. 195 (2010) 2023–2028.
- [160] Y. Kim, J. Cho, T. Kim, B. Park, Suppression of Cobalt Dissolution from the LiCoO_2 Cathodes with Various Metal-Oxide Coatings, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A1723–A1725.
- [161] Z. Chen, Y. Qin, Y. Sun, Role of surface coating on cathode materials for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 7606–7612.
- [162] S. Myung, K. Amine, Y. Sun, Surface modification of cathode materials from nano- to microscale for rechargeable lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 7074–7095.
- [163] D. Zuo, G. Tian, X. Li, D. Chen, K. Shu, Recent progress in surface coating of cathode materials for lithium ion secondary batteries, *J. Alloys Compd.* 706 (2017) 24–40.
- [164] R. Guo, P. Shi, X. Cheng, L. Sun, Effect of ZnO modification on the performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ cathode material, *Electrochim. Acta*. 54 (2009) 5796–5803.
- [165] F. Wu, M. Wang, Y. Su, S. Chen, B. Xu, Effect of TiO_2 -coating on the electrochemical performances of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, *J. Power Sources*. 191 (2009) 628–632.
- [166] J. Zheng, J. Li, Z. Zhang, X. Guo, Y. Yang, The effects of TiO_2 coating on the 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 material for lithium-ion battery, *Solid State Ionics*. 179 (2008) 1794–1799.
- [167] Y. Huang, J. Chen, J. Ni, H. Zho, X. Zhang, A modified ZrO_2 -coating process to improve electrochemical performance of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, *J. Power Sources*. 188 (2009) 538–545.
- [168] S. Hu, G. Cheng, M. Cheng, B. Hwang, R. Santhanam, Cycle life improvement of ZrO_2 -coated spherical $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries, *J. Power Sources*. 188 (2009) 564–569.
- [169] Y. Wu, A. Manthiram, Effect of surface modifications on the layered solid solution cathodes $(1-z)\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ - $(z)\text{Li}[\text{Mn}_{0.5-y}\text{Ni}_{0.5-y}\text{Co}_{2y}]\text{O}_2$, *Solid State Ionics*. 180 (2009) 50–56.
- [170] J. Xiang, C. Chang, L. Yuan, J. Sun, A simple and effective strategy to synthesize Al_2O_3 -coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials for lithium ion battery, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1360–

- [171] J. Eom, J. Cho, $M_3(PO_4)_2$ -Nonoparticle-Coated $LiCoO_2$ vs $LiCo_{0.96}M_{0.04}O_2$ ($M = Mg$ and Zn) on Electrochemical and Storage Characteristics, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) A201–A205.
- [172] Y. Zeng, J. He, Surface structure investigation of $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ by $AlPO_4$ coating and using functional electrolyte, *J. Power Sources.* 189 (2009) 519–521.
- [173] Y. Sun, S. Myung, S. Yoon, D. Kim, Improvement of High Voltage Cycling Performances of $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$ at $55^\circ C$ by a $(NH_4)_3AlF_6$ Coating, *Electrochem. Solid State Lett.* 12 (2009) A163–A166.
- [174] H. Kim, B. Park, S. Myung, K. Amine, J. Prakash, Y. Sun, Electrochemical and thermal characterization of AlF_3 -coated $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ cathode in lithium-ion cells, *J. Power Sources.* 179 (2008) 347–350.
- [175] C. Lu, G. Fey, H. Kao, Study of $LiFePO_4$ cathode materials coated with high surface area carbon, *J. Power Sources.* 189 (2009) 155–162.
- [176] Y. Liu, J. Lv, S. Liu, L. Chen, X. Chen, Improved electrochemical performance of $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ cathode materials by ball milling and carbon coating, *Powder Technol.* 239 (2013) 461–466.
- [177] P. Nayak, J. Grinblat, M. Levi, D. Aurbach, Electrochemical and structural characterization of carbon coated $Li_{1.2}Mn_{0.56}Ni_{0.16}Co_{0.08}O_2$ and $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$ as cathode materials for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 137 (2014) 546–556.
- [178] H. Kim, M. Kong, K. Kim, I. Kim, H. Gu, Effect of carbon coating on $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ cathode material for lithium secondary batteries, *J. Power Sources.* 171 (2007) 917–921.
- [179] Z. Yang, W. Yang, D. Evans, Y. Zhao, X. Wei, The effect of a Co-Al mixed metal oxide coating on the elevated temperature performance of a $LiMn_2O_4$ cathode material, *J. Power Sources.* 189 (2009) 1147–1153.
- [180] X. Wang, Y.L. Ding, Y.P. Deng, Z. Chen, Ni-Rich/Co-Poor Layered Cathode for Automotive Li-Ion Batteries: Promises and Challenges, *Adv. Energy Mater.* 10 (2020) 1903864–1903892.
- [181] J. Whitacre, K. Zaghib, W. West, B. Ratnakumar, Dual active material composite cathode structures for Li-ion batteries, *J. Power Sources.* 177 (2008) 528–536.
- [182] G. Li, Z. Yang, W. Yang, Effect of $FePO_4$ coating on electrochemical and safety performance of $LiCoO_2$ as cathode material for Li-ion batteries, *J. Power Sources.* 183 (2008) 741–748.
- [183] H. Ramasamy, S. Sinha, J. Park, M. Gong, V. Aravindan, J. Heo, Y. Lee, Enhancement of Electrochemical Activity of Ni-rich $Li_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ by Precisely Controlled Al_2O_3 Nanocoatings via Atomic Layer Deposition, *J. Electrochem. Sci. Technol.* 10 (2019) 196–205.
- [184] Y. Chen, Y. Zhang, B. Chen, Z. Wang, C. Lu, An approach to application for $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ cathode material at high cutoff voltage by TiO_2 coating, *J. Power Sources.* 256 (2014) 20–27.
- [185] H. Miyashiro, A. Yamanaka, M. Tabuchi, S. Seki, M. Nakayama, Y. Ohno, Y. Kobayashi, Y. Mita, A. Usami, M. Wakihara, Improvement of Degradation at Elevated Temperature and at High State-of-Charge Storage by ZrO_2 Coating on $LiCoO_2$, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A348.
- [186] J.Z. Kong, C. Ren, G.A. Tai, X. Zhang, A.D. Li, D. Wu, H. Li, F. Zhou, Ultrathin ZnO coating for

- improved electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode material, *J. Power Sources*. 266 (2014) 433–439.
- [187] P. Mohan, G.P. Kalaigan, Electrochemical Behaviour of Surface Modified SiO_2 -Coated LiNiO_2 Cathode Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 13 (2013) 2765–2770.
- [188] H. Cao, B. Xia, Y. Zhang, N. Xu, LiAlO_2 -coated LiCoO_2 as cathode material for lithium ion batteries, *Solid State Ionics*. 176 (2005) 911–914.
- [189] S. Dou, Review and prospect of layered lithium nickel manganese oxide as cathode materials for Li-ion batteries, *J. Solid State Electrochem.* 17 (2013) 911–926.
- [190] D. Takamatsu, S. Mori, Y. Orikasa, T. Nakatsutsumi, Y. Koyama, H. Tanida, H. Arai, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, Effects of ZrO_2 Coating on LiCoO_2 Thin-Film Electrode Studied by In Situ X-ray Absorption Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A3054–A3060.
- [191] H. Cheng, F. Wang, J. Chu, R. Santhanam, J. Rick, S. Lo, Enhanced Cycleability in Lithium Ion Batteries: Resulting from Atomic Layer Deposition of Al_2O_3 or TiO_2 on LiCoO_2 Electrodes, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 7629–7637.
- [192] N. Ariel, G. Ceder, D. Sadoway, E. Fitzgerald, Electrochemically controlled transport of lithium through ultrathin SiO_2 , *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 1–7.
- [193] E. Han, Y. Li, L. Zhu, L. Zhao, The effect of MgO coating on $\text{Li}_{1.17}\text{Mn}_{0.48}\text{Ni}_{0.23}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries, *Solid State Ionics*. 255 (2014) 113–119.
- [194] F. Schipper, H. Bouzaglo, M. Dixit, E. Erickson, T. Weigel, M. Talianker, J. Grinblat, L. Burstein, M. Schmidt, J. Lampert, C. Erk, B. Markovsky, D. Major, D. Aurbach, From Surface ZrO_2 Coating to Bulk Zr Doping by High Temperature Annealing of Nickel-Rich Lithiated Oxides and Their Enhanced Electrochemical Performance in Lithium Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 8 (2017) 1–10.
- [195] F. Wu, N. Li, Y. Su, H. Shou, L. Bao, W. Yang, L. Zhang, R. An, S. Chen, Spinel/Layered Heterostructured Cathode Material for High-Capacity and High-Rate Li-Ion Batteries, *Adv. Mater.* 25 (2013) 3722–3726.
- [196] R. Muruganantham, M. Sivakumar, R. Subadevi, N. Wu, A facile synthesis and characterization of LiFePO_4/C using simple binary reactants with oxalic acid by polyol technique and other high temperature methods, *J Mater Sci Mater Electron*. 26 (2014) 2095–2106.
- [197] Y.R. Zhu, T.F. Yi, R.S. Zhu, A.N. Zhou, Increased cycling stability of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -coated $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ as cathode material for lithium-ion batteries, *Ceram. Int.* 39 (2013) 3087–3094.
- [198] S. Cho, G. Kim, K. Ryu, Sulfur anion doping and surface modification with LiNiPO_4 of a $\text{Li}[\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ cathode material for Li-ion batteries, *Solid State Ionics*. 206 (2012) 84–90.
- [199] J. Shim, K. Lee, A. Missyul, J. Lee, B. Linn, E. Lee, S. Lee, Characterization of Spinel $\text{Li}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ -Coated LiCoO_2 Prepared with Post-Thermal Treatment as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries, *Chem. Mater.* 27 (2015) 3273–3279.

- [200] Y. Kim, J. Cho, Lithium-Reactive $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ Nanoparticle Coating on High-Capacity $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ Cathode Material for Lithium Rechargeable Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A495.
- [201] F. Wu, X. Zhang, T. Zhao, L. Li, M. Xie, R. Chen, Multifunctional AlPO_4 Coating for Improving Electrochemical Properties of Low-Cost $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries, *Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 3773–3781.
- [202] J. Cho, T.-J. Kim, J. Kim, M. Noh, B. Park, Synthesis, Thermal, and Electrochemical Properties of AlPO_4 -Coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Cathode Materials for a Li-Ion Cell, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1899.
- [203] A. Aboulaich, K. Ouzaouit, H. Faqir, A. Kaddami, I. Benzakour, I. Akalay, Improving thermal and electrochemical performances of LiCoO_2 cathode at high cut-off charge potentials by MF_3 ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Al}$) coating, *Mater. Res. Bull.* 73 (2016) 362–368.
- [204] C. Wang, F. Jin, T. Shi, L. Chen, The effect of LaMnO_3 with high electronic conductivity on the high rate charge-discharge performance of LiMn_2O_4 , *J. Electroanal. Chem.* (2016) 154–167.
- [205] W. Sun, M. Xie, X. Shi, L. Zhang, Study of new phases grown on LiNbO_3 coated LiCoO_2 cathode material with an enhanced electrochemical performance, *Mater. Res. Bull.* 61 (2015) 287–291.
- [206] B. Scrosati, *Advances in Lithium-Ion Batteries*, Kluwer Academic Publishers, New York, 2002.
- [207] L. Wang, X. Zhou, Y. Guo, Synthesis and performance of carbon-coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials by a low temperature solid-state reaction, *J. Power Sources*. 195 (2010) 2844–2850.
- [208] J. Wilcox, M. Doeff, M. Marcinek, R. Kostecki, Factors Influencing the Quality of Carbon Coatings on LiFePO_4 , *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A389.
- [209] Y. Wang, Y. Wang, E. Hosono, K. Wang, H. Zhou, The Design of a LiFePO_4 /Carbon Nanocomposite With a Core – Shell Structure and Its Synthesis by an In Situ Polymerization Restriction Method, *Angew. Chem.* 47 (2008) 7461–7465.
- [210] W. Zhang, T. Han, M. Cheng, M. Zhang, Y. Zhong, D. Cheng, P. Zhou, J. Liu, High-performance ternary nickel-cobalt-manganese oxide nanoparticles-anchored reduced graphene oxide composite as Li-ion battery cathode: Simple preparation and comparative study, *Ceram. Int.* 45 (2019) 20105–20112.
- [211] B. Cushing, J. Goodenough, Influence of carbon coating on the performance of a $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ cathode, *Solid State Sci.* 4 (2002) 1487–1493.
- [212] J. Liu, Q. Wang, B. Reeja-Jayan, A. Manthiram, Carbon-coated high capacity layered $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ cathodes, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 750–753.
- [213] G. Yoo, B. Jang, S. Min, J. Son, Improvement of Electrochemical Properties of Ni-Rich Cathode Material by Polypyrrole Coating, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 16 (2016) 2637–2640.
- [214] M. Ates, Q. Jia, A. Shah, A. Busnaina, S. Mukerjee, K. Abraham, Mitigation of Layered to Spinel Conversion of a Li-Rich Layered Metal Oxide Cathode Material for Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A290–A301.
- [215] J. Wilcox, S. Patoux, M. Doeff, Structure and Electrochemistry of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-y}\text{M}_y\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($\text{M} =$

- Ti, Al, Fe) Positive Electrode Materials, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A192–A198.
- [216] C. Yuhong, C. Ruizhen, T. Zhiyuan, W. Liang, Synthesis and characterization of $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.4-x}\text{Mn}_{0.3}\text{Zn}_x\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries, *J. Alloys Compd.* 476 (2009) 539–542.
- [217] N. Karan, M. Balasubramanian, D. Abraham, M. Furczon, D. Pradhan, J. Saavedra-Arias, R. Thomas, R. Katiyar, Structural characteristics and electrochemical performance of layered $\text{Li}[\text{Mn}_{0.5-x}\text{Cr}_{2x}\text{Ni}_{0.5-x}]\text{O}_2$ cathode materials, *J. Power Sources.* 187 (2009) 586–590.
- [218] J. Xiang, C. Chang, F. Zhang, J. Sun, Rheological Phase Synthesis and Electrochemical Properties of Mg-Doped $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode Materials for for Lithium-Ion Battery, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) A520–A525.
- [219] M. Song, S. Park, F. Alamgir, J. Cho, M. Liu, Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives, *Mater. Sci. Eng. R.* 72 (2011) 203–252.
- [220] J. Yan, X. Liu, B. Li, Recent Progress in Li-rich Layered Oxides as Cathode Materials for Li-ion Batteries, *RSC Adv.* 108 (2014) 63268–63284.
- [221] D. Yu, K. Yanagida, H. Nakamura, Surface Modification of Li-Excess Mn-based Cathode Materials, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A1177–A1182.
- [222] D. Aurbach, O. Srur-lavi, C. Ghanty, M. Dixit, O. Haik, M. Talianker, Y. Grinblat, N. Leifer, R. Lavi, T. Major, G. Goobes, E. Zinigrad, E.M. Erickson, M. Kosa, B. Markovsky, J. Lampert, A. Volkov, J. Shin, A. Garsuch, Studies of Aluminum-Doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$: Electrochemical Behaviour, Aging, Structural Transformations, and Thermal Characteristics, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A1014–A1027.
- [223] B. Song, M. Lai, L. Lu, Influence of Ru substitution on Li-rich $0.55\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.45\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta.* 80 (2012) 187–195.
- [224] S. Kang, K. Amine, Layered $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15+0.5z}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55-0.5z})\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ cathode materials for Li-ion secondary batteries, *J. Power Sources.* 146 (2005) 654–657.
- [225] G.-H. Kim, J.-H. Kim, S.-T. Myung, C.S. Yoon, Y.-K. Sun, Improvement of High-Voltage Cycling Behavior of Surface-Modified $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ Cathodes by Fluorine Substitution for Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A1707–A1717.
- [226] J. Kullgren, Oxygen Vacancy Chemistry in Ceria, *Digit. Compr. Summ. Uppsala Diss. from Fac. Sci. Technol.* 896. (2018) 1–60.
- [227] M. Škoda, M. Cabala, F. Sedlacek, F. Sutara, V. Matolin, Ceria Reduction via Ce-Sn Bimetallic Bonding, *WDS'07 Proc. Contrib. Pap. Part III.* (2007) 128–133.
- [228] J. Guzman, S. Carrettin, A. Corma, Spectroscopic evidence for the supply of reactive oxygen during CO oxidation catalyzed by gold supported on nanocrystalline CeO_2 , *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 3286–3287.
- [229] G. Preda, A. Migani, K. Neyman, S. Bromley, F. Illas, G. Pacchioni, Formation of superoxide anions on ceria nanoparticles by interaction of molecular oxygen with Ce^{3+} sites, *J. Phys. Chem.*

- C. 115 (2011) 5817–5822.
- [230] Y. Choi, H. Abernathy, H. Chen, M. Lin, M. Liu, Characterization of O₂-CeO₂ interactions using in situ Raman spectroscopy and first-principle calculations, *ChemPhysChem*. 7 (2006) 1957–1963.
- [231] C. Zhang, Y. Feng, B. Wei, C. Liang, L. Zhou, D.G. Ivey, P. Wang, W. Wei, Heteroepitaxial oxygen-buffering interface enables a highly stable cobalt-free Li-rich layered oxide cathode, *Nano Energy*. 75 (2020) 104995–105017.
- [232] T. V. Druzhinina, E.Y. Savel'eva, I.M. Kharchenko, Low-temperature pyrolysis of polyvinyl alcohol fibres impregnated with the ammonium salt of an organic phosphorus-containing acid, *Fibre Chem*. 35 (2003) 342–348.
- [233] M. Levi, G. Salitra, B. Markovsky, H. Teller, D. Aurbach, U. Heider, L. Heider, Solid-State Electrochemical Kinetics of Li-Ion Intercalation into Li_{1-x}CoO₂: Simultaneous Application of Electroanalytical Techniques SSCV, PITT, EIS, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1279–1289.
- [234] A. Feltz, J. Tofer, Investigations on electronically conducting oxide systems XXVI. Preparation and properties of Ni₆MnO₈ and NiMnO_{3-d} (d=0.02), *J. Alloys Compd.* 196 (1993) 75–79.
- [235] N. Yabuuchi, Y. Lu, A. Mansour, T. Kawaguchi, Y. Shao-Horn, The Influence of Surface Chemistry on the Rate Capability of LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ for Lithium Rechargeable Batteries, *Electrochem. Solid State Lett.* 13 (2010) A158–A161.
- [236] J. Lin, D. Mu, Y. Jin, B. Wu, Y. Ma, F. Wu, Li-rich layered composite Li[Li_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}]O₂ synthesized by a novel approach as cathode material for lithium ion battery, *J. Power Sources*. 230 (2013) 76–80.
- [237] S.J. Shi, Y.J. Mai, Y.Y. Tang, C.D. Gu, X.L. Wang, J.P. Tu, Preparation and electrochemical performance of ball-like LiMn_{0.4}Ni_{0.4}Co_{0.2}O₂ cathode materials, *Electrochim. Acta*. 77 (2012) 39–46.
- [238] Y.K. Sun, D.J. Lee, Y.J. Lee, Z. Chen, S.T. Myung, Cobalt-free nickel rich layered oxide cathodes for lithium-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 5 (2013) 11434–11440.
- [239] A.M.A. Hashem, A.E. Abdel-Ghany, A.E. Eid, J. Trottier, K. Zaghib, A. Mauger, C.M. Julien, Study of the surface modification of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode material for lithium ion battery, *J. Power Sources*. 196 (2011) 8632–8637.
- [240] A. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B*. 61 (2000) 95–107.
- [241] A. Ferrari, Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy, *Diam. Relat. Mater.* 11 (2002) 1053–1061.
- [242] S.J. Shi, Y.J. Mai, Y.Y. Tang, C.D. Gu, X.L. Wang, J.P. Tu, Preparation and electrochemical performance of ball-like LiMn_{0.4}Ni_{0.4}Co_{0.2}O₂ cathode materials, *Electrochim. Acta*. 77 (2012) 39–46.
- [243] K.A. Jarvis, Z. Deng, L.F. Allard, A. Manthiram, P.J. Ferreira, Atomic structure of a lithium-rich layered oxide material for lithium-ion batteries: Evidence of a solid solution, *Chem. Mater.* 23

(2011) 3614–3621.

- [244] Y. Song, X. Zhao, C. Wang, H. Bi, J. Zhang, S. Li, M. Wang, R. Chen, 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, *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 11214–11223.
- [245] K.A. Kurilenko, O.A. Shlyakhtin, O.A. Brylev, O.A. Drozhzhin, On the chemical interaction of $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_2$ with carbon and carbon precursors, *Ceram. Int.* 40 (2014) 16521–16527.
- [246] S. Kang, *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure*, Elsevier, 1970.
- [247] F. He, X. Wang, C. Du, A. Baker, J. Wu, X. Zhang, The effect of samaria doped ceria coating on the performance of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion battery, *Electrochim. Acta*. 153 (2015) 484–491.
- [248] K. Liu, G. Yang, Y. Dong, T. Shi, L. Chen, Enhanced cycling stability and rate performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ by CeO_2 coating at high cut-off voltage, *J. Power Sources*. 281 (2015) 370–377.
- [249] H. Ha, K. Jeong, N. Yun, M. Hong, K. Kim, Effects of surface modification on the cycling stability of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ electrodes by CeO_2 coating, *Electrochim. Acta*. 50 (2005) 3764–3769.
- [250] С. Макаев, В. Иванов, Т. Кулова, О. Полежаева, О. Брылев, А. Скундин, Ю. Третьяков, Электрохимическая интеркаляция лития в нанокристаллический диоксид церия, *Журнал неорганической химии*. 55 (2010) 1059–1062.

7. Приложение.

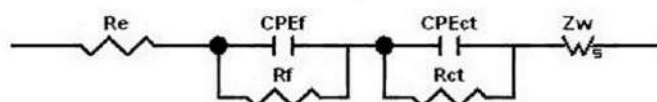
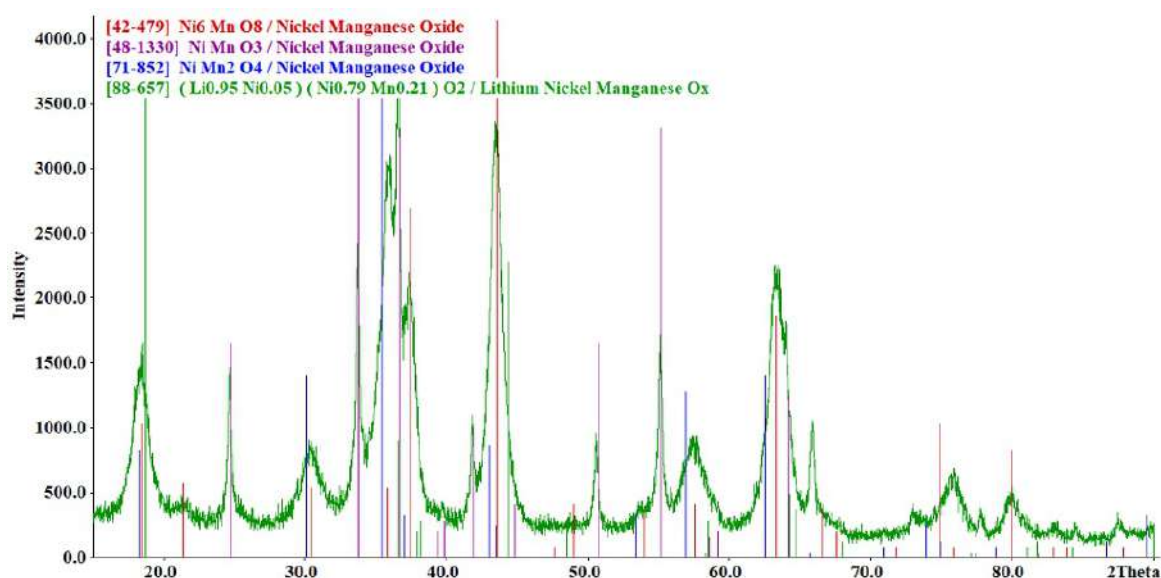
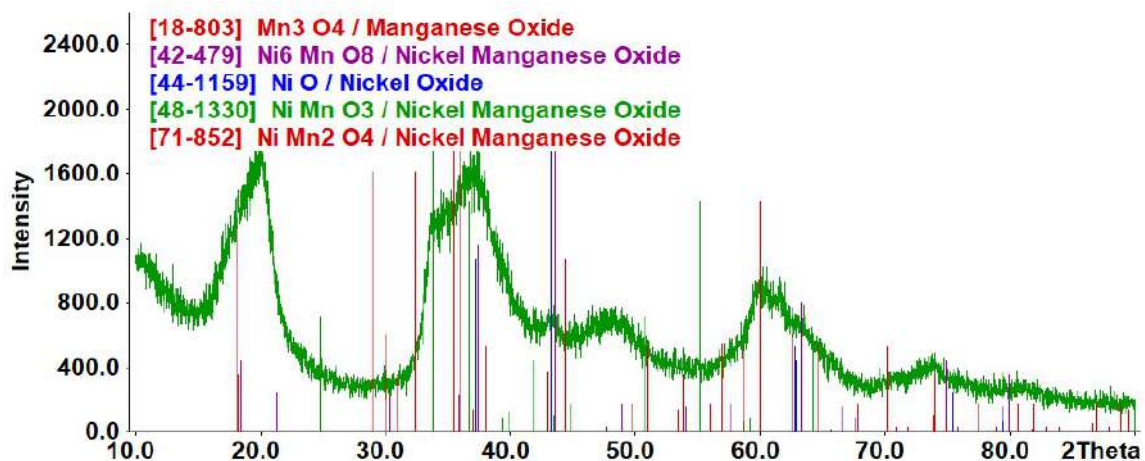


Рис. 1П. Схема описания годографов спектроскопии электрохимического импеданса.



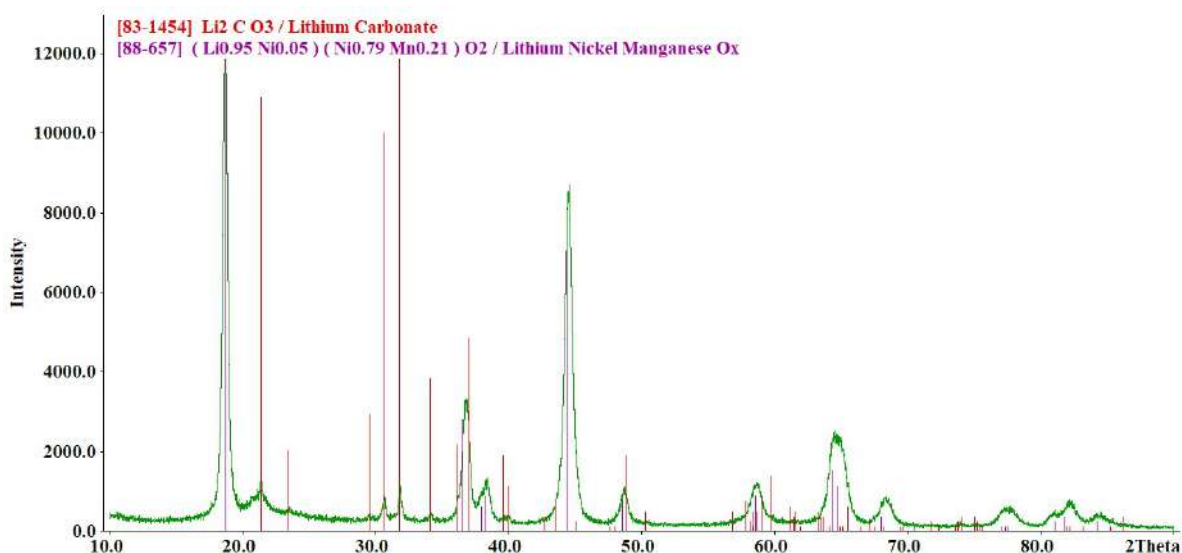
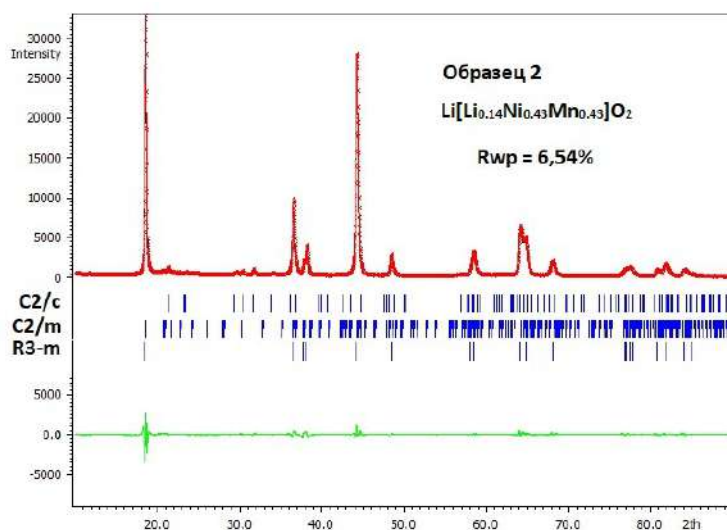
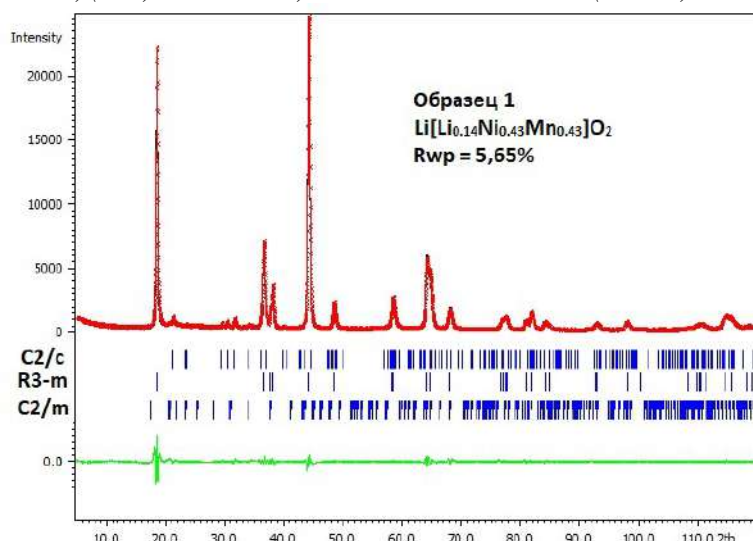


Рис. 2П. Штрих-дифрактограммы образцов, полученных после изотермического отжига при 500°C: А) гидроксидов переходных металлов $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_n \cdot x\text{H}_2\text{O})$; В) смеси $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ с $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_n \cdot x\text{H}_2\text{O})$; С) смеси $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Ni},\text{Mn})_2\text{O}_x$.



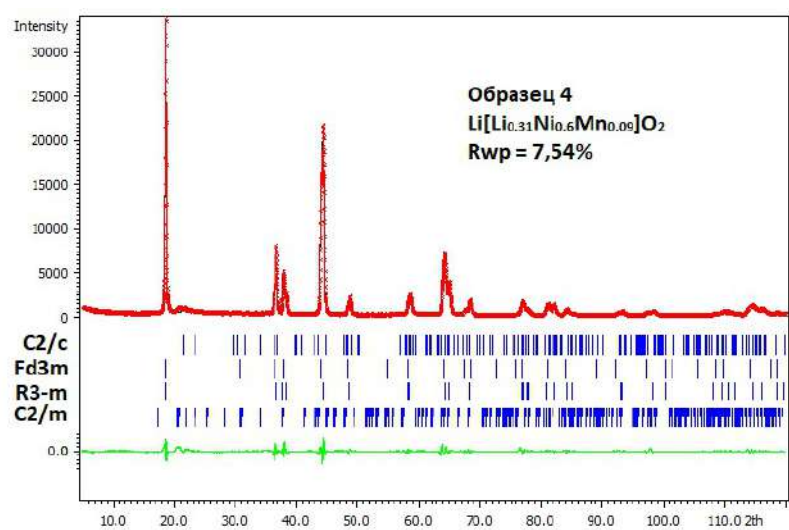
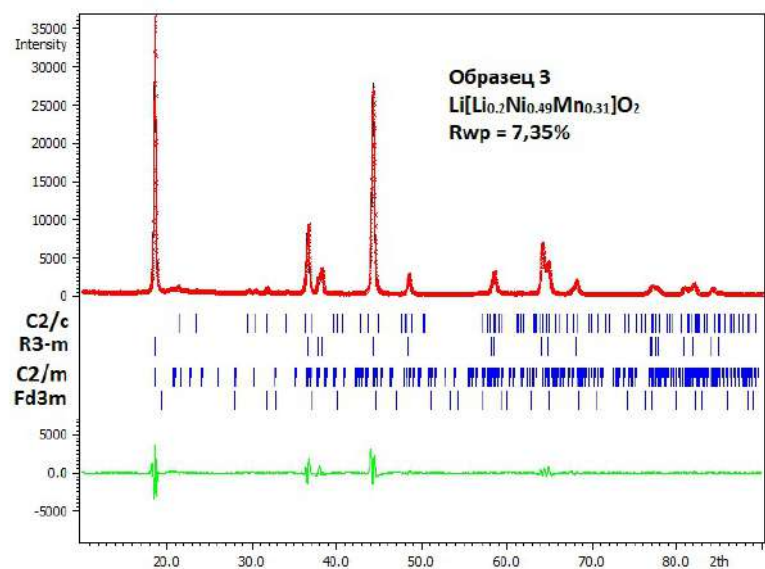
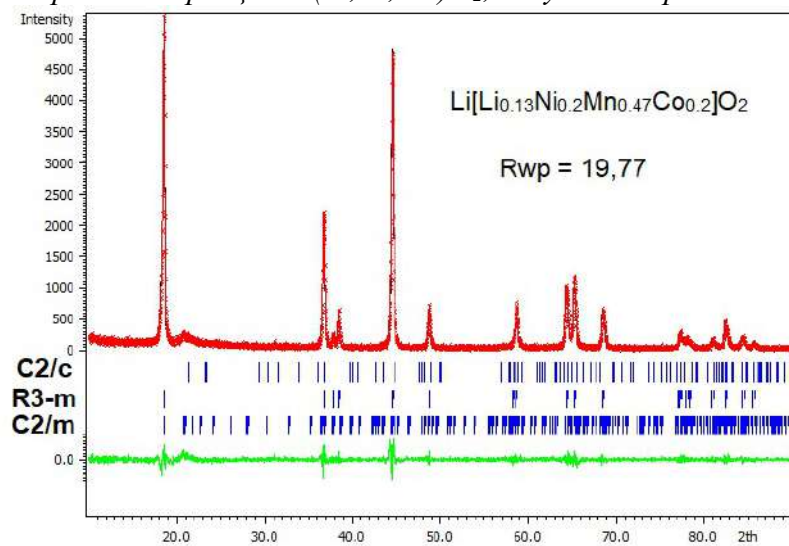


Рис. 3П. Дифрактограммы образцов $\text{Li}(\text{Li},\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_2$, полученных различными способами.



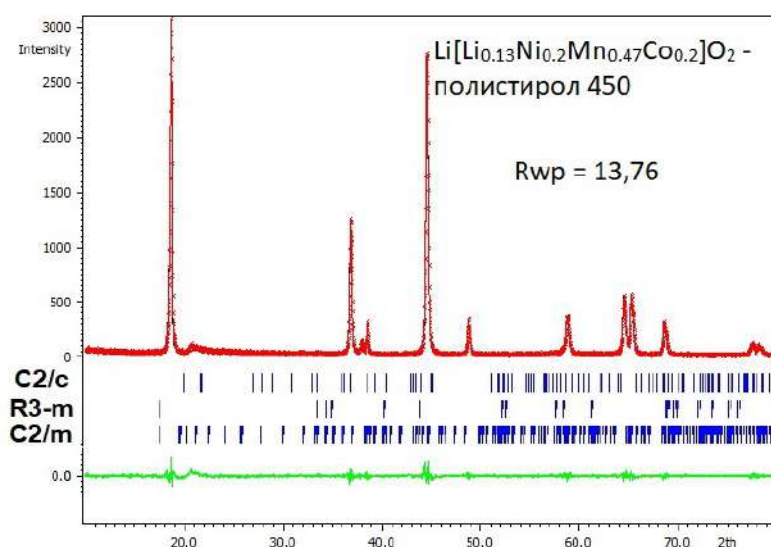
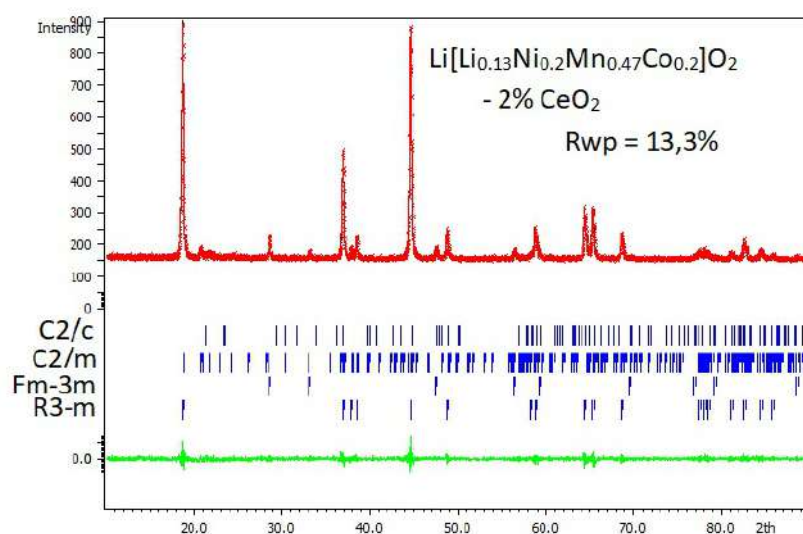
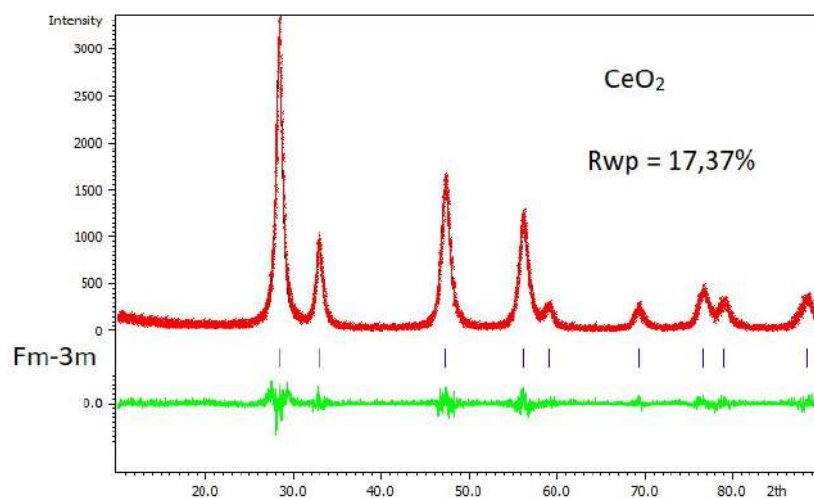


Рис. 4П. Дифрактограммы чистого $\text{Li}(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ и его композита с углеродом (прекурсор полистирол), полученного при 450°C.



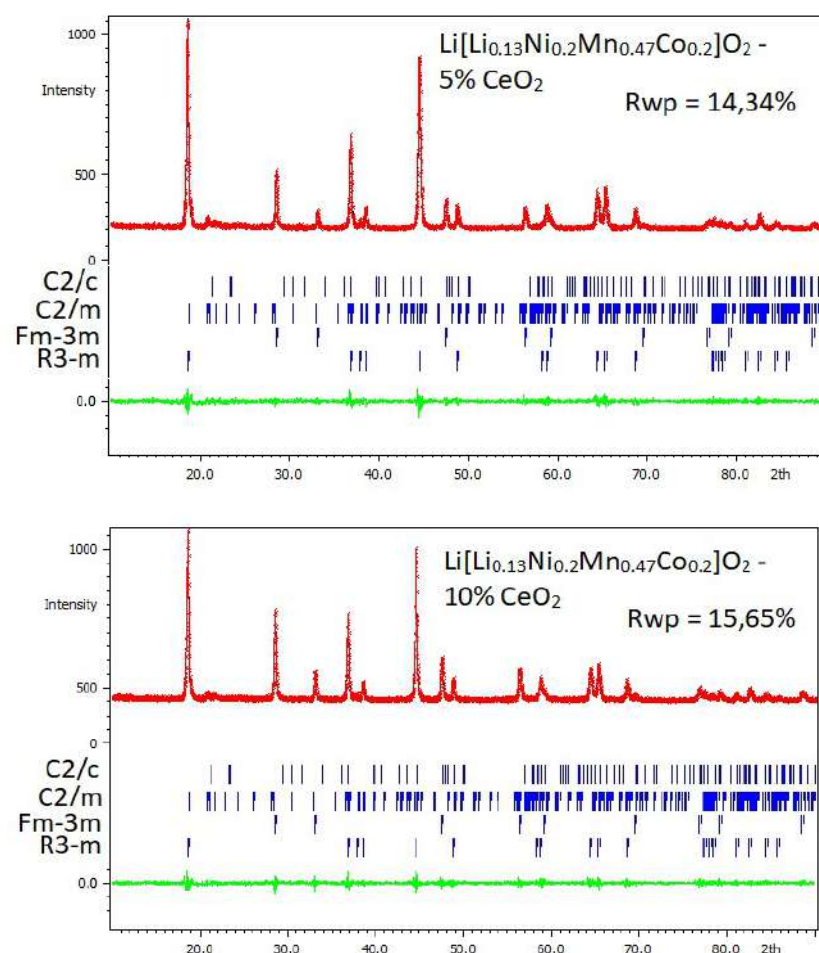


Рис. 5П. Дифрактограммы CeO_2 и композитов $\text{Li}(\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2 - \text{CeO}_2$, полученных методом соосаждения.

Табл. 1П. Фазовый состав композитов $\text{Li}(\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2 - \text{CeO}_2$, полученных методом соосаждения.

Образец	Li[Li,Ni,Mn,Co]O ₂ R3-m, масс. %	CeO ₂ Fm-3m, масс. %	Li ₂ CO ₃ C2/c, масс. %
CeO ₂	-	100	-
LNMC – 2 % CeO ₂	96-97	2-3	< 1
LNMC – 5% CeO ₂	94-95	4-5	< 1
LNMC –10% CeO ₂	89-91	10-12	< 1

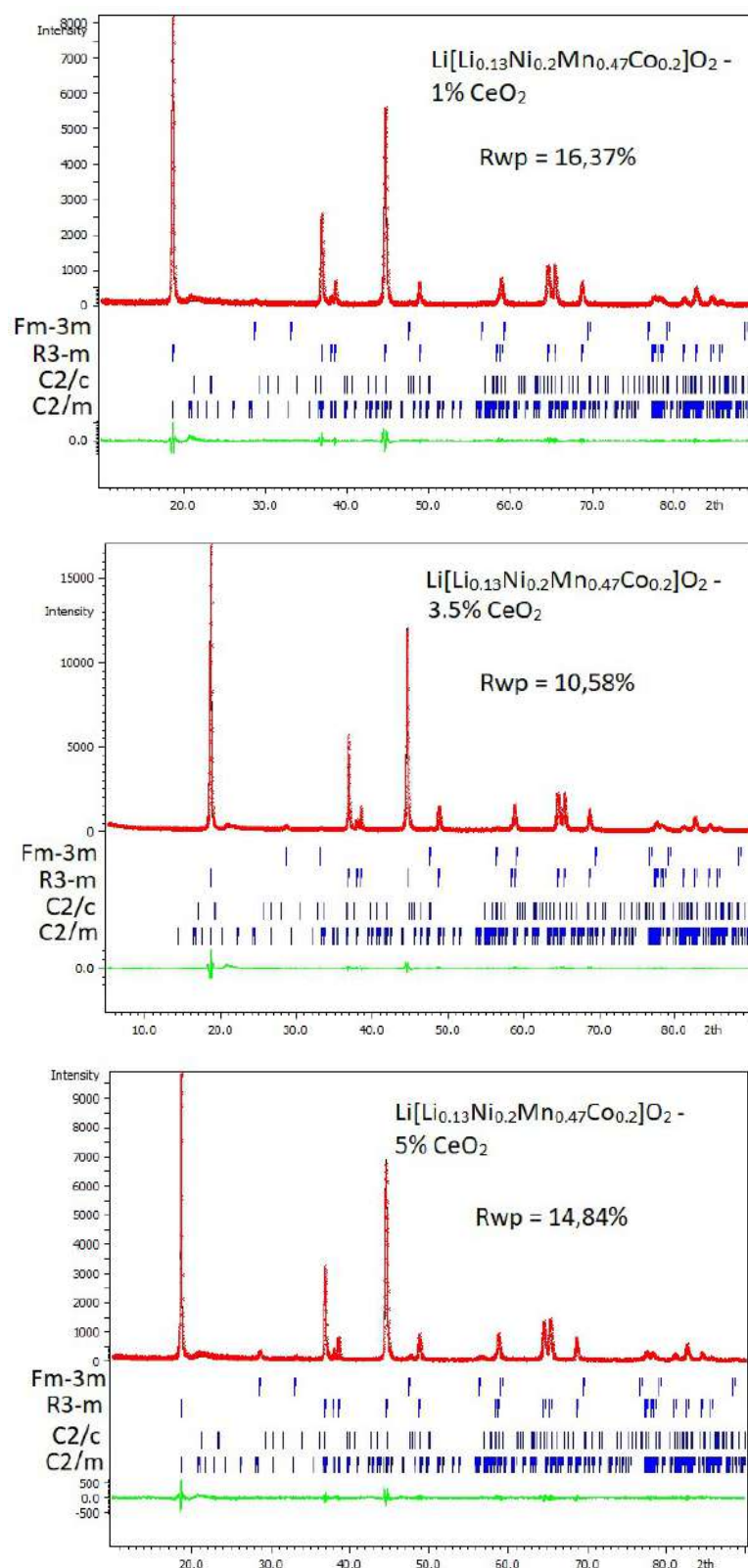


Рис. 6П. Дифрактограммы композитов $\text{Li}(\text{Li},\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2 - \text{CeO}_2$, полученных методом покрытия.

Табл. 2П. Фазовый состав композитов $\text{Li}(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2 - \text{CeO}_2$, полученных методом покрытия.

Образец	$\text{Li}[\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}]\text{O}_2$ R3-m, масс. %	CeO_2 Fm-3m, масс. %	Li_2CO_3 C2/c, масс. %
CeO_2	-	100	-
LNMC – 1 % CeO_2	98-100	< 1	< 1
LNMC – 3.5% CeO_2	96-98	2-3	< 1
LNMC – 5% CeO_2	94-95	4-5	< 1

Табл. 3П. Параметры элементарных ячеек.

Образец	Формула LNMC	a , Å	c , Å	Параметр CeO_2 , Å	R_{wp} , %
LNMC	$\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$	2.8557(1)	14.242(1)	-	19.77
LNMC – полистирол 450°C	$\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$	2.8557(1)	14.237(1)	-	13.76
CeO_2	-	-	-	5.4074(7)	17.37
LNMC – 2% CeO_2 (соосаждение)	$\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$	2.8553(1)	14.245(1)	5.409(1)	13.3
LNMC – 5% CeO_2 (соосаждение)	$\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$	2.8531(1)	14.239(1)	5.408(1)	14.34
LNMC – 10% CeO_2 (соосаждение)	$\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$	2.8540(1)	14.243(1)	5.409(1)	15.65
LNMC – 1% CeO_2 (покрытие)	$\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$	2.8566(1)	14.242(1)	-	16.37
LNMC – 3.5% CeO_2 (покрытие)	$\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$	2.8556(1)	14.236(1)	-	10.58
LNMC – 5% CeO_2 (покрытие)	$\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$	2.8557(1)	14.237(1)	-	14.84

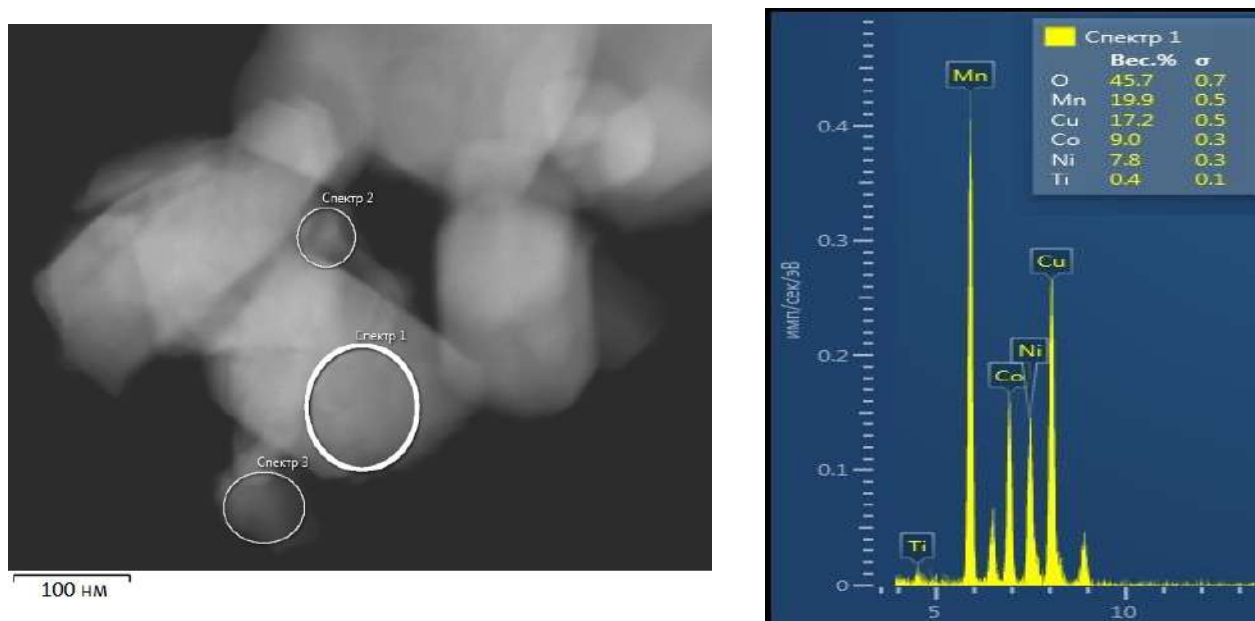


Рис. 7П. Электронные микрофотографии и весовые концентрации элементов в $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$, полученные посредством энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Пики Ti и Cu от подложки и держателя образца.

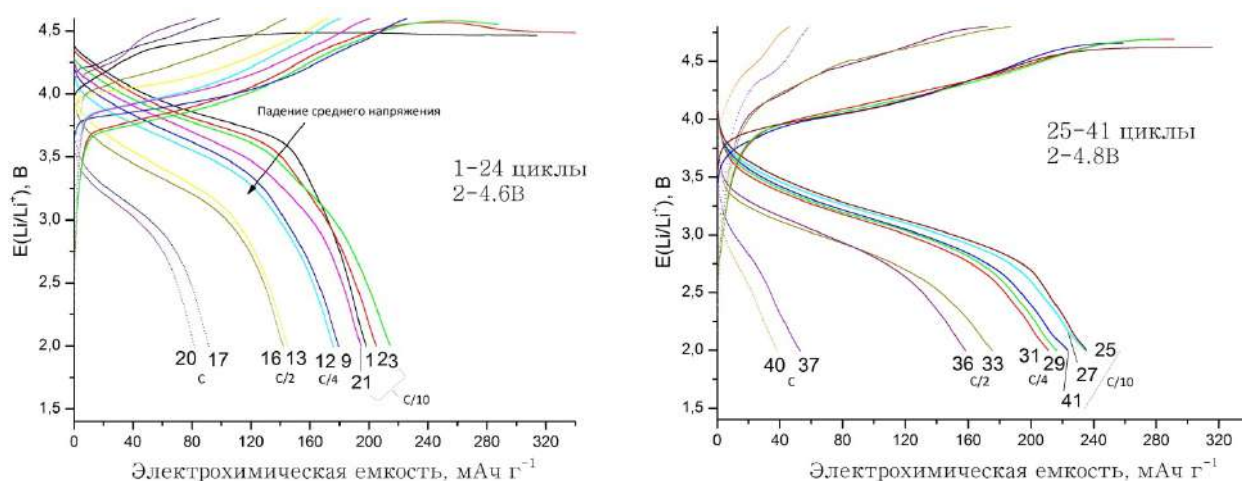


Рис. 8П. Зарядно-разрядные кривые $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2 - \text{CeO}_2$ (1 масс. %, покрытие): А) 1-24 циклы в диапазоне потенциалов 2-4.6В; (Б) 25-41 циклы в диапазоне потенциалов 2-4.8В при скоростях C/10 - C.

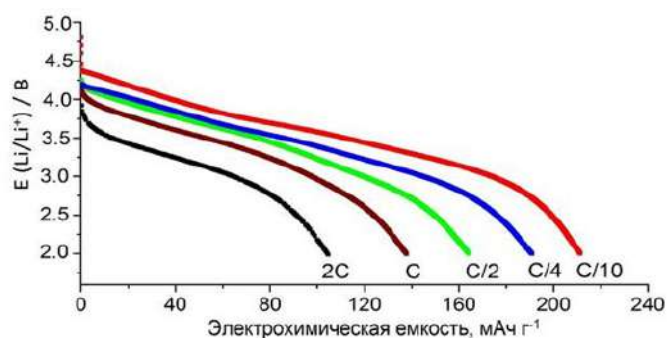


Рис. 9П. Вид разрядных кривых композитов $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2 - \text{CeO}_2$ (5 масс. %, соосаждение) – пироуглерод в диапазоне потенциалов 2-4.6В при токах разряда C/10 - 2C.

Табл. 4П. Сравнение электрохимических свойств полученных композитов на основе $\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2 - \text{CeO}_2$ (гл. 4.5.2) с литературными данными.

Состав активной фазы	Кол-во CeO_2	Морфология CeO_2	Скорость циклирования	Диапазон потенциалов, В	Разрядная емкость, $\text{mA} \cdot \text{ч/г}$
$\text{Li}[\text{Li}_{0.13}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.47}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ (гл. 4.5.2)	1 масс. %	покрытие+частицы	C/10	2-4.8	235
			C/4		220
			C/2		180
$\text{Li}_{1.2}[\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ [247]	1 масс. %	покрытие	C/10	2-4.8	250
			C/4		230
			C/2		190
$\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ [248]	2 масс. %	частицы+покрытие в отдельных местах	C/2	2-4.6	205
			C		200
$\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ [249]	2 масс. %	частицы	C/10	2.8-4.5	180
			C/4		165
			C/2		156