

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования "Московский технологический университет"

На правах рукописи



Воронов Всеволод Андреевич

**Наночастицы сложных оксидов  $\text{Li}_{1+z}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c)_{1-z}\text{O}_{2-\delta}$ ; получение,  
строение и свойства**

специальность 02.00.01 – неорганическая химия

диссертация на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., проф. Губин С.П.

Москва – 2017

## Оглавление

Список сокращений .....	- 4 -
Введение.....	- 5 -
Часть I. Наноструктурированные сложные оксиды: получение, строение и свойства .....	- 13 -
Глава 1. Литературный обзор.....	- 13 -
1.1. Основные свойства и особенности сложных оксидов металлов .....	- 13 -
1.2. Методы получения сложных оксидов металлов .....	- 21 -
Глава 2. Экспериментальная часть.....	- 40 -
2.1. Используемые материалы .....	- 40 -
2.1.1. Оборудование .....	- 40 -
2.2. Метод термодеструкции металлсодержащих соединений в масле.....	- 42 -
2.3. Получение сложных оксидов $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$ ( $0,3 \leq x \leq 0,6$ ; $0,2 \leq y \leq 0,4$ ) золь-гель и «классическим» методами .....	- 44 -
2.4. Физико-химические методы исследования .....	- 45 -
Глава 3. Основные результаты и их обсуждение.....	- 49 -
3.1. Получение core/shell наночастиц сложных оксидов, покрытых углеродной оболочкой, методом термодеструкции металлсодержащих соединений в масле .....	- 49 -
3.1.1. Исследование наночастиц смеси оксидов металлов в углеводородной матрице.....	- 49 -
3.1.2. Исследование сложных оксидов, покрытых углеродной оболочкой -	54 -
3.2. Исследование влияния условий синтеза на основные физико-химические свойства сложного оксида состава $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ .....	- 64 -
3.3. Влияние метода получения сложных оксидов состава $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$ ( $0,3 \leq x \leq 0,6$ ; $0,2 \leq y \leq 0,4$ ) на их основные физико-химические свойства -	74 -
Выводы по части 1 .....	- 85 -

Часть 2. Core / shell наночастицы сложных оксидов как катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов.....	- 87 -
Глава 1. Литературный обзор.....	- 87 -
1.1. Химические источники тока. Основные понятия. ....	- 90 -
1.2. Литий - ионные аккумуляторы. ....	- 91 -
1.3. Катодные материалы. ....	- 96 -
1.4. Модификация поверхности сложных оксидов. ....	- 102 -
Глава 2. Экспериментальная часть.....	- 109 -
2.1. Электрохимические исследования. ....	- 109 -
2.1.1. Катод.....	- 109 -
2.1.2. Анод и электрод сравнения.....	- 110 -
2.1.3. Описание электрохимической ячейки. ....	- 110 -
2.1.4. Определение эксплуатационных емкостей рабочего электрода.....	- 111 -
Глава 3. Основные результаты и их обсуждения.....	- 112 -
3.1. Композиционный состав положительного электрода (катада).....	- 112 -
3.2. Исследование электрохимических свойств core/shell наночастиц сложных оксидов, покрытых углеродной оболочкой.....	- 115 -
3.3. Исследование влияния условий синтеза и дополнительного поверхностного слоя на основные электрохимические свойства сложного оксида $Li_{1,2}Ni_{0,2}Mn_{0,4}Co_{0,2}O_2$ .....	- 118 -
3.4. Исследование влияния методов получения сложных оксидов состава $LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O_{2-\delta}$ ( $0,3 \leq x \leq 0,6$ ; $0,2 \leq y \leq 0,4$ ) на их основные электрохимические свойства .....	- 124 -
Выводы по части 2 .....	- 131 -
Литература .....	- 133 -

## Список сокращений

ПЭ – полиэтилен высокого давления

СОМ – сложные оксиды металлов

КМ – катодные материалы

ЛИА – литий-ионный аккумулятор

СВС – самораспространяющийся высокотемпературный синтез

ТМСС – термодеструкция в масле

ЗГ – золь-гель метод

ТФ – твердофазный метод

КБ – кислородный баланс

МСС – металлсодержащие соединения

ПП – полипропилен

ПА – полиамид

ПТФЭ – политетрафторэтилен

АЭС-ИСП – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой

ТГА/ДСК – термогравиметрический анализ с дифференциальной сканирующей калориметрией

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

КР – комбинационное рассеяние света

ЭДС – электродвижущая сила

## Введение

В настоящее время одной из существенных задач материаловедения является поиск путей создания новых материалов с превосходящими эксплуатационными свойствами. Изучение свойств систем, содержащих наноразмерные объекты, перспективно и актуально с точки зрения как фундаментальной науки, так и практического применения таких систем и объектов в ряде новых технологий. Уменьшение размера частиц с микро- до наноуровня способствует изменению их физических и химических свойств, связанных со значительным увеличением доли поверхностных атомов, находящихся в иных условиях, нежели атомы внутри объемной фазы: другие координационное окружение и симметрия, а также длины связей и валентные углы и т.п. С энергетической точки зрения уменьшение размеров частицы приводит к возрастанию роли поверхностной энергии.

Получение и исследование сложных по составу наночастиц является важным этапом в создании наноматериалов для техники нового поколения. Среди наночастиц оксидов переходных металлов особое место занимают сложные по составу частицы, интерес к которым в последнее время постоянно возрастает. В частности, в качестве катодных материалов для химических источников тока предпочтение всё чаще начинают отдавать именно многокомпонентным системам.

Важно отметить, что метод синтеза того или иного продукта сильно влияет на свойства итогового материала. Выбор подхода определяется в соответствии с необходимыми характеристиками конечного продукта, которые напрямую связано с его дальнейшим назначением. При этом для многокомпонентных систем необходимо отметить сложность сохранения исходного мольного соотношения металлов на протяжении всего процесса, а также получения конечного материала с низкой степенью катионного разупорядочения и высокой фазовой однородностью по всему объему.

При использовании «классического» метода, механохимическую обработку смеси оксидов или нерастворимых в воде солей металлов с последующей термической обработкой [1,2], обычно его главными недостатками являются невысокая степень фазовой однородности и ее воспроизводимость от синтеза к синтезу, а также очень широкое распределение частиц по размерам. При этом основным достоинством данного метода является простота его исполнения.

Помимо «классического» подхода существует большой ряд методов получения оксидов металлов, состоящий из получения прекурсоров: золь-гель; соосаждение гидроксидов или других нерастворимых солей; пиролиз аэрозолей; криохимический; гидротермальный методами, с последующей термической обработкой. Тем не менее, все эти подходы обладают рядом недостатков, наиболее резко проявляющихся при переходе от простых оксидов металлов к сложным.

Один из наиболее перспективных путей получения таких материалов состоит в использовании технологии создания нанореакторов при капельном введении раствора исходных солей в раствор-расплав полимерной матрицы [3,4]. В ходе синтеза получаются наночастицы оксидов металлов, стабилизированные множеством слабых дисперсионных  $-CH_2-CH_2-$  групп. Ранее эта технология реализована на большом числе примеров стабилизации наночастиц металлов и их оксидов в матрице полиэтилена [5,6,7,8,9,10,11,12,13]. Однако, для повышения степени кристалличности, то есть увеличение степени катионного упорядочения и фазовой однородности, целесообразно, проводить высокотемпературную обработку, которая приводит к образованию сложных оксидов металлов, покрытых тонким слоем углерода [14].

В качестве матрицы целесообразно использовать стабильные и широкодоступные полимеры, такие как полиэтилен высокого давления (ПЭ), который имеет ряд преимуществ: легко смешивается как с органическими,

так и с неорганическими наполнителями; относится к термопластичным полимерам; невысокая стоимость. Также способность полиэтилена стабилизировать наночастицы различного состава в течение длительного времени хорошо известна [15,16,17].

Таким образом, целью настоящего исследования служило разработка нового и усовершенствование известных методов получения наночастиц сложных оксидов с высокой степенью однородности фазового состава, сохранением исходного мольного соотношения металлов в составе, низкой степенью катионного разупорядочения и узким распределением частиц по размерам, а также определение влияния варьирования условий синтеза на основные физико-химические и электрохимические свойства полученных материалов.

Достижение постоянной цели осуществлялось путем последовательного решения следующих задач:

#### Часть 1:

1. Разработать методы и подобрать оптимальные условия синтеза наноразмерных сложных оксидов с предельной степенью однородности фазового состава и низкой катионного разупорядочения, а также контролируемым мольным соотношением металлов в составе, формой и распределением частиц по размерам.

2. Исследовать возможность получения различных многокомпонентных оксидов (с пр. гр. R-3m, Fd3m, C2/m) методом термодеструкции металлсодержащих соединений в масле с последующей высокотемпературной обработкой, а также детально изучить процесс фазовых превращений в ходе термической обработки.

3. Исследовать влияния условий синтеза (атмосфера и температура обработки, содержание углеводородов в реакторе, скорость нагрева и время выдержки) сложных оксидов на их основные физико-химические свойства.

4. Исследовать влияния методов получения сложных оксидов состава  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$  ( $0,3 \leq x \leq 0,6$ ;  $0,2 \leq y \leq 0,4$ ) на их основные физико-химические свойства. Выявить отличительные особенности каждого из методов на параметры получаемых материалов.

#### Часть 2:

1. Провести подбор оптимального состава положительного электрода (анода) и условий заряда/разряда модельных литий-ионных ячеек.

2. Определить основные электрохимические характеристики (зарядная и разрядная емкости, циклируемость при различных нагрузках) наноразмерных сложных оксидов различных составов, полученных методом термодеструкции металлсодержащих соединений в масле.

3. Провести сравнительный анализ основных электрохимических характеристик сложных оксидов одинакового стехиометрического состава, полученных различными методами.

4. Исследовать возможность увеличения электрических характеристик анода на основе наноразмерных сложных оксидов состава  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{O}_{2-\delta}$  ( $0 \leq a \leq 0,2$ ,  $0 \leq b \leq 0,6$ ,  $0 \leq c \leq 1,5$ ,  $0 \leq d \leq 0,9$ ), покрытых различными углеродными оболочками, в том числе – графеноподобными.

#### Научная новизна работы

- Впервые методом термодеструкции смеси металлсодержащих соединений в раствор – расплаве полиэтилена в масле получены core/shell (ядро/оболочка) наночастицы сложных оксидов состава  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{O}_{2-\delta}$  ( $0 \leq a \leq 0,2$ ,  $0 \leq b \leq 0,6$ ,  $0 \leq c \leq 1,5$ ,  $0 \leq d \leq 0,9$ ), покрытых тонкой углеродной оболочкой. Получены многокомпонентные оксиды с контролируемым элементным и фазовым составом, обладающие низкой степенью катионной смешения ионов лития и переходных металлов, с узким распределением частиц по размерам и испытаны в качестве катодных материалов в ЛИА.



- Методами ТГА/ДСК совместно с РФА выявлены температурные области основных тепловых эффектов и фазовых переходов синтезированных объектов, при этом были подобраны оптимальные режимы термической обработки при различных условиях синтеза.

- Установлено влияние метода получения сложных оксидов состава  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$  ( $0,3 \leq x \leq 0,6$ ;  $0,2 \leq y \leq 0,4$ ) и увеличения содержания никеля в их составе на степень однородности фазового состава, катионного разупорядочение и морфологию. Образцы, полученные методом ТМСС, обладают наилучшими значениями, при этом увеличение содержания никеля от 0,33 до 0,6 в составе сложных оксидов приводит к увеличению степени катионного смешения ионов металлов в структуре и значения емкости.

- Проведены исследования влияния толщины и природы углеродной оболочки сложных оксидов на основные электрохимические свойства электрода на его основе.

### **Практическая значимость работы**

- Разработан двухстадийный метод и подобраны оптимальные условия синтеза для получения core/shell сложных оксидов состава  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{O}_{2-\delta}$  ( $0 \leq a \leq 0,2$ ,  $0 \leq b \leq 0,6$ ,  $0 \leq c \leq 1,5$ ,  $0 \leq d \leq 0,9$ ), покрытых тонкой углеродной оболочкой, которые обладают конкурентоспособными электрохимическими характеристиками (разрядная емкость, скорость заряда, количество циклов). Такой метод в дальнейшем может быть применен в производстве, а материал использован для создания высокоемкостных литий-ионных аккумуляторов.

- Впервые предложена технология создания катода, состоящего только из core/shell наночастиц сложных оксидов с графеном, без использования дополнительных высокопроводящих добавок, нанесенных с помощью связующего на токоотвод.

## **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Результаты физико-химического исследования core/shell наночастиц сложных оксидов ( $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ), а также установления природы их оболочки. Результаты электрохимических испытаний полученных сложных оксидов в модельных ЛИА.

2. Результаты физико-химических исследований сложного оксида состава  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ , полученного методом ТМСС при различных условия синтеза (содержание углеводородов в реакторе, температура и атмосфера отжига, скорость нагрева и время выдержки). Результаты электрохимических испытаний полученных сложных оксидов в модельных ЛИА.

3. Результаты сравнительного исследования физико-химических характеристик сложных оксидов состава  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$  ( $0,3 \leq x \leq 0,6$ ;  $0,2 \leq y \leq 0,4$ ), полученных различными методами, а также их связь с электрохимическими характеристиками.

4. Результаты исследования влияния поверхностной модификации core/shell наночастиц сложных оксидов графеном и его производными на основные физико-химические и электрохимические свойства.

## **Личный вклад автора**

Вклад автора в диссертационную работу состоит в непосредственном участии в постановке целей и задач исследования, а также в синтезе образцов, исследовании их физико-химических свойств (самостоятельная съемка на приборах или с оператором прибора), сборке модельных литий-ионных ячеек и их испытании, в обработке и обобщении литературных данных и полученных результатов, формулировке выводов, подготовке научных публикаций и докладов на внутренних и международных конференциях. Представленные в работе результаты получены лично автором или при его непосредственном участии в период 2012-2016 гг.

В выполнении отдельных разделов работы принимали непосредственное участие студенты МИТХТ и РУДН Быстров А.А., Юрлова Е.В. и Швецов А.О., у которых автор являлся руководителем магистерских диссертаций.

### **Апробация работы**

По материалам настоящей работы были представлены доклады на следующих Российских и Международных научных конференциях:

Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2013, 2014), Всероссийская молодежная научная конференция «Инновации в материаловедении» (Москва, 2013), Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики (Санкт-Петербург, 2013, 2015), XV научная конференция отдела полимеров и композиционных материалов (Москва, 2014), NanoIsrael (Tel Aviv, Israel, 2014), V конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН (Москва, 2015), Первая Российская конференция «Графен: молекула и 2D-кристалл» (Новосибирск, 2015), 13-ое Совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2016), XIV Международная конференция "Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах" (Суздаль, 2016).

### **Публикации по теме диссертации**

Результаты исследования отражены в 22 печатных работах, из которых 5 статей в ведущих рецензируемых российских и иностранных научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 1 Патент РФ на изобретение №2536649 (28.10.2013г. Россия, РСТ) и 16 тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

### **Объем и структура работы**

Диссертационная работа состоит из введения, а также двух частей, каждая из которых содержит три главы (обзор литературы, экспериментальная часть, основные результаты исследования и их

обсуждения), заключение и выводы, а также список цитируемой литературы, состоящей из 167 ссылок. Диссертационная работа изложена на 150 страницах машинописного текста, включая 60 рисунков и 11 таблиц.

Исследования выполнены в лаборатории ООО «АкКо Лаб» при полной финансовой поддержке.

## Часть I. Наноструктурированные сложные оксиды: получение, строение и свойства

### Глава 1. Литературный обзор

#### 1.1. Основные свойства и особенности сложных оксидов металлов

В XXI веке наблюдается бурное развитие исследований в области нанотехнологии и поиск практического применения таких систем и объектов в ряде существующих и новых технологий. Из-за повышенного интереса к альтернативной энергетике, в последнее время со стороны материаловедов со всего мира значительно увеличилось количество работ по улучшению основных физико-химических свойств сложных оксидов металлов (СОМ), применяемых в качестве катодных материалов (КМ) для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), что обусловлено постоянно растущим спросом на высокочастотные устройства хранения энергии. При этом создание многокомпонентных оксидов и уменьшение размера их первичных кристаллитов, благодаря синергетическому эффекту и возрастанию поверхностной энергии, должно привести к значительному улучшению основных параметров.

На сегодняшний день известен целый ряд СОМ, который активно применяются в современных ЛИА, а именно кобальтат лития ( $\text{LiCoO}_2$ ), литий марганцевая шпинель ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), литий-ванадиевые бронзы ( $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ ), никелат лития ( $\text{LiNiO}_2$ ) и композиты на их основе. Немного подробнее про каждый из этих материалов.

Кобальтат лития. Этот оксид имеет структуру  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  ( $a = 2.82 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.05 \text{ \AA}$ ) с пространственной группой  $R\text{-}3m$  (№166), где атомы кислорода образуют кубическую плотнейшую упаковку, а октаэдры  $\text{CoO}_6$  - отрицательно заряженные слои, отделённые друг от друга слоями октаэдрически координированных ионов лития (рис.1.1). В электрохимической ячейке при полном удалении лития слои атомов кислорода перестраиваются в гексагональную плотнейшую упаковку,

характерную для  $\text{CoO}_2$ . 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. Из литературных данных [18], РФЭ-спектры  $\text{Co}2p$  характеризуются острыми пиками  $\text{Co}2p^{3/2}$  и  $\text{Co}2p^{1/2}$  при 779,97 и 794,94 эВ и двумя слабыми пиками при 789,51 и 804,23 эВ, что соответствует трех валентному кобальту. Основным недостатком материала является высокая токсичность и более низкое содержание в природе, чем других переходных металлов.

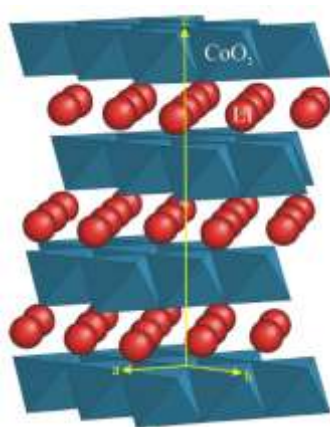


Рисунок 1.1. Структура  $\text{LiCoO}_2$

Литий марганцевая шпинель. Одними из перспективных катодных материалов являются шпинели на основе  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , имеющие кубическую кристаллическую структуру ( $a = 8.24 \text{ \AA}$ ) с пространственной группой  $Fd\bar{3}m$  (№227) (рис. 1.2). Она основана на трехслойной плотнейшей упаковке анионов, при этом способ заселения пустот происходит так:  $\text{Li}^+$  находится в тетраэдрах, а  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$  - в октаэдрах. Эти соединения характеризуются дешевизной и безопасностью при электрическом циклировании. Однако основными недостатками данных материалов являются, во-первых, деградация вещества при циклировании, и, во-вторых, возможность фазового перехода в  $\text{LiMnO}_2$  за счёт возникающего эффекта Яна-Теллера из-за образования  $\text{Mn}^{3+}$ . Решением данной проблемы может послужить создание смешанных оксидов, изоструктурных  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  состава  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $M = \text{Cr}$ ,

Co, Fe, Ni, Cu). В этих материалах ионы лития находятся преимущественно в тетраэдрических позициях, а ионы марганца и замещающего металла – в октаэдрических.

Большой интерес вызывает использование  $\text{LiMnO}_2$  в качестве катодного материала из-за его относительно низкой стоимости и отсутствия экологических проблем применения. Главным его недостатком является образование при циклировании соединения  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  со шпинельной структурой. Более того, соответствующий фазовый переход облегчен из-за идентичности упаковки атомов кислорода в обеих структурах [19].

Наиболее привлекательным, с точки зрения основных электрохимических характеристик, обладает шпинель состава  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , благодаря высокому рабочему напряжению 4,8 В относительно  $\text{E}(\text{Li} / \text{Li}^+)$ . В ходе электрохимических процессов ионы  $\text{Ni}^{2+}$  в данной структуре переходят в  $\text{Ni}^{4+}$  и обратно, в то время как ионы марганца сохраняет степень окисления +4 и обеспечивает стабильность структуры в широком интервале содержания лития [19,20].

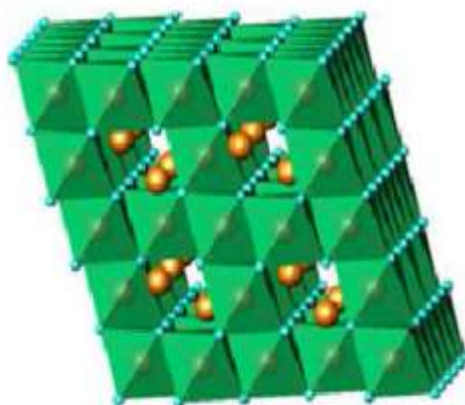


Рисунок 1.2. Структура  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

Литий-ванадиевые бронзы. Их состав можно выразить формулой  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ , они имеют моноклинную кристаллическую структуру, которая образована слоями сильно искаженных октаэдров  $\text{VO}_6$ , соединенных общими ребрами (рис. 1.3). Структура  $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$  устойчива в очень широком

интервале концентраций лития (до  $x = 4$ ) [21]. Внедрение в структуру избытка лития приводит к восстановлению части пентавалентного ванадия до  $V^{+4}$ , при этом формулу данной фазы можно выразить в виде  $Li_{1+x}V_x^{+4}V_{3-x}^{+5}O_8$ . Наличие в данной структуре атомов ванадия в двух разных степенях окисления способствует росту электрохимических показателей. Однако, низкий рабочий потенциал (менее 3 В относительно  $E(Li / Li^+)$ ) этого материала существенно сдерживает его распространение.

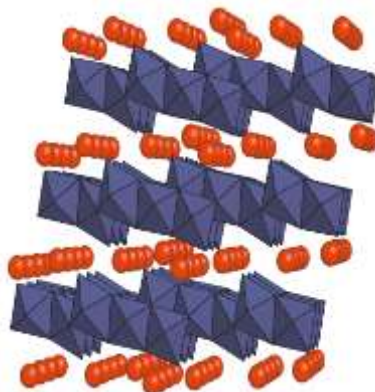


Рисунок 1.3. Структура  $Li_{1+x}V_3O_8$

Никелат лития. Оксид  $LiNiO_2$  образует кристаллическую структуру  $\alpha$ - $NaFeO_2$  с пространственной группой  $R-3m$  (№166) и имеет меньшую стоимость и большее рабочее напряжение ( $> 4,6$  В относительно  $E(Li / Li^+)$ ) по сравнению с описанным  $LiCoO_2$  [22,23]. Однако соединения с малым содержанием лития неустойчивы к разложению с образованием кислорода и поэтому контакт с органическим электролитом опасен [24].

Предпринималось множество попыток усовершенствовать основные свойства катодных материалов. Первостепенно было проведено создание целого ряда замещенных оксидов  $LiNi_yCo_{1-y}O_2$  где  $0 < y < 1$ ,  $LiSr_{0,002}Ni_{0,9}Co_{0,1}O_2$ ,  $Li_8(Ni_5Co_2Mn)O_{16}$ ,  $LiAl_yCo_{1-y}O_2$ ,  $LiCo_{1-y}Fe_yO_2$ ,  $Li_{2/3}(Ni_{1/3}Mn_{2/3})O_2$ ,  $Li_{1+x}NiMg_xO_{2+2x}$ ,  $Li_xNi_{1-y}Fe_yO_2$  при  $y < 0,1$  и др. с целью повысить стойкость к необратимым изменениям структуры в ходе электрохимических процессов.



Однако наиболее стабильными и перспективными являются соединения состава  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$  ( $0,05 \leq x \leq 0,6$ ;  $0,2 \leq y \leq 0,4$ ) со структурой кобальтата лития, причем атомы кобальта частично замещены на атомы никеля [25]. Во многих работах [26,27,28] экспериментально было установлено, что никель, кобальт и марганец находятся в степенях окисления +2, +3 и +4, соответственно.

Основными преимуществами таких материалов является высокие рабочий потенциал ( $> 3,7$  В относительно  $\text{E}(\text{Li} / \text{Li}^+)$ ) и стабильность при циклировании из-за «неактивного» марганца ( $\text{Mn}^{4+}$ ). Главным недостатком соединений такого состава является катионное разупорядочение ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Li}^+$ , возникающее вследствие близости их ионных радиусов ( $R(\text{Ni}^{2+})=0,69\text{\AA}$  и  $R(\text{Li}^+) = 0,74\text{\AA}$ ). Наличие катионного смешения в структуре, то есть образование дефектов, вызванных замещением ионами никеля  $\text{Ni}^{2+}$  ионов лития в их позициях, приводит к ухудшению подвижности (диффузии) ионов лития и, соответственно, к падению электрохимических параметров катодных материалов [29].

Качественную оценку разупорядочения такого типа проводят из дифрактограмм рентгенофазового анализа. Наличие ионов никеля в слоях лития выражается степенью расщепления пар рефлексов 110/108 и 006/102, а также отношением интенсивностей пиков  $I(003)/I(104)$  и  $I(101)/(I(006)+I(102))$ , данное катионное разупорядочение будет присутствовать при отношении интенсивностей пиков (003) и (104) менее 1,2, а так же (101) к (006) и (012) более 1,6 [30].

Более того, наиболее перспективными в данный момент катодными материалами состава  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$  являются материалы с низким содержанием кобальта, ввиду его высокой стоимости и низкой электрохимической емкости, а также высоким содержанием никеля, однако, содержание никеля  $x > 0,6$  приводит в значительному увеличению

катионного разупорядочения в структуре [31]. Катионы кобальта повышают электронную проводимость материала и препятствуют катионному разупорядочению  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Li}^+$ . Однако при повышении содержания кобальта параметры элементарной ячейки уменьшаются, а их отношение  $c/a$  увеличивается, а замещение кобальта на никель при постоянном содержании марганца приводит к росту параметров решётки  $a$  и  $c$ , что способствует свободной интеркаляции/ деинтеркаляции ионов лития в/из структуры без ее существенной деградации [32]. Такие экспериментальные данные объясняются различием ионных радиусов переходных металлов ( $R(\text{Mn}^{4+}) = 0,53 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Co}^{3+}) = 0,545 \text{ \AA}$ ,  $R(\text{Ni}^{2+}) = 0,69 \text{ \AA}$ ) [33]. Катионы марганца, как правило, «неактивные» и их роль заключается в стабилизации структуры.

В последние годы появилось большое количество публикаций связанных с исследованием кристаллического строения слоистых  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ,  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) и соединений на их основе, что связано с возможностью применения этих соединений в качестве катодных материалов.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  известен как химически неактивный материал с легким введением и извлечением лития из кристаллической структуры при электрическом циклировании и может быть активным по отношению к литию путем выщелачивания  $\text{Li}$  или  $\text{Li}_2\text{O}$  из структуры [34]. Работ, посвященных структурным исследованиям  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  достаточно много, поскольку является одним из составляющих соединений  $\text{Li}_{1+\delta}(\text{MMn})_{1-\delta}\text{O}_2$  ( $\delta = 1/3$ ), где  $M$  - переходный металл, например,  $\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Co}$  или их комбинация,  $\text{Li}_{1+\delta}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})_{1-\delta}\text{O}_2$ , или  $x\text{Li}_2\text{MO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$  ( $M = \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Zr}, 0 < x < 0,3$ ) [35,36].

При этом в настоящее время продолжается дискуссия по вопросу: образуют ли эти соединения однородные твердые растворы или содержат упорядоченные или частично упорядоченные домены  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , интегрированные в  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Co}$ ) [37,38]. Также важным аспектом данной дискуссии является и внутренняя структура  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , о

которой также имеются противоречивые данные. Кристаллическая решетка  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  индцирована либо в тригональной (пр.гр.  $R\bar{3}12$ ) [37], либо в моноклинной (пр.гр.  $C2/m$  или  $C2/c$ ) сингониях [39,40,41]. Основной является [41], благодаря данным рентгеновской дифракции монокристаллов, работа авторов, которые указали на определенную укладку слоев  $\text{LiMn}_2$  в кристаллической структуре  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  и появление зеркальной плоскости, соответствующей пр.гр.  $C2/m$ .

В работе Ким приводится исследование кристаллической структуры сложных соединений  $x\text{Li}_2\text{MO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$  ( $M = \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Zr}, 0 < x < 0,3$ ) [42]. Данные рентгеновской дифракции указывают на структурную совместимость  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  и  $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ , и возможность компонентов  $\text{Li}_2\text{MO}_3$ -типа ( $M = \text{Ti}, \text{Mn}$ ) быть интегрированными в структуру  $\text{LiMO}_2$  – типа, тогда как увеличение процентного содержания  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  приводит к образованию двухфазного образца. Вероятно, данный факт связан с отсутствием в структуре  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  литиевых слоев и достаточно большого радиуса иона  $\text{Zr}^{4+}$  ( $0,72 \text{ \AA}$ ) [105]. Интересной особенностью, которую можно выделить на рентгенограммах образцов (рис. 1.4), является увеличение интенсивности рефлексов при  $2\theta = 20 - 23^\circ$  при увеличении содержания  $\text{Li}_2\text{MO}_3$ , которое, по мнению авторов, согласуется с увеличением количества лития в  $\text{Li} / \text{M}$  слое. По данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения было показано, что как и в родственном  $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ , так и в  $x\text{Li}_2\text{MO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$  ( $M = \text{Ti}, \text{Mn}$ ), распределение катионов в слоях  $\text{Li} / \text{M}$  не является случайным или однородным, а является нерегулярным с локальным упорядочением.

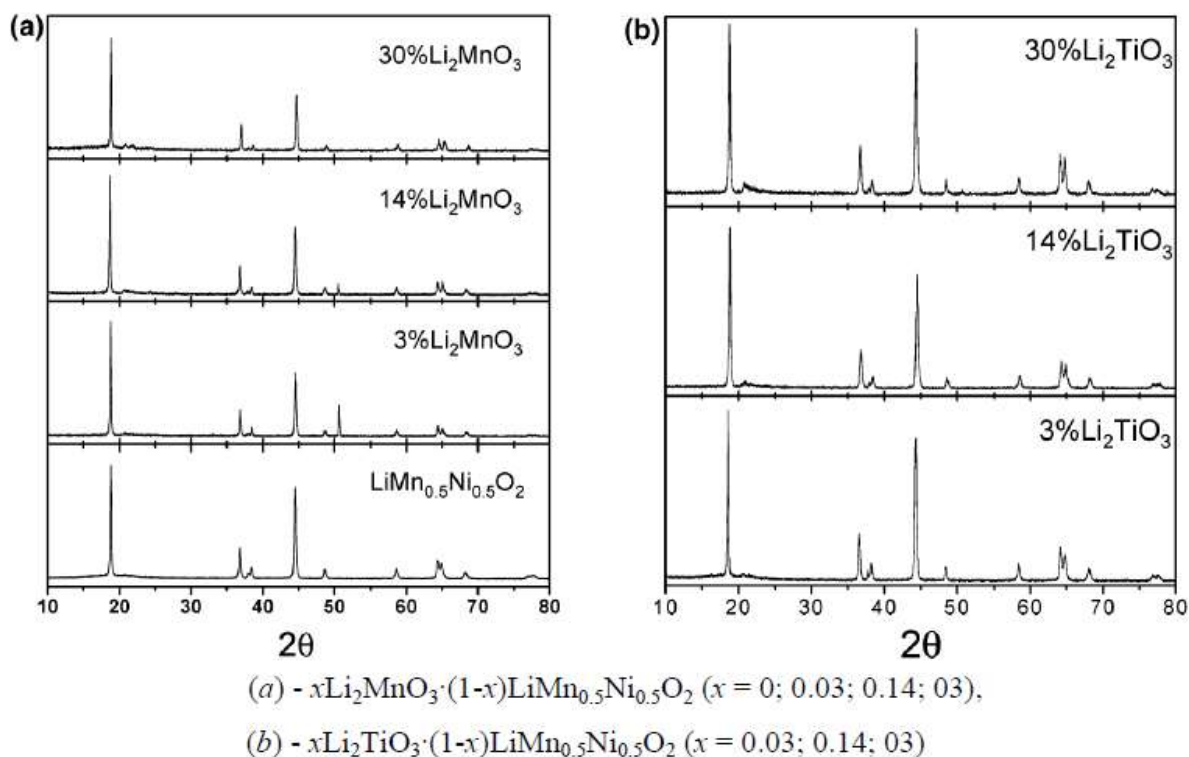


Рисунок 1.4. Данные рентгеновской дифракции соединений

Публикации группы Менга и Бреера посвящены исследованию катионного упорядочения в слоистых соединениях  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$  ( $0 < x < 1/2$ ), в том числе и в  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  [37]. По данным рентгеновского синхронного излучения кристаллические структуры  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  индексированы в пр. гр.  $R-3m$  и  $C2/m$  соответственно. Для  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  параметры решетки ( $a = 4.926 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.527 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.028 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 109.22^\circ$ ) близки к опубликованным значениям в более ранних работах [41]. Неравномерное уширение данных рефлексов (рис.1.5) авторы связывают с нарушением последовательности укладки слоев  $\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$ , а именно с отклонением от обычной последовательности асас.

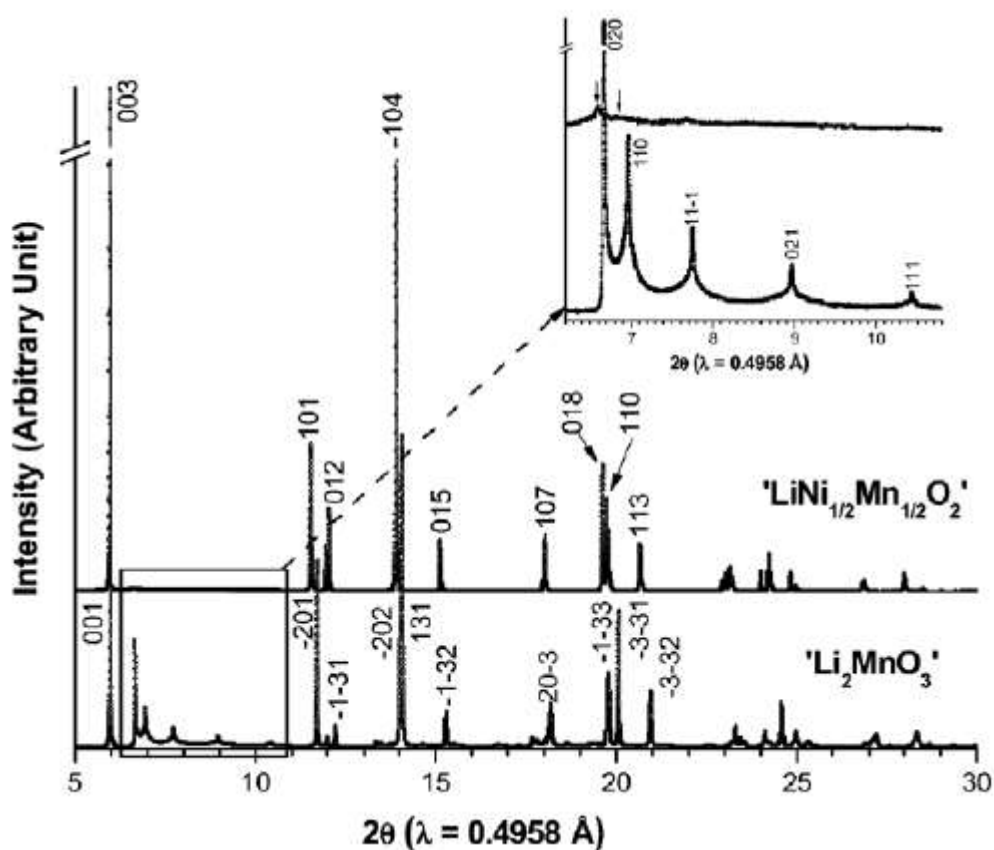


Рисунок 1.5. Данные рентгеновского синхротронного излучения

## 1.2. Методы получения сложных оксидов металлов

Анализируя литературу [1-41], было выявлено, что не только содержание того или иного катиона металла и их мольное соотношение в составе сложных оксидов влияет на основные физико-химические свойства, но также существенную роль играет выбор метода синтеза и условия термообработки исходных материалов, получая при этом необходимую степень катионного разупорядочения и однородности фазового состава, форму, средний размер частиц и их распределение.

Существует множество методов получения оксидов металлов, которые обладают спектром преимуществ и недостатков, причем последние наиболее резко проявляются при переходе от простых оксидов металлов к сложным.

Твердофазный метод. Наиболее распространенным и доступным методом проведения твердофазных реакций является механическое смешение при одновременном измельчении реагентов (как правило, реагенты

берут в наиболее доступной химической форме с точно известным элементным составом) с последующей термической обработкой. При синтезе сложных оксидов исходными реагентами обычно являются простые оксиды, гидроксиды или карбонаты элементов - катинообразователей, входящих в целевой продукт, хотя нередко используют и другие термически разлагаемые соли: ацетаты, нитраты, сульфаты и т.д. С целью ускорения диффузионных процессов термообработку при керамическом синтезе проводят при максимально возможной с точки зрения термодинамики температуре.

Основным достоинством данного метода является простота его исполнения, а главным недостатком — значительная неоднородность исходной смеси. При смешении реагентов в ступке обычно получают частицы размером около 5 мкм. При использовании устройств с более энергичным механическим воздействием (например, шаровых или планетарных мельниц) можно получить частицы размером несколько долей микрометра. Однако и в том, и в другом случае (особенно при перетирании в ступке) трудно добиться воспроизводимости гранулометрического состава продукта. Из-за неоднородности реакционной смеси для полного протекания твердофазной реакции часто проводят многократное чередование операций помола и термообработки, существенно увеличивающее время, необходимое для проведения синтеза.

Другим недостатком многократных помолов является намол материала мельницы и мелящих тел (агат, фарфор, керамика или сталь) в реакционную смесь, что в ряде случаев может отрицательно сказаться на свойствах получаемого материала. Несколько сократить время синтеза оксидных материалов можно при использовании в качестве исходных реагентов относительно легко разлагающихся при нагревании солей. Термолиз последних приводит к образованию оксидных фаз с повышенной (за счет мелкодисперсности и высокой концентрации дефектов) химической активностью непосредственно в реакционной смеси. Химическую

однородность солевой смеси можно несколько повысить, если готовить смесь путем упаривания водных растворов. При этом возможен плавный переход к расплаву кристаллогидратов, включающему мелкодисперсные выделения других входящих в смесь солей и обладающему из-за большой вязкости довольно высокой однородностью.

Получение сложных оксидов, характеризующихся химической и фазовой однородностью, представляет собой достаточно сложную задачу. В первую очередь это связано с тем, что указанные вещества и материалы обычно представляют собой многокомпонентные системы, и процесс их синтеза традиционным керамическим методом, использующим в качестве исходных смеси оксидов, полученных механической гомогенизацией твердых реагентов, включает в себя несколько последовательно протекающих стадий, связанных с образованием более простых промежуточных продуктов [43]. Многостадийность синтеза неизбежно приводит к возникновению неоднородностей химического и фазового состава. Кроме того, исходные и промежуточные продукты сочетают такие химически различающиеся компоненты как стехиометрические по кислороду щелочноземельные (MgO) и довольно легкоплавкие оксиды переходных металлов, проявляющие различную степень окисления. Это еще более усложняет общую картину последовательности формирования фаз и затрудняет оптимизацию процессов получения многокомпонентных слоистых и шпинельных материалов.

Например, при синтезе  $\text{LiCoO}_2$  традиционным твердофазным (керамическим) методом используют различные прекурсоры, включая смеси  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{CoO}$ ;  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ;  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ;  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CoCO}_3$ ;  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CoCO}_3$ .

Для решения вышеуказанных проблем часто используют различные методы химической гомогенизации, которые основаны на использовании для этих целей гомогенных исходных веществ – солевых или гидроксидных

систем, представляющих собой твердые растворы или достаточно высокооднородные дисперсные смеси. Для синтеза гомогенных (однородных) исходных веществ широко используются как равновесные, так и неравновесные приемы кристаллизации.

Равновесную кристаллизацию твердых растворов солей осуществляют методом изотермического и изоконцентрационного снятия микропересыщения или методом изотермического и изоконцентрационного испарения растворителя [44,45].

Метод изотермического и изоконцентрационного снятия микропересыщения состоит в том, что к раствору, насыщенному при температуре  $T_1$ , прибавляют при интенсивном перемешивании небольшие порции другого раствора (теоретически бесконечно малые объемы), имеющего температуру  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ ) и более высокую концентрацию. Если концентрации компонентов подобраны соответствующим образом, то при быстром снятии микропересыщений в микрообъеме из раствора выпадают кристаллы, катионное соотношение солевых компонентов в которых отвечает составу получаемого керамического порошка.

Метод изотермического и изоконцентрационного испарения основан на непрерывном испарении растворителя из раствора, равновесного с кристаллами заданного состава. По мере удаления растворителя и отбора выпадающих кристаллов концентрация маточного раствора постоянно корректируется добавлением насыщенного раствора, соотношение солевых компонентов в котором отвечает составу кристаллизуемой соли.

После получения твердых растворов солей следуют стадии их дегидратации и термического разложения. При правильном выборе режимов обработки синтезированных прекурсоров (скорости и продолжительности нагрева) процесс их дегидратации и разложения можно совместить в узком температурном интервале с процессами формирования продуктов реакции.



Оксиды, получаемые разложением солей, в момент образования имеют чрезвычайно высокую степень дефектности и, следовательно, повышенную реакционную способность. Использование данного метода позволяет получать конечный продукт с размерами кристаллитов 1 – 10 нм при температуре на 150 – 200°C ниже и продолжительности процесса в 3 – 5 раз меньше по сравнению с керамическим методом синтеза. Необходимо отметить, что керамический метод используется, в основном, для синтеза конструкционных и функциональных керамических материалов, свойства которых характеризуются невысокой чувствительностью к таким параметрам, как размеры образующихся кристаллов, химическая и гранулометрическая однородность итогового материала, скорость роста кристаллов и т.п.[35-36].

В основе неравновесных приемов кристаллизации лежит общий принцип – гомогенизация реагентов на молекулярном (ионном) уровне в растворе с последующим превращением полученного раствора в смесь твердых прекурсоров, в которой формируется степень однородности реагентов, близкая к их однородности в растворе. При этом важно на стадии превращения «раствор смесь твердых реагентов» исключить возможность отдельного выделения компонентов, и, напротив, добиться их одновременного, параллельного формирования в виде смеси высокодисперсных частиц. Эта задача может быть решена различными способами. Наиболее известные из неравновесных методов: соосаждение нерастворимых солей, пиролиз аэрозолей, золь-гель, криохимическая обработка растворов, микроволновое, испарение сверхкритического раствора, термодеструкция металлсодержащих соединений в масле (ТМСС). Каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки.

Метод соосаждения нерастворимых солей. Так, например, соосаждение в форме малорастворимых соединений подразумевает однородное распределение компонентов в осадке с необходимым соотношением

катионов. В большинстве случаев для получения исходных веществ используются ацетаты, оксалаты и нитраты [46,47]. Процесс осаждения зависит от pH раствора, концентрации, атмосферы, скорости перемешивания и многих других факторов, согласовать которые для компонентов, обладающих разной химической природой, довольно сложно, но, тем не менее, этот метод применяется в синтезе многокомпонентных оксидов даже в промышленном масштабе.

Для достижения требуемой дисперсности частиц осаждение следует проводить с высокой скоростью, т. е. при сильном пересыщении, которое достигается смешением исходного раствора с раствором, содержащим ион-осадитель. Очевидно, что этот анион должен образовывать практически нерастворимые соли со всеми элементами, входящими в целевой продукт. Поскольку произведения растворимости осаждаемых солей, как правило, различаются на несколько порядков, необходимая для получения однородных смесей одновременность осаждения может быть достигнута только при добавлении малых порций исходного раствора к избытку концентрированного раствора осадителя. При этом желательно, чтобы химическая форма осадителя в растворе позволяла ему полностью переходить в газовую фазу при нагревании (в виде кислот или аммонийных солей), в противном случае необходима дополнительная стадия отмывки осадка от избытка осадителя.

Соосаждение катионов большого числа переходных элементов (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), редкоземельных элементов, Mg, Pb, щелочноземельных элементов, являющихся компонентами, например, многих магнитных, сверхпроводящих и магниторезистивных материалов, может проводиться с использованием оксалат-иона (в виде  $H_2C_2O_4$  или  $(NH_4)_2C_2O_4$ ). Широкое распространение также имеет метод соосаждения средних карбонатов и несколько меньшее — гидроксидов (из-за меньшего числа катионов, образующих малорастворимые гидроксиды, и необходимости во многих

случаях использовать растворы сильных щелочей — NaOH или KOH, требующих последующего тщательного отмывания осадка). Поэтому, учитывая все вышеуказанные параметры, после температурной обработки полученных нерастворимых солей можно получить однофазный продукт с узким распределением частиц по размерам.

Авторы [48] получали  $\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}]\text{O}_2$  методом соосаждения карбонатов  $(\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75})\text{CO}_3$  из водного раствора сульфатов металлов в реакторе постоянного перемешивания в токе  $\text{CO}_2$ . При этом водные растворы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  в качестве хелатирующих агентов по капельно добавлялись в реактор для поддержания  $\text{pH} = 7,5$ . Далее прекурсор сушили до постоянной массы и механически смешивали с гидроксидом лития и отжигали сначала при  $500^\circ\text{C}$  в течение 10 ч, а потом при  $700\text{--}900^\circ\text{C}$  в течение 20 ч в атмосфере воздуха. В ходе синтеза получались сферические частицы со средним размером 20 мкм с высокой степенью катионного упорядочения (отчетливое расщепление пиков (006)/(102) и (108)/(110), а отношение (003)/(104) возрастает от 1,59 до 1,63 с увеличением температуры до  $900^\circ\text{C}$ ).

В работе [49]  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$  получали из смешанного гидроксида никеля и марганца  $\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}(\text{OH})_2$ , который был осажден из водного раствора сульфатов. После этого высушенный порошок был смешан с  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  и отожжен при  $950^\circ\text{C}$ . При этом степень катионного разупорядочения составляла 8,3 %.

Авторы [50] варьировали условия соосаждения гидроксидов  $(\text{Mn}_x\text{Ni}_y)_m(\text{OH})_n$  из сульфатов при различных значениях  $\text{pH}$  (9 - 11). Найдено, что оптимальное значение  $\text{pH}$  раствора равняется 10.

Пиролиз аэрозолей. Данный метод на сегодняшний день нашел широкое применение. Идея этого метода состоит в следующем: при ультразвуковой пульверизации раствор смеси солей переводится в аэрозоль (размер капель 0,5 – 0,8 мкм), который с потоком газа-носителя переносится в горячую зону, где и происходит его мгновенное разложение с образованием солевой (или

оксидной — в зависимости от температуры газового потока) смеси в форме агломератов микронного размера, состоящих из частиц размером порядка нескольких десятков нанометров. Сочетание смешивания компонентов на молекулярном уровне с практически мгновенной дегидратацией раствора в микрокаплях позволяет получить гомогенный продукт. Недостатками данного метода являются необходимость использования большого объема газа и дорогостоящей аппаратуры. Относительно низкие температуры и небольшое время термообработки ведут к формированию пористых частиц (до 50 мкм) и их агломератов [44].

Авторы [51] получали  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  благодаря аэрозольному распылению растворов нитратов, формиатов или ацетатов металлов после диспергирования при 1,7 МГц, с последующей термической обработкой осадка при  $800^\circ\text{C}$  в токе воздуха. При этом получался однофазный сложный оксид (пр.гр. Fd3m) со средним размером первичных кристаллитов 23 нм и сохранением исходного мольного соотношения металлов.

В работе [52] был получен  $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,54}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,13}\text{O}_2$  при термическом разложении аэрозоля, образованного из раствора нитратов металлов при ультразвуковой обработке при 2,4 МГц, в токе воздуха с последующей высокотемпературной обработкой при  $800^\circ\text{C}$ . Продуктом являлся двухфазный материал, состоящий из  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  и  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (R-3m), со средним размером частиц 1,7 мкм.

Золь-гель метод. Наиболее простым вариантом золь-гель метода является метод Печини. Для синтеза прекурсоров достаточно иметь мешалку, нагревательную плитку и печь. Метод нечувствителен к присутствию воды, не требует специальной атмосферы и тщательного контроля хода реакции. При этом получается гель с идеально гомогенным распределением атомов металлов.

В 1967 г итальянский ученый Печини М. П. предложил применять при синтезе неорганических соединений метод, включающий стадию

равномерного смешения исходных реагентов в растворе [53]. В качестве исходных реагентов при синтезе сложных оксидов служат водные растворы нитратов металлов, которые смешивают в необходимом соотношении. В полученный раствор добавляют органическое соединение, комплексообразователь (лимонная, винная, аминоксусная, этилендиаминтетрауксусная кислоты).

Синтез методом Печини может проходить по двум направлениям. Лимонную кислоту (насыщенный водный раствор) можно добавлять в раствор нитратов и после упаривать. Здесь при термообработке происходит воспламенение смеси и образуется аморфные углеродосодержащие первичные частицы составных оксидов. После остывания смесь перетирают и отжигают при более высокой температуре. После этого образуется высокодисперсный порошок сложного оксида. В другом случае после образования комплексов металлов в систему вводят многоатомный спирт (этиленгликоль). Раствор упаривают до образования полимерного геля, который подвергают термообработке. При разложении полимера образуется порошок сложного состава. В процессе синтеза ионы металлов и карбоновая кислота образуют хелатные комплексы. Эти комплексы имеют свободные гидроксильные группы, за счет которых происходит полиэтерификация хелатов с многоатомным спиртом, например этиленгликолем (рис. 1.6). При этом ионы различных металлов будут равномерно распределяться в полимерном геле. При разложении полимера одновременно протекает образование первичных частиц простых оксидов и их реакция с последующим образованием однофазного высокодисперсного сложного оксидного продукта [54].

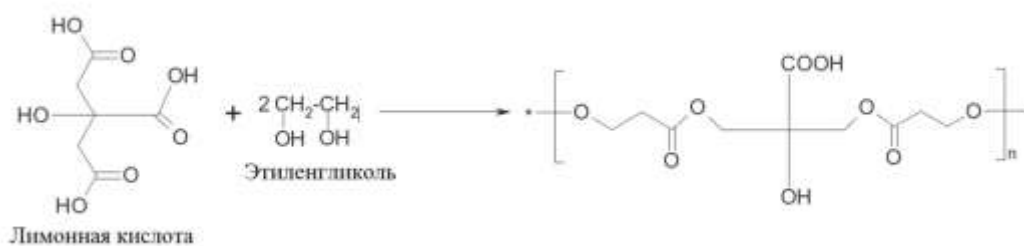


Рисунок 1.6. Реакция полиэтерификации с участием этиленгликоля

Метод позволяет синтезировать соединения сложного состава с размером частиц порядка сотен нанометров. Гомогенное распределение компонентов в растворе сохраняется после полимеризации и не нарушается при отжиге, при этом обеспечивается высокая однородность за счет смешения исходных компонентов на молекулярном уровне в растворе, что позволяет контролировать стехиометрию в синтезируемых образцах и не требует высокой температуры для реализации процесса.

Недостаток данного метода состоит в длительной температурной обработке при полимеризации (в течение нескольких часов), а также в сегрегации, которая может сопровождать данный процесс, и образовании пористой массы, состоящей из наночастиц синтезируемых оксидов, которые получаются сильно агломерированными [55, 56, 57, 58, 59]. Они не применимы, например, для получения наночастиц, которые затем могут быть переведены в раствор добавлением стабилизатора. Даже для получения керамики полученный порошок обязательно должен подвергаться механическому измельчению, при этом получают частицы размером менее 0,5 мкм. Кроме того, этот метод неприемлем для синтеза тех материалов, в состав которых входят катионы, чья химическая природа препятствует образованию полимерного геля.

Авторы [60] получали  $\text{Li}_{1,10}(\text{Ni}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33})_{0,90}\text{O}_2$  золь-гель методом с использованием лимонной кислоты и ацетатов металлов. Полученный гель сушили при  $100^\circ\text{C}$  в течение 24 ч, далее сначала проводили термическую обработку при  $450^\circ\text{C}$ , а затем при  $850^\circ\text{C}$  в течение 12 ч в токе воздуха. В ходе

синтеза получались хорошо ограненные кристаллиты со средним размером 300 – 400 нм (рис.1.7) с низкой степенью катионного разупорядочения, о чем говорит отчетливое расщепление пиков (006)/(102) и (108)/(110), при этом отношение интегральных интенсивностей пиков (003)/(104) находилось на пределе допустимого и составило 1,30.

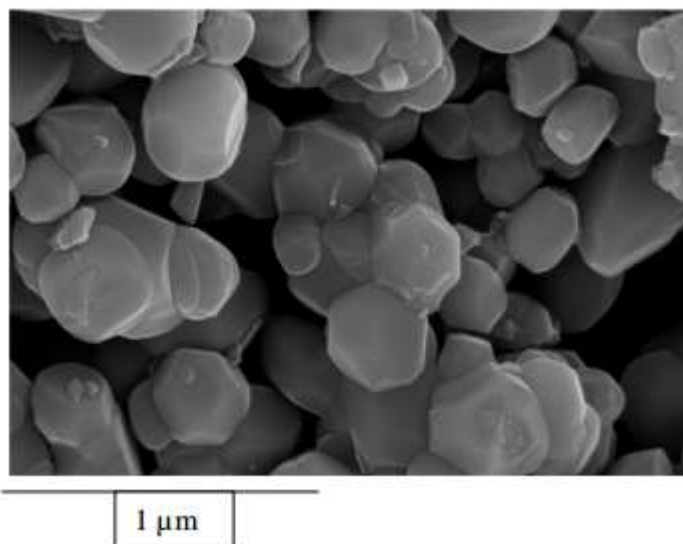


Рисунок 1.7. Микрофотография  $\text{Li}_{1,10}(\text{Ni}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33})_{0,90}\text{O}_2$ , полученного золь-гель методом после отжига при  $850^\circ\text{C}$

В работах [61,62,63]  $\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}]\text{O}_2$  получали из смеси нитратов соответствующих металлов с лимонной кислотой, гликолевой кислотой и желатином соответственно, которую затем отжигали при температурах  $350 - 900^\circ\text{C}$ . При этом также средний размер первичных кристаллитов составлял 250-400 нм и наблюдалась высокая степень кристалличности сложных оксидов.

Криохимический метод, основанный на сочетании низко- и высокотемпературных воздействий, в значительной степени лишен недостатков методов, перечисленных выше, кроме длительности процесса [45,64]. Для получения продуктов растворы индивидуальных солей с известной концентрацией смешиваются в заданных соотношениях. Затем проводится их криокристаллизация – быстрое замораживание при высоких скоростях охлаждения. При этом не происходит сегрегации отдельных

компонентов и сохраняется высокая однородность их распределения, присущая исходному раствору. Затем из продуктов криокристаллизации удаляется замороженный растворитель (чаще всего им является вода), а полученные исходные компоненты (твердые соли и их кристаллогидраты) подвергаются термической обработке: сначала дегидратации, а затем разложению, приводящему к образованию индивидуальных или смешанных оксидов [65]. Размер полученных агрегатов составляет 0,2 - 0,4 мкм и они объединены в достаточно прочные агрегаты.

Основным условием получения высокодисперсной и однородной солевой смеси при использовании криохимической технологии является отсутствие жидкой фазы в процессе обезвоживания. Появление жидкости может быть связано с существованием легкоплавких эвтектик или с плавлением низкоплавких кристаллогидратов. Например, в системе  $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{HNO}_3$  существует эвтектика с температурой плавления  $-43^\circ\text{C}$ ; эта эвтектика может образовываться при криохимическом получении нитратной солевой смеси для последующего синтеза купратных сверхпроводящих материалов; замораживаемый раствор в этом случае имеет низкое значение pH из-за сильной склонности к гидролизу некоторых компонентов. Избежать плавления реакционной смеси при криохимическом синтезе можно путем подбора режима нагревания или варьированием анионного состава раствора, например заменой нитратов на нитриты или ацетаты.

В работе [66] синтезировали  $\text{LiNi}_{0,425}\text{Mn}_{0,425}\text{Co}_{0,15}\text{O}_2$  из криогеля при  $1000^\circ\text{C}$ , причем образец обладает более узким распределением частиц по размерам по сравнению с образцом, полученным классическим соосаждением. Методом Ритвельда было показано, в первом образце количество никеля в позициях лития составляет 6,9 %, во втором – 7,8 %.

Гидротермально–микроволновой метод. Другим примером дополнительной активации реакционной смеси в ходе термической обработки является метод получения материалов с использованием



микроволнового воздействия на химические реакции, протекающие в гидротермальных условиях [47,67,68]. Метод получения материалов основан на трансформации энергии электромагнитного поля в тепловую энергию. В гомогенных растворах поглощение микроволновой энергии происходит по двум механизмам: за счет ионной проводимости раствора и вследствие вращения диполей молекул воды. В случае гетерогенных систем, состоящих из фаз, заметно различающихся по диэлектрической проницаемости, неоднородность электрического поля в системе приводит к локальным микроперегревам или селективному нагреву отдельных частей системы. Реально данный эффект выражается в увеличении на несколько порядков скорости протекания гидролиза солей при микроволновом воздействии и, соответственно, формирования оксидных продуктов. Образующиеся в результате гидротермально–микроволновой обработки частицы, характеризуются однородностью по размеру и имеют преимущественно сферическую форму. Направленное воздействие на микроструктуру керамических порошков в данных условиях может осуществляться за счет изменений температуры в ячейке, концентрации растворов солей и продолжительности обработки.

Отдельно следует остановиться на методе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В ряде работ [69,70,71,72] описывается метод получения шпинелей, основанный на использовании лимонной кислоты в качестве прекурсора в исходной смеси нитратов металлов, входящих в состав шпинели. Полученный раствор упаривается до образования геля, который разогревается на керамической плитке. При достижении гелем определенной температуры происходит его возгорание – инициация реакции окисления–восстановления или самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). К достоинствам метода можно отнести сравнительную простоту реализации и, в особенности, получаемый высокоомогенный мелкодисперсный порошок

рентгеноаморфной шпинели, причем частичная кристаллизация порошка может происходить уже на этапе синтеза. В силу этого обстоятельства в ряде работ сообщается о получении шпинелей при температурах 400°C [73], 350°C [74], и даже 100°C [75]. Однако детальный анализ результатов показывает, что такие порошки кристаллизовались не полностью, и в некоторых работах акцентируется внимание на необходимости длительного высокотемпературного отжига (как и в случае керамического метода).

В работе [76] рассматривались керамический и СВС методы получения шпинелей состава  $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_{4-\delta}$ , а также свойства пленок, полученных ионнолучевым распылением керамических мишеней, полученных этими методами. Важно отметить, что температура кристаллизации порошков, полученных керамическим и СВС метода различалась: 1300°C для керамического метода, и 1100°C – для СВС. Причем пленки проявляли аналогичные свойства. Поэтому в качестве основного достоинства метода СВС следует выделить именно снижение температуры кристаллизации как объемных, так и пленочных образцов.

В тоже время метод не лишен недостатков, к наиболее значимым из которых относится высокое содержание углеродосодержащих остатков непосредственно после синтеза и высокая вероятность неполного протекания реакции СВС в геле. Эти недостатки позволяют частично или полностью нивелировать высокотемпературный отжиг.

В работе [77] показано, что изменением отношения окислитель/восстановитель можно менять параметры синтеза и физические свойства получаемых порошков шпинели. В качестве восстановителя использовался глицин  $C_2H_5NO_2$ . Отношение окислитель/восстановитель описано с точки зрения кислородного баланса (КБ) – метода, используемого для расчета требуемого количества исходных веществ.  $КБ = 0$  в случае, если количество окислителя и восстановителя с точки зрения протекания химической реакции равны. Если количество восстановителя преобладает,

тогда  $KB < 0$ , если преобладает количество окислителя  $KB > 0$ . Для обеспечения протекания реакции СВС в условиях избытка окислителя в раствор нитратов металлов и глицина дополнительно добавляли нитрат аммония  $NH_4NO_3$ , который в ходе реакции СВС разлагается на воду и закись азота  $N_2O$ , которая поддерживает горение в ходе реакции СВС.

Метод термодеструкции металлсодержащих соединений в масле является наиболее перспективным методом создания однофазных многокомпонентных оксидов с узким распределением частиц по размерам. Метод основан на использовании технологии создания нанореакторов при капельном введении растворов прекурсоров в раствор-расплав полимерной матрицы. Металлсодержащие наночастицы вводятся в промежутки (пустоты), которые естественно существуют в каждом полимере. Эти пустоты возникают в процессе укладки полимерных цепей и расположены между кристаллической и аморфной частями. Проведенные эксперименты по кинетике показывают, что рост частиц происходит одновременно во многих междоузлиях по всему полимеру. Число и размер пустот являются специфическими для каждой полимерной матрицы [3-13].

Основными исходными реактивами служат карбонилы, ацетаты, алкоксиды, формиаты, а также некоторые другие классы МСС применимы. Раствор МСС в легколетучем растворителе, добавляют к расплаву полимера в минеральном масле при температуре до  $320^{\circ}C$ . В реакционной смеси происходит химическая реакция разложения металлсодержащих соединений (МСС). При достаточно высоком пересыщении, гомогенное зародышеобразование приводит к формированию наночастиц в пустотах полимера, причем оно сопровождается ростом частиц, которое ограничено размерностью полимерных пустот. В данном случае, междоузлие полимера можно рассматривать как "нанореактор", где формируются наночастицы. В междоузлии летучий растворитель испаряется и происходит зарождение соли металла с одной или несколькими твердыми фазами. После этого при более

высоких температурах следует разложения солей металлов с образованием промежуточных продуктов реакции. По мере протекания реакции, эти промежуточные продукты диффундируют друг в друга и реагируют с образованием наночастиц с желаемым составом.

Для получения образцов с помощью этого метода использовали устройство для быстрого термического разложения МСС. Принципиальная схема этой установки показана на рисунке 1.8. В процессе подготовки образца, соответствующее количество полимера помещают в реакционный стеклянный сосуд (1) и минеральное масло выливают в сосуд до 2/3 его объема. Сосуд может быть нагрет до 320°C в зависимости от типа полимера. Газ аргона подавали в реакционный сосуд до тех пор, пока воздух был полностью удален, при этом весь процесс выполняется в токе аргона. Необходимая температура контролировалась термопарой (4). Для обеспечения лучшей гомогенности реакционной смеси использовали электрическую мешалку (2) (со скоростью около 1000 оборотов в минуту). Когда полимер полностью расплавлялся в масле, раствор МСС покапельно добавляли с помощью дозатора (9) из сосуда (8) к реакционной смеси. Реакционную смесь выдерживали при требуемой температуре в течение 1 ч и охлаждали до комнатной температуры.

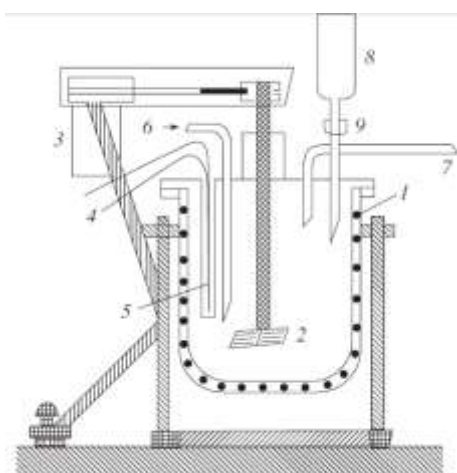


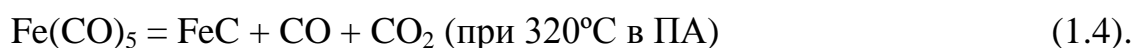
Рисунок 1.8. Схема устройства для термического разложения реагентов с высокой скоростью: (1) реакционный сосуд; (2) мешалка с электромотором

(3); (4) термопара в защитном корпусе (5); (6), (7) входная и выходная трубки для аргона соответственно; (8) сосуд с раствором МСС; и (9) дозатор.

Полученный материал отмывали органическими растворителями (бензол, гексан) в течение 12 ч при 50°C для того чтобы удалить остатки масла, далее образец сушили до постоянной массы. Полученный темный рыхлый порошок использовали в дальнейших исследованиях. Содержание металла в образце определялось концентрацией МСС (по отношению к полимерной матрице) в реакционной смеси, а также контролировали с помощью элементного анализа.

Полиэтилен высокого давления (ПЭ), синдиотактический и изотактический полипропилен (ПП) и полиамид (ПА) были использованы в качестве полимерной матрицы в ряде исследований [3-13,78,79]. Как известно, в ПЭ и ПП макромолекулы соединены вместе силами Ван-дер-Ваальса. Тем не менее, ПП характеризуется более жесткой кристаллической структурой с меньшим содержанием аморфной фазы. В отличие от ПЭ и ПП, макромолекулы ПА связаны жесткими химическими связями и аморфные области практически полностью отсутствуют, более того, он плотнее и тяжелее, чем ПП и ПЭ. Температуры плавления ПА, ПЭ и ПП находятся на уровне 270, 105, и 160°C соответственно.

Для получения железосодержащих наночастиц в полимерной матрице [83] применяли термодеструкцию пентакарбонилжелеза ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) в масле, при этом данный процесс приводил к следующим реакциям:



Однако в случае термодеструкции формиата железа в ПЭ при 230°C образуются наночастицы железа (1.5):



Однако, анализируя литературу [3-13], в качестве матрицы целесообразно использовать стабильные и широкодоступные полимеры, такие как полиэтилен высокого давления. Данный полимер имеет ряд преимуществ: легко смешивается как с органическими, так и с неорганическими наполнителями; относится к термопластичным полимерам; невысокая стоимость; способность полиэтилена стабилизировать наночастицы различного состава в течение длительного времени хорошо известна.

Наночастицы кобальта были получены в матрице политетрафторэтилена, как описано в [81,82]. Во-первых, были приготовлены суспензии микрогранул политетрафторэтилена (ПТФЭ) в углеводородном масле. Для этой целью соответствующий объем масла добавляют к подобранному количеству полимера в конической колбе. Для улучшения смачиваемости ПТФЭ маслом, смесь энергично перемешивали в течение 1 ч в токе инертного газа. Кобальтсодержащие наночастицы получали путем разложения раствора ацетата кобальта в системе ПТФЭ - очищенное минеральное масло при 560 К. Газообразные продукты разложения ацетата кобальта и паров растворителя удаляли из реакционной системы путем пропускания потока аргона. После добавления всего раствора ацетата кобальта в реакционную смесь, создавалась окислительная среда в реакторе, для того чтобы содействовать окислению поверхности наночастиц. Затем реактор охлаждали до комнатной температуры, а мелкодисперсные синтезированные частицы, смешанные с маслом, помещали в аппарат Сокслета, чтобы удалить масло с помощью экстракции бензолом. После промывки бензолом, образец подвергали вакуумной сушке и затем хранили на воздухе. Полученный в результате черный порошок содержал 3,86 мас. % Со.

В работе [80] образцы, содержащие наночастицы феррита никеля в полиэтиленовой матрице, были синтезированы разложением основного

ацетата железа (III) и ацетата никеля в раствор-расплаве полиэтилена в очищенном вакуумном масле в атмосфере аргона при 280 - 300°C. Скорость подачи газа регулировалась таким образом, чтобы обеспечить быстрое и полное удаление лигандов и растворителя из реактора. В расплав полиэтилена высокого давления вводили расчетное количество ацетата железа (III) и ацетата никеля (5, 10, 20 и 30 мас. %) при интенсивном перемешивании. Полученные материалы представляли собой порошки темно-серого цвета, состоящие из наночастиц со средним размером 2 нм.

Итак, в результате анализа российских и зарубежных публикаций определены наиболее актуальные и практически значимые тенденции в области изучения процессов получения сложных оксидов и определены наиболее подходящие. Было установлено, что для получения прекурсоров наиболее оптимальными являются методы термодеструкции металлсодержащих соединений в масле и золь-гель, при этом получают материалы с высокой степенью однородности фазового состава и контролируемым мольным соотношением металлов.

## **Глава 2. Экспериментальная часть**

### **2.1. Используемые материалы**

В настоящей работе для получения сложных оксидов в качестве исходных материалов использованы реактивы промышленного производства: ацетат лития ( $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , чда, Aldrich), ацетат никеля ( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , хч, Aldrich), ацетат марганца ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , хч, Aldrich), ацетат кобальта ( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , хч, Aldrich), никель углекислый ( $\text{NiCO}_3\cdot m\text{Ni}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , чда, НеваРеактив), марганец углекислый ( $\text{MnCO}_3\cdot m\text{Mn}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ч, НеваРеактив), кобальт углекислый ( $\text{CoCO}_3\cdot m\text{Co}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ч, НеваРеактив), гидроксид лития ( $\text{LiOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ , хч, НеваРеактив), гидроксид аммония ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , осч, НеваРеактив), а также лимонная и винная кислоты (чда, НеваРеактив), уксусная кислота (хч, НеваРеактив), полиэтилен высокого давления (Aldrich) и вакуумное масло (ГОСТ (ТУ) 38.01402-86).

#### **2.1.1. Оборудование**

Для синтеза сложных оксидов использовали магнитные и механическая верхнеприводные мешалки, колбонагреватели, (вакуумный) сушильный шкаф, шаровые мельницы, лабораторные печи.

Высокотемпературную обработку проводили в муфельных печах ПМ-14 (рис. 2.1) с литым керамическим муфелем (габариты 220 x 220 x 320 мм), обладающий высокой прочностью и твердостью поверхности. Это исключает осыпание внутренних стенок муфеля при возможных механических воздействиях на него. Благодаря высокой тепловой проводимости муфеля обеспечивается равномерный нагрев внутреннего объема печи. Печи оборудованы микропроцессорными регуляторами (до 10 участков) температуры, управление печи осуществляется ими по модифицированному ПИД-закону.





Рисунок 2.1. Печь лабораторная

Для механического смешения и измельчения прекурсоров использовали планетарную шаровую мельницу с четырьмя тиглями по 280 мл с диаметром барабана 100 мм и длиной 400 мм. В качестве мелющих тел использовали никелированные стальные шары с диаметром от 2 до 15 мм.

При этом контролируются четыре основные параметра:

1. Скорость вращения. Существует определенная «критическая» скорость вращения мельницы, выше которой центробежная сила вызывает прилипание мелющих тел к стенкам мельницы. Критическая скорость  $= 42,3 / D^{1/2}$ ,  $D$  - диаметр мельницы. Наиболее подходящая скорость вращения мельницы составляет 70 - 75 % от критической скорости, при которой достигается наиболее эффективное опрокидывание мелющих тел.

2. Коэффициент заполнения мельницы. Объем мельницы, занимаемый мелющими телами, рассчитывается по следующей формуле:  $V_{\text{MT}} = (0,3 \cdot \pi \cdot D^2 \cdot L)/4$ , где:  $L$  — длина мельницы. Зная насыпной вес мелющих шаров,  $\delta$  (4,6 т/м<sup>3</sup>), можно рассчитать вес шаровой загрузки по следующей формуле:  $\text{Вес}_{\text{MT}} = (0,3 \cdot \pi \cdot D^2 \cdot L \cdot \delta)/4$ .

3. Мощность электродвигателя, необходимая для вращения мельницы с мелющими телами. Имеется следующая взаимосвязь между диаметром мельницы ( $D$ ), скоростью вращения мельницы и весом мелющих тел ( $\text{Вес}_{\text{MT}}$ ):  $\text{Мощность электродвигателя} = 0,225 \cdot D \cdot \text{Скорость вращения} \cdot$

Вес<sub>мт</sub>. Производительность мельницы прямо пропорциональна мощности, передаваемой мельнице электродвигателем. Поэтому, производительность также прямо пропорционально факторам, определяющим мощность электродвигателя: Мощность мельницы  $\sim 0,225 \cdot D \cdot \text{Скорость вращения} \cdot \text{Вес}_{\text{мт}} \sim D^{2,5}$ .

4. Размер мелящих тел. Для дробления больших частиц необходимы мелющие шары большего диаметра и массы. Для измельчения маленьких частиц требуются шары меньшего диаметра и меньшей массы.

## **2.2. Метод термодеструкции металлсодержащих соединений в масле**

Процесс получения сложных оксидов состава  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{O}_{2-\delta}$  ( $0 \leq a \leq 0,2$ ,  $0 \leq b \leq 0,6$ ,  $0 \leq c \leq 1,5$ ,  $0 \leq d \leq 0,9$ ), в виде core/shell (ядро / оболочка) наночастиц, покрытых углеродной оболочкой, состоит из двух стадий: 1) получение прекурсора - наночастиц смеси оксидов металлов, стабилизированных в объеме полимерной матрицы, путем добавления по каплям раствора солей металлов различного состава в раствор-расплав полиэтилена; 2) получение конечного материала, путем высокотемпературной обработки прекурсора.

Образцы, состоящие из наночастиц смеси оксидов, стабилизированные в объеме полиэтиленовой матрицы, были синтезированы в четырёхгорлой колбе в интервале температур 230 - 270°C. В типичном эксперименте в раствор-расплав ПЭ при интенсивном перемешивании вводили по капельно раствор ацетатов лития, марганца, никеля и кобальта в необходимом мольном соотношении металлов в уксусной кислоте (рис. 2.2). Количество ПЭ было рассчитано таким образом, чтобы концентрация образующихся наночастиц относительно матрицы находилась в диапазоне 15 - 60 мас. % Наряду с этим в колбу подавался аргон для обеспечения быстрого и полного удаления летучих продуктов реакции. Прекращение газообразования

свидетельствовало об окончании реакции. После охлаждения реактора жидкую часть отделяли от осадка путем декантации.

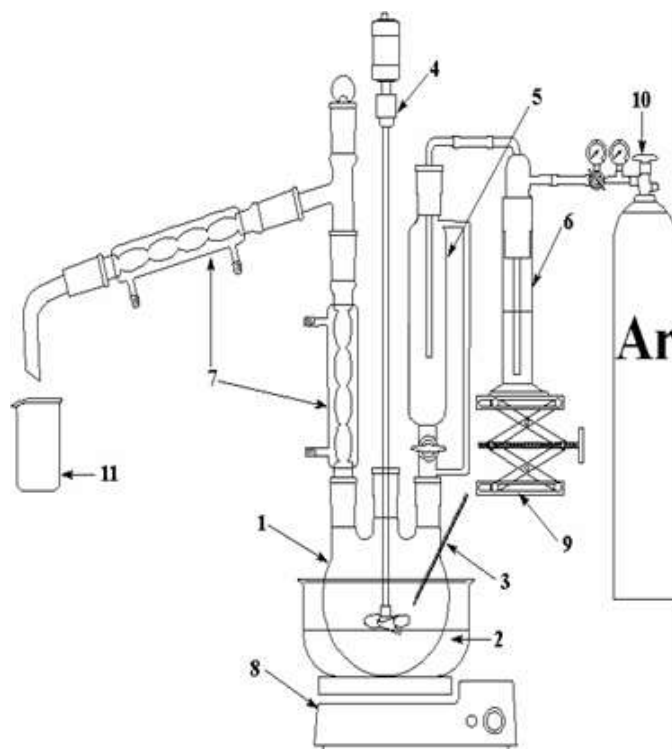


Рисунок 2.2. Схема процесса. 1 – четырёхгорлая колба, 2 – песочная баня, 3 – термометр, 4 – механическая верхнеприводная мешалка, 5 – капельная воронка, 6 – раствор солей в уксусной кислоте, 7 – прямой холодильник, 8 – нагревательная плитка, 9 – подставка, 10 – газовый баллон, 11 – стеклянный стакан

Полученный осадок помещали в корундовый тигель, при этом образцы предварительно запрессовывали в цилиндрических пресс-формах с диаметром 6 см и толщиной 2 см, и подвергали поэтапной термической обработке в диапазоне температур (250 - 900°C) в течение 4 – 24 ч в атмосфере аргон/воздух.

Полученный порошок, в виде сложных оксидов, покрытых углеродной оболочкой, измельчали в шаровой мельнице (при скорости вращения 40 об/мин в течение 10 мин) с диаметром барабана 300 мм и длиной 400 мм. Никелированные стальные шары, используемые для размолла, имели диаметры от 2 до 15 мм. Далее была проведена классификация порошков

ситовым методом (менее 40 мкм). Для интерпретации результатов использовали данные оптической микроскопии с цифровым анализом изображения.

### **2.3. Получение сложных оксидов $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$ ( $0,3 \leq x \leq 0,6$ ; $0,2 \leq y \leq 0,4$ ) золь-гель и «классическим» методами**

Золь–гель метод (ЗГ). Для получения наноразмерных сложных оксидов, покрытых углеродной оболочкой, использовали ацетаты лития, никеля, марганца и кобальта в соответствующем мольном соотношении, которые растворяли в необходимом количестве дистиллированной воды при комнатной температуре и добавляли 2М раствор комплексообразователя (лимонную или винную кислоту и парафин); pH раствора поддерживали в области 7,0 путем покапельного добавления гидроксида аммония. Полученный раствор интенсивно перемешивали при температуре 80°C в течение 6 - 8 ч до формирования вязкого геля, который высушивали при 100°C в течение 12 ч до постоянной массы. Полученный порошок перемещали в корундовый тигель и нагревали в муфельной печи при 400–900°C в течение 14 - 16 ч в атмосфере аргон/воздух.

Полученный порошок измельчали в шаровой мельнице (при скорости вращения 40 об/мин в течение 10 мин) с диаметром барабана 300 мм и длиной 400 мм. Никелированные стальные шары, используемые для размола, имели диаметры от 2 до 15 мм. Далее была проведена классификация порошков ситовым методом (менее 40 мкм). Для интерпретации результатов использовали данные оптической микроскопии с цифровым анализом изображения.

Твердофазный метод (ТФ). В качестве исходных веществ использовали гидроксид или карбонат лития и карбонаты никеля, марганца и кобальта, которые механически измельчали и смешивали в планетарной шаровой мельнице в течение 2 ч при 100 об/мин. При этом использовали стальные шарики с диаметром 2 - 10 мм, отношение массы мельящих тел к

измельчаемому материалу составляло 20:1. Готовый порошок темно-коричневого цвета помещали в корундовый тигель и проводили термическую обработку в муфельной печи при температурах 400–900°C в течение 14-16 ч в атмосфере воздуха.

Полученный порошок измельчали в шаровой мельнице (при скорости вращения 40 об/мин в течение 10 мин) с диаметром барабана 300 мм и длиной 400 мм. Никелированные стальные шары, используемые для размола, имели диаметры от 2 до 15 мм. Далее была проведена классификация порошков ситовым методом (менее 40 мкм). Для интерпретации результатов использовали данные оптической микроскопии с цифровым анализом изображения.

#### **2.4. Физико-химические методы исследования**

При синтезе наноразмерных сложных оксидов очень важно контролировать процесс превращения реагентов в продукт, то есть химический и фазовый состав на каждой стадии процесса.

Элементный анализ проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на установке серии iCAP 6300 фирмы Thermo Electron Corp.

Использовался спектрометр с аксиальным расположением горелки и высокочастотным генератором (27 МГц) с рабочей мощностью 1150 Вт; снабженным полупроводниковым CID детектором, который обеспечивал одновременное измерение всех аналитических линий, включенных в метод, и одновременный учет фона рядом с линиями.

Образец растворяли в концентрированной соляной кислоте. Полученный раствор разбавляли в мерной колбе до концентрации, соответствующей оптимальному для измерения уровня концентрации определяемых элементов. Скорость подачи раствора поддерживали равной 1,85 мл/мин. В качестве носителя используют аргон высокой чистоты (ГОСТ 10157-79).

Пределы обнаружения элементов для данного метода находятся на уровне  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  %. Относительная ошибка измерений составляет 2 %.

Массовое содержание углерода в составе сложных оксидов определяли методом CHN-анализа на анализаторе Carlo-Erba – 1106.

Для исследования термоустойчивости полученных прекурсоров и установления природы тепловых эффектов использовали термогравиметрический анализ с дифференциальной сканирующей калориметрией (ТГА/ДСК) (анализатор SDT Q600, нагрев со скоростью  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  до  $1000^{\circ}\text{C}$ , скорость подачи инертного газа или воздуха 3 л/ч). Результаты измерений через интерфейс выводились непосредственно на компьютер. Для каждого образца проводилось по 3 измерения.

Метод основан на одновременном измерении изменения массы и температуры исследуемого образца и эталона при нагревании с заданной скоростью в токе различных газов. В результате устанавливались температурные интервалы, в которых происходили фазовые превращения в исследуемом образце, сопровождающиеся поглощением или выделением тепла. Одновременно измерение массы образца позволяло более точно определить характер превращения, например, различить процессы десорбции и плавления, первый из которых сопровождался изменением массы, а во втором случае масса не изменялась при том, что оба превращения происходили с поглощением энергии.

Одним из наиболее информативных методов в материаловедении является рентгенофазовый анализ. Фазовый состав полученных соединений контролировали на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker Advanced 8. Рабочий режим – 40 кВ, 40 мА, Cu излучение, никелевый фильтр, диапазон измерений  $2\theta$  3 –  $80^{\circ}$ , шаг по углу сканирования  $0.01^{\circ}$ . Качественный фазовый анализ образцов проведен с использованием базы данных JCPDS PDF-2 и структурного банка данных International Centre for Diffraction Data.

Метод основан на взаимодействии вещества с рентгеновским излучением и направлен на установление параметров его кристаллической решетки. Результатом возникающей дифракции рентгеновского излучения является дифрактограмма, анализ которой позволяет определить тип и параметры кристаллической решетки вещества, наличие кристаллических примесей, а также наблюдать изменения данных параметров в процессе синтеза.

Применяя формулу Дебая-Шерера (2.1), возможно оценить размер кристаллитов  $L$  (областей когерентного рассеяния), из которого состоит вещество:

$$L = 0,9 \cdot \lambda / \beta \cdot \cos\theta, \quad (2.1)$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $\beta$  – ширина дифракционной полосы на полувысоте.

Анализ микроструктуры синтезируемых прекурсоров, сложных оксидов и их покрытий, проводился с использованием сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Метод основан на взаимодействии электронного пучка с веществом, которое позволяет получать не только кристаллографическую информацию, но и изображение поверхности с высоким разрешением, что позволяет подробно изучить процесс изменения морфологии объекта исследования в зависимости от условий синтеза.

Морфологию и микроструктуру образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) Carl Zeiss Supra 40-30-87. Ускоряющее напряжение при получении изображений во вторичных и обратно рассеянных электронах составляло 1–10 кВ.

Размер поверхностного слоя кристаллитов определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на установках Leo 912 AB Omega и Tescan G2 30 S-TWIN при ускоряющем напряжении 100 и 200 кВ соответственно. Перед съемкой образцы в органическом растворителе

помещали на покрытые полимерной пленкой медную сетку диаметром 3,05 мм. Изображения в просвечивающем режиме получали при увеличениях до 500000х, при получении изображений электронной дифракции применяли ограничивающую диафрагму диаметром 0,4 мкм

Исследование химического и электронного состояния атомов определялось рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией на установке PHI 5500 ESCA фирмы Physical Electronic

Исследования образцов проводили на фотоэлектронном спектрометре, оборудованном рентгеновским монохроматором с алюминиевым источником  $MgK_{\alpha}$  (1253,6 эВ). Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии, учитывался методом внутреннего стандарта. Давление в камере поддерживалось на уровне  $1,7 \cdot 10^{-9}$  Торр в течение всего процесса регистрации спектров. Анализ фотоэмиссионных спектров и расчет относительного содержания элементов проводили с помощью программ Vision processing (Kratos Analytical Ltd) и CasaXPS (Casa Software Ltd). Разложение пиков на компоненты, их положение и интегральная интенсивность определялись путем подгонки комбинацией симметричных функций Гаусса и Лоренца (30 и 70 % соответственно).

Спектры комбинационного рассеяния света (КР) в интервале 4000 - 50  $cm^{-1}$  были получены на спектрометре Renishaw U1000 ( $Ar^{+}$  - лазер,  $\lambda = 514,5$  нм).

Раман-спектры измеряли на спектрометре, оборудованном монохроматором SPEX. В качестве возбуждающей использовали зеленую линию аргонового лазера с длиной волны 514,5 нм. Образцы при измерении спектров находились в стеклянных капиллярах диаметром 1 мм.



### **Глава 3. Основные результаты и их обсуждение**

#### **3.1. Получение core/shell наночастиц сложных оксидов, покрытых углеродной оболочкой, методом термодеструкции металлсодержащих соединений в масле**

##### **3.1.1. Исследование наночастиц смеси оксидов металлов в углеводородной матрице**

Для получения сложных оксидов различного состава ( $\text{LiMn}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ), покрытых углеродной оболочкой, с высокой степенью однородности фазового состава и сохранением исходного мольного соотношения металлов в составе, впервые использовали метод термодеструкции металлсодержащих соединений в углеводородном масле с последующей термической обработкой. Данный метод состоял из двух стадий: получение промежуточного продукта (прекурсоров) – наночастиц смеси оксидов металлов, стабилизированных множеством слабых дисперсионных  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  групп, и их дальнейшая высокотемпературная обработка.

В наших работах [81,82] было показано, что при введении по каплям раствора солей металлов различного стехиометрического состава в раствор-расплав ПЭ – углеводородное масло реализовались нанореакторы, из которых в газовую фазу вместе с растворителем уходили летучие компоненты, образовавшиеся в результате термораспада вводимых солей, и получались наночастицы, состав которых задавался концентрацией и мольным соотношением солей в растворе, вводимом в реакционную смесь. Использование этого подхода позволило в данном случае реализовать термораспад вводимой смеси ацетатов в полиэтиленовой матрице и получить изолированные друг от друга наночастицы, состоящие из смеси оксидов того состава, который был задан в исходном растворе солей. В ходе экспериментов, после первой стадии синтеза, были получены прекурсоры

сложных оксидов составов  $\text{LiMn}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$  (далее ПЭ-МС),  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$  (далее ПЭ-MN),  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  (далее ПЭ-LNMC).

Важно отметить, что в качестве источника углерода был рассмотрен ПЭ из-за отсутствия атомов кислорода в составе. Ожидалось, что эта его особенность должна резко снизить количество СО, возникавшего при деструктуризации прекурсоров в аргоне и обладающего наиболее высокой восстановительной способностью.

В таблице 3.1 представлены данные элементного анализа, из которой видно, что после покапельного добавления раствора солей в раствор-расплав полимер – углеводородное масло при  $250^\circ\text{C}$ , исходное мольное соотношение ионов металлов сохранялось во всех образцах.

Таблица 3.1.

Мольное соотношение металлов в составе  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{O}_2$  после первой стадии синтеза

Образец	Li	Ni	Mn	Co
ПЭ-МС	1,00(3)	-	0,10(2)	0,89(8)
ПЭ-MN	0,99(8)	0,50(3)	1,49(8)	-
ПЭ-LNMC	1,20(2)	0,19(7)	0,39(8)	0,20(3)

Идентификация фазового состава образцов проводилась методом рентгенофазового анализа. Согласно данным, полученным при обработке дифрактограмм (рис. 3.1), в образцах содержались частицы со сложной структурой типа ядро–оболочка (core / shell) [4]. Это можно заключить по присутствию на дифрактограммах рефлексов, характерных различным оксидам металлов, а именно, у ПЭ-МС рефлексов - для оксидов кобальта ( $\text{CoO}$  PDF #780431,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  PDF #781970) и марганца ( $\text{MnO}_2$  PDF #822169), и оксида лития ( $\text{Li}_2\text{O}$  PDF #772144) (рис. 3.1 (а)); у ПЭ-MN - оксидов марганца ( $\text{MnO}_2$  PDF #822169,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  PDF #780390) и никеля ( $\text{Ni}_2\text{O}_3$  PDF #140481), а также оксида лития (рис. 3.1 (б)); у ПЭВД-LNMC рефлексов оксидов

марганца ( $\text{MnO}_2$  PDF #822169,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  PDF #780390), никеля ( $\text{NiO}_2$  PDF #851977,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  PDF #140481), кобальта ( $\text{CoO}$  PDF #780431,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  PDF #781970) и оксида лития (рис. 3.1 (в)). При этом рефлексы уширены и обладали малой интенсивностью, что свидетельствует о наноразмерности областей когерентного рассеяния.

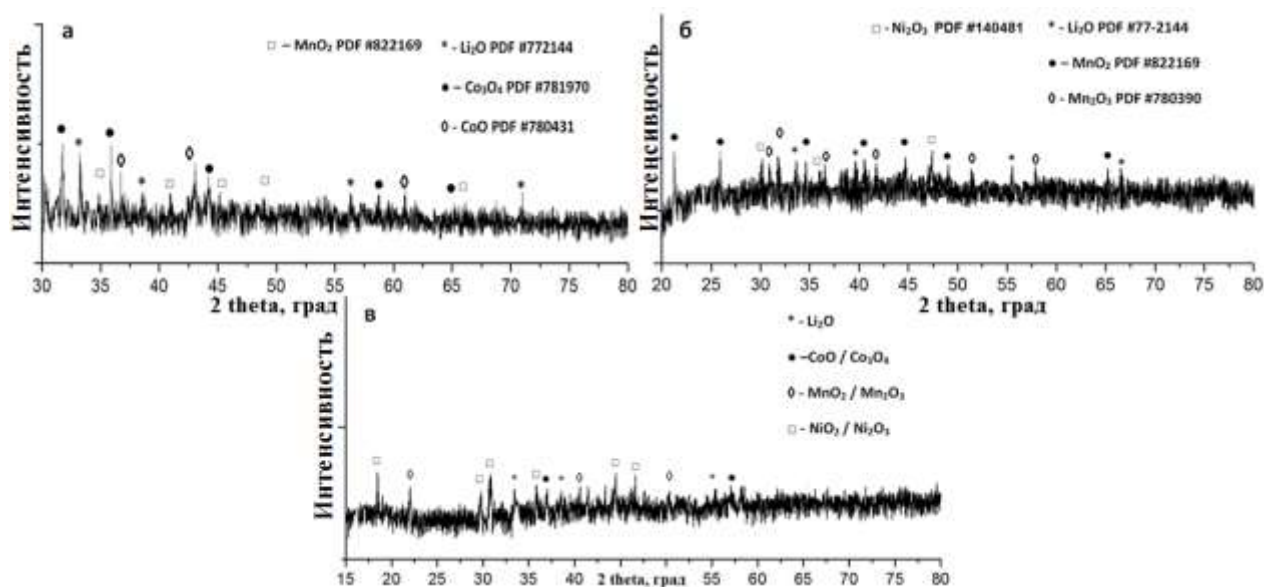


Рис. 3.1. Дифрактограммы образцов а) ПЭ-МС, б) ПЭ-МН, в) ПЭ-LNМС. Расшифровка проведена с помощью базы данных JCPDS PDF2. Рефлексы, относящиеся к полимеру, удалены

Для определения поведения полученных образцов при термической обработке и подбора оптимальных условий отжига предварительно использовали термогравиметрический анализ (рис. 3.2). Первоначально был исследован ПЭ, прошедший термическую обработку  $250^\circ\text{C}$  в реакторе, при постепенном нагреве (до  $1000^\circ\text{C}$ ) в токе аргона. Было установлено, что в интервале температур от  $200$  до  $400^\circ\text{C}$  наблюдалась резкая потеря массы до  $82\%$ , а при нагреве до  $500^\circ\text{C}$  –  $97,2\%$ , при этом наблюдался ряд экзотермических тепловых эффектов, связанных с разложением исходного образца. Термическое разложение прекурсоров, ПЭ-МС, ПЭ-МН, ПЭ-LNМС, проходило интенсивно до температуры около  $450^\circ\text{C}$ , при этом была зафиксирована основная потеря массы  $63,66$ ;  $65$ ;  $60,89\%$  соответственно. По

всей видимости, экзотермические пики на кривых ДТА в районе 240 – 340°C отвечали тепловым эффектам реакций разложения легколетучих соединений, а эндоэффект в районе 682-706°C соответствует плавлению карбоната лития, образовавшегося в ходе термической обработки. Небольшая потеря массы (< 2 %) присутствовала при нагреве выше 800°C, что связано с частичной деструктуризацией полученного оксида и испарением оксида лития. Таким образом, содержание сложных оксидов в полимерной матрице составляет до 34 мас. %, что коррелирует с теоретическими расчетами.

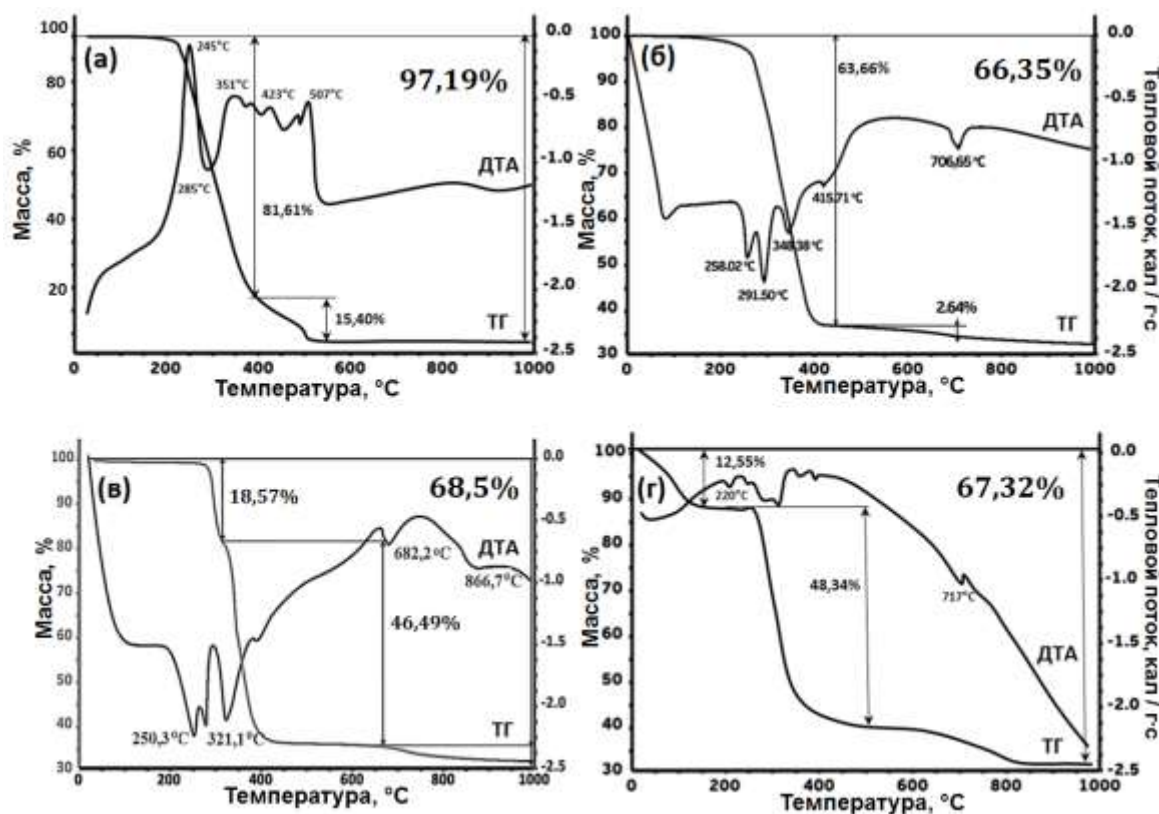


Рис. 3.2. Термограммы и кривые ДСК а) ПЭ, б) ПЭ-МС, в) ПЭ-MN, г) ПЭ-LNMC

При этом морфология поверхности образца, наночастицы оксидов металлов в ПЭ матрице (рис. 3.3 (б)), практически не подвергалась изменениям относительно чистого ПЭ, после первой стадии процесса (рис. 3.3 (а)).

На микрофотографиях, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, хорошо видны отдельные наночастицы в

полимерной матрице. Средние размеры частиц: для образцов ПЭ-МС, ПЭ-МN, ПЭ-LNMC составили  $1,8 \pm 0,4$  нм,  $2,0 \pm 0,3$  нм и  $2,3 \pm 0,4$  нм соответственно (рис.3.4).

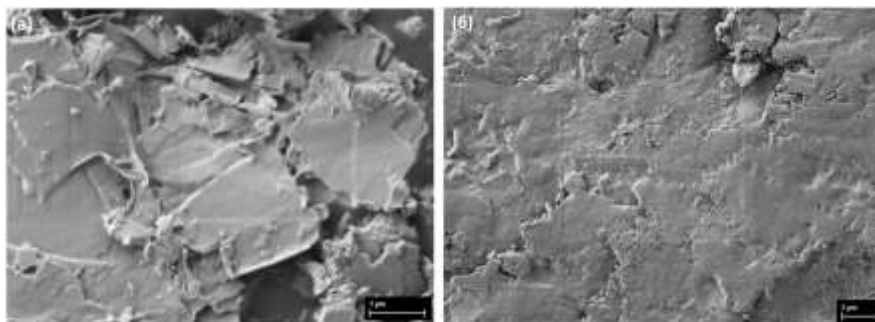


Рис. 3.3. Микрофотографии СЭМ образцов а) ПЭ, б) ПЭ-LNMC после первой стадии синтеза

ПЭМ-изображения показали, что наночастицы достаточно равномерно распределены по всему объёму матрицы и имели сферическую и эллипсоидальную форму. Более того, результаты электронограмм также подтверждали о наноразмерности областей когерентного рассеяния.

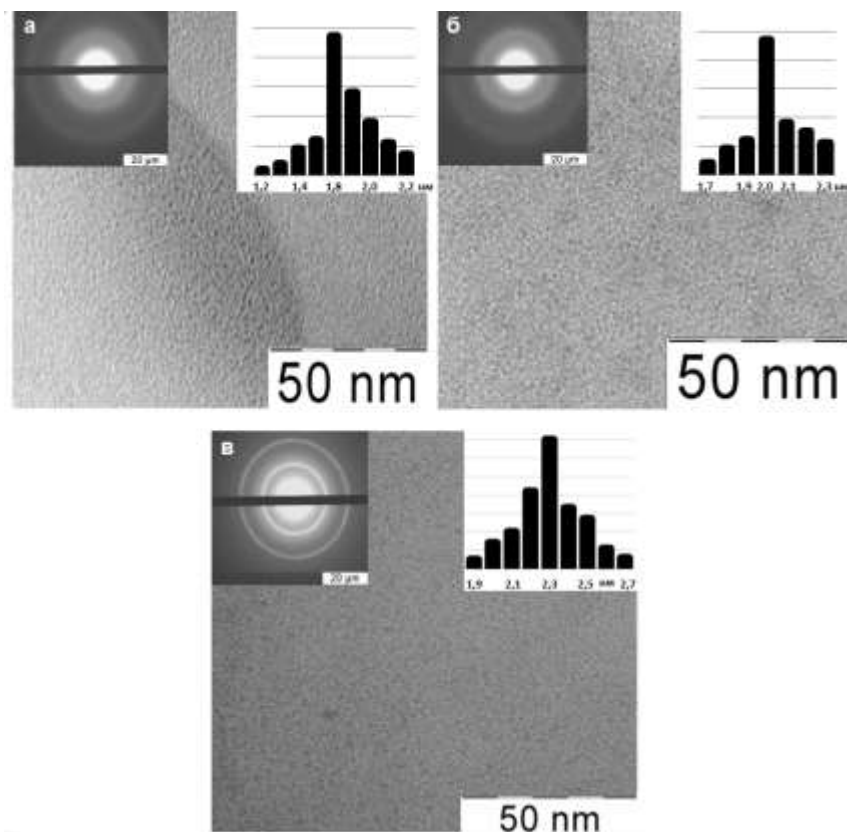


Рис. 3.4. Микрофотографии ПЭМ наночастиц в полиэтиленовой матрице а) ПЭ-МС, б) ПЭ-МN, в) ПЭ-LNMC

### 3.1.2. Исследование сложных оксидов, покрытых углеродной оболочкой

Второй стадией синтеза являлась высокотемпературная обработка полученных наночастиц смеси оксидов металлов в углеводородной матрице. В тематической литературе представлены различные методы получения сложных оксидов [83], при этом для каждого из них применялись индивидуальные условия термической обработки. Однако образование однофазного  $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_{2-\delta}$  ( $0 \leq a \leq 0,5$ ,  $0 \leq b \leq 1,5$ ,  $0 \leq c \leq 0,9$ ) происходило уже при температуре  $500^\circ\text{C}$ , но для завершения процессов кристаллизации требовался нагрев до температуры свыше  $750^\circ\text{C}$  [84].

В данной работе было предложено подобрать оптимальные режимы термической обработки полученных прекурсоров. Благодаря данным термогравиметрического анализа (рис. 3.2) было установлено, что основная потеря массы (более 60 %) происходила в интервале до  $450^\circ\text{C}$ . Таким образом, было предложено провести постадийный отжиг прекурсоров, наночастиц смеси оксидов металлов в полимерной матрице, в интервале температур от  $250$  до  $600^\circ\text{C}$  с выдержкой от  $0,5$  до  $1,5$  ч на каждой стадии и исследовать промежуточные образцы спектром современных физико-химических методов (табл. 3.2).

Таблица 3.2.

Режимы термообработок ряда образцов

Название образца			T, °C	t, ч
MC350	MN350	LNMC350	250	0,5
			350	1,5
MC450	MN450	LNMC450	250	0,5
			350	1,5
			450	1

MC600	MN600	LNMC600	250	0,5
			350	1,5
			450	1
			600	1

В таблице 3.3 представлены данные элементного анализа, из которой видно, что при нагреве в интервале температур от 250 до 600°C все образцы сохраняют исходное мольное соотношение ионов металлов в составе, причем расхождение с теоретическим находится на уровне погрешности прибора.

Таблица 3.3.

Элементный анализа образцов  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{O}_2$  после первой стадии синтеза

Образец	Li	Ni	Mn	Co
MC350	1,00(7)	-	0,09(9)	0,89(9)
MC450	1,01(2)	-	0,10(1)	0,89(6)
MC600	1,00(2)	-	0,09(9)	0,90(2)
MN350	1,00(3)	0,49(9)	1,49(9)	-
MN450	1,00(6)	0,50(3)	1,50(2)	-
MN600	0,99(8)	0,50(1)	1,49(8)	-
LNMC350	1,19(7)	0,19(9)	0,40(2)	0,20(1)
LNMC450	1,20(3)	0,19(8)	0,39(9)	0,20(2)
LNMC600	1,19(9)	0,20(0)	0,39(9)	0,20(1)

При исследовании методом термогравиметрического анализа образцов после выдержки при 350°C в течение 1,5 часов потеря массы при постепенном нагреве до 1000°C (10°C/мин) в токе аргона составила 8,6; 9,86; 19,14 % для MC, MN, LNMC соответственно. Потеря массы на кривых ТГ до 460°C отвечали реакциям разложения остатков предельных и/или непредельных углеводородов, а эндозффект в районе 680 - 720°C соответствовал плавлению карбоната лития, образовавшегося в ходе

термической обработки. При этом данный эндозффект в интервале 709 - 723°C наблюдался для всех образцов LNMC (рис. 3.5 (в1-3)) из-за избыточного содержания лития в составе  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{O}_{2-\delta}$  более  $a > 1$ . Также наблюдалась небольшая потеря массы ( $< 2\%$ ), сопровождавшаяся эндотермическими реакциями в интервале 830 - 965°C, что связано с частичным испарением оксида лития. Потеря массы образцов (МС600, MN600, LNMC600) при нагреве до 1000°C составила 5,63; 6,63; 6,82 % соответственно.

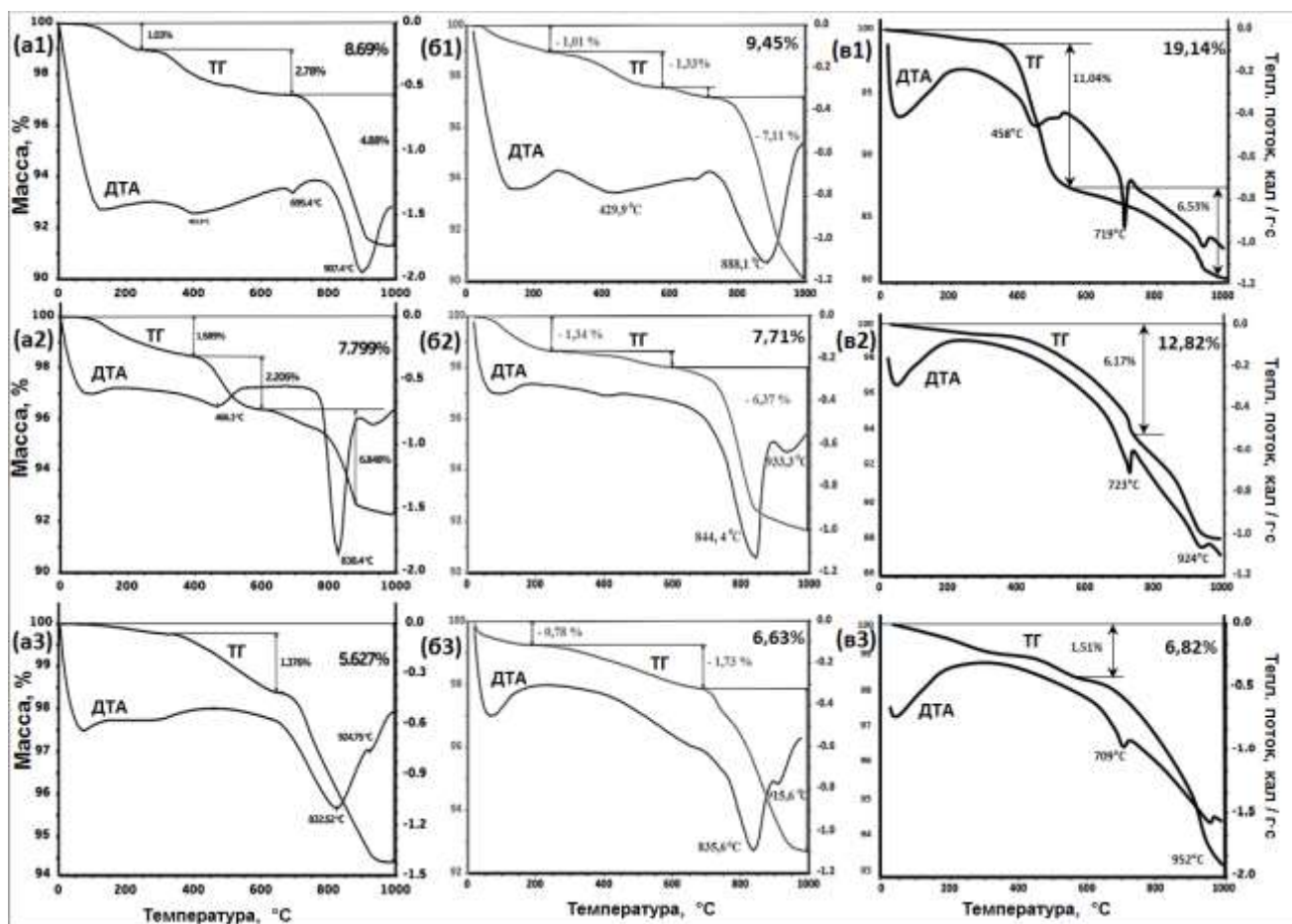


Рис. 3.5. Термограммы и кривые ДТА а) МС, б) MN, в) LNMC после выдержки при 1) 350°C , 2) 450°C и 3) 600°C

На рисунке 3.6 представлены дифрактограммы прекурсоров сложных оксидов состава  $\text{LiMn}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$  после промежуточной термообработки в интервале температур 250 – 600°C. Образование искомой кристаллической фазы, соответствующей структуре с гексагональной кристаллической



решеткой типа  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  (пространственная группа R-3m), наблюдалось уже после  $350^\circ\text{C}$ , а по литературным данным - после  $500^\circ\text{C}$  [85,86]. Материал имеет структуру, где атомы кислорода образуют кубическую плотнейшую упаковку, а октаэдры  $\text{MeO}_6$  (Me – Co, Ni, Mn) создают отрицательно заряженные слои, отделённые друг от друга слоями октаэдрически координированных ионов лития. Применяя данные материалы в качестве катодных в литий-ионных ячейках, при полном удалении лития из структуры слои атомов кислорода перестраиваются в гексагональную плотнейшую упаковку, характерную для  $\text{MeO}_2$ . Между этими двумя предельными фазами существуют соединения с различной степенью искажения кубической плотнейшей упаковки атомов кислорода.

На рентгенограмме образца (рис.3.6), MC250, можно наблюдать слабоинтенсивные рефлексы, характерные смеси оксидов металлов. У MC350 все рефлексы соответствовали кристаллической структуре с пространственной группой R-3m, при этом присутствовал рефлекс в области  $30^\circ 2\theta$ , характерный оксиду кобальта ( $\text{Co}_3\text{O}_4$  PDF #781970), который образовывался в ходе термической обработки и практически полностью пропадал в образце MC600. Образование целевой фазы при более низкой температуре ( $350^\circ\text{C}$ ), видимо, происходило из-за более мелкого размера первичных кристаллитов. С повышением температуры ширина рефлексов уменьшалась, а интенсивность наоборот увеличивалась, что свидетельствовало о повышении кристалличности и росте кристаллов.

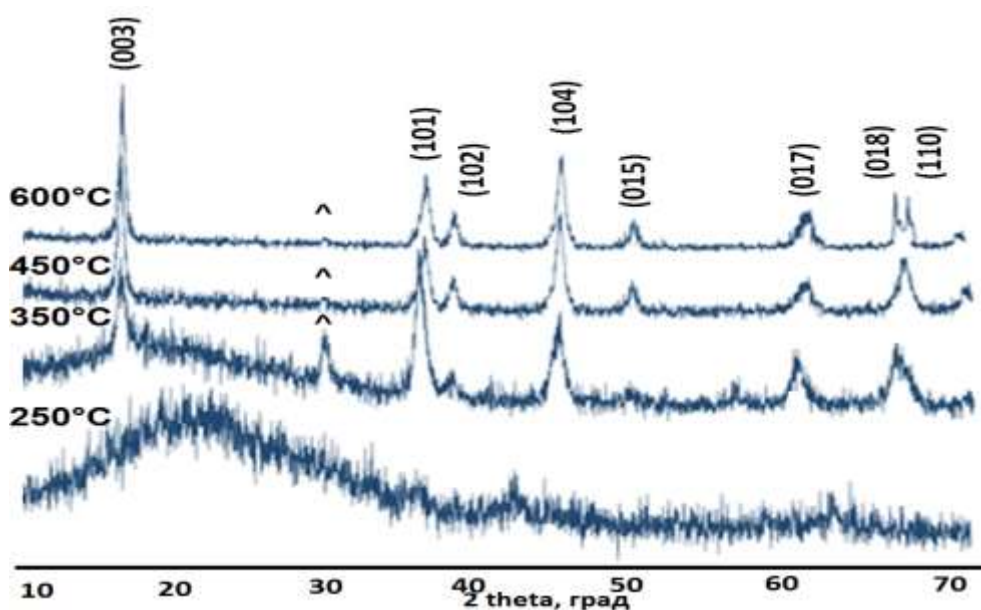


Рис. 3.6. Дифрактограммы МС после выдержки в интервале температур 250 – 600°C (^ -  $\text{Co}_3\text{O}_4$ )

Из рисунка 3.7 видно, что на дифрактограмме образца, MN250, присутствовали уширенные рефлексы оксидов марганца ( $\text{MnO}_2$  PDF #823267,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  PDF #780390) и никеля ( $\text{Ni}_2\text{O}_3$  PDF #140481). В ходе термической обработки происходило изменение степени окисления металлов, что подтверждалось на рентгенограммах образцов MN350 - MN600. При этом уже после выдержки при 350°C все рефлексы соответствовали кристаллической структуре с пространственной группой  $Fd\bar{3}m$  (№227), а также присутствовал рефлекс в области 33° 2theta, характерный оксиду марганца. С повышением температуры до 600°C уменьшалась ширина рефлексов, а интенсивность наоборот возрастала, что также свидетельствовало о росте кристаллов, при этом рефлекс, соответствующий фазе  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , пропал.

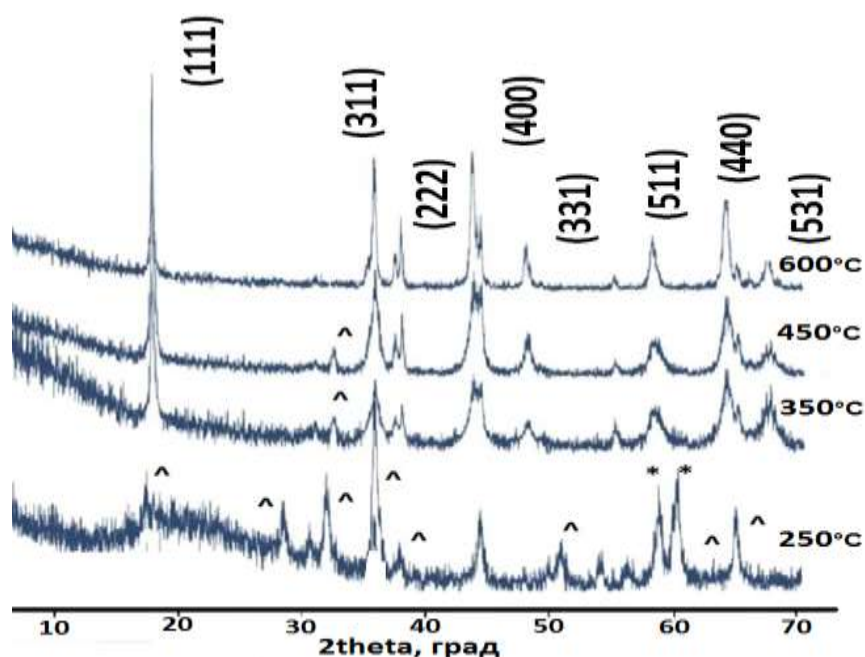


Рис. 3.7. Дифрактограммы ПЭ-MN после выдержки в интервале температур 250 – 600°C (^ -  $Mn_3O_4$ , \* -  $MnO$ )

На рентгенограмме образца (рис.3.8) LNMC250 наблюдались слабоинтенсивные рефлексы, характерные смеси оксидов металлов. У LNMC350 все рефлексы соответствовали кристаллической структуре с пространственной группой R-3m. При этом присутствовал рефлекс в области 22-23° 2theta, который соответствовал катионной ориентации, присутствующей в слоях  $Li_2MnO_3$  [87]. Данная фаза образовывалась в ходе термической обработки из-за избыточного мольного содержания лития в составе  $Li_aNi_bMn_cCo_dO_{2.8}$  более  $a > 1$ . Также в области 30 - 33° 2theta наблюдалась примесная фаза, характерная карбонату лития, образовавшегося в ходе термического разложения исходных металлсодержащих соединений.

$Li_2MnO_3$  работает как резервуар для лития и препятствует ухудшению емкостных характеристик при электрохимическом циклировании [88]. Важно отметить, что в электрохимической ячейке фаза  $Li_2MnO_3$  обладает двойственными свойствами: 1) при заряде > 4,4 В происходит необратимый прирост зарядной емкости (более 40 %), при этом данный процесс связан с удалением анионов  $O^{2-}$  и катионов  $Li^+$  из кристаллической структуры

$\text{Li}_2\text{MnO}_3$  с целью сохранения электронейтральности в структуре, причем удаление кислорода, по-видимому является термодинамически более выгодным по сравнению с окислением Mn выше  $4^+$ ; 2) если циклирование ограничивается напряжением ниже 4,4 В, то  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  работает как каркас и резервуар для лития, препятствуя ухудшению емкостных характеристик при электрическом циклировании [89,90].

С увеличением температуры обработки также наблюдалось повышение степени кристалличности образцов, более того у образца LNMC-600 пропадали рефлексы, относившиеся к карбонату лития, однако, из данных ТГА было установлено, что его плавление с последующим разложением начинало происходить только при  $709^\circ\text{C}$ , следовательно, содержание карбоната лития в данном образце находилось на уровне предела исследования прибора (менее 2 мас. %).

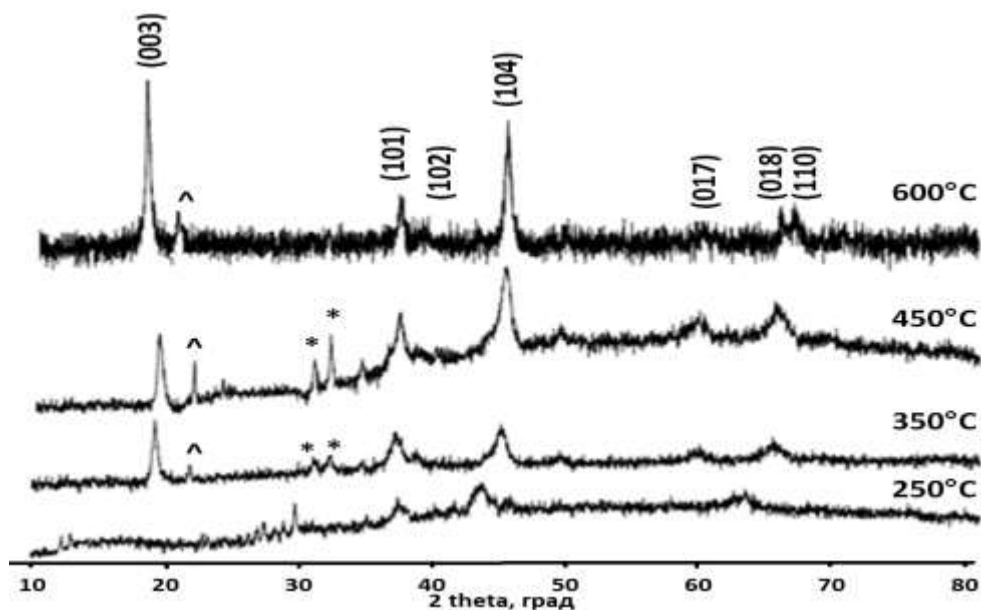


Рис. 3.8. Дифрактограммы LNMC после выдержки в интервале температур 250 –  $600^\circ\text{C}$ , (^ -  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , \* -  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )

Данные рентгенофазового анализа о росте первичных кристаллитов подтверждались микрофотографиями сканирующей электронной микроскопии (рис. 3.9 - 3.11). При исследовании микрофотографий СЭМ образцов MC после выдержки при температурах от 350 до  $600^\circ\text{C}$  (рис. 3.9),

видно что средний размер кристаллитов увеличивался с повышением температуры, но при этом незначительно, от 35 нм после выдержки при 350°С до 130 нм - при 600°С. С увеличением температуры обработки сохранялось узкое распределение частиц по размерам, при этом они принимали более ограниченную форму.

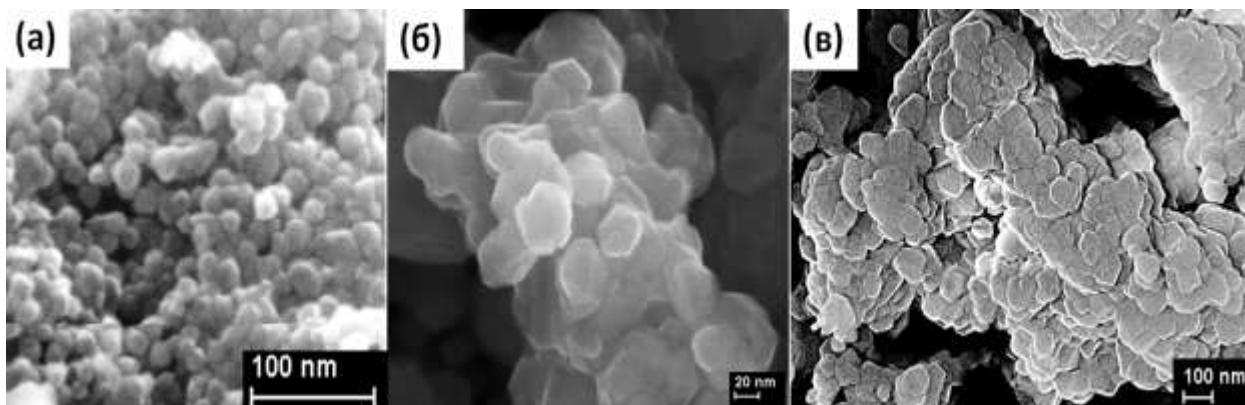


Рис. 3.9. Микрофотографии СЭМ а) МС350, б) МС450, в) МС600

Образец NM350 обладал более широким распределением частиц по размерам, при этом средний размер первичных кристаллитов составлял 70 нм (рис. 3.10). Однако с ростом температуры обработки до 600°С разброс частиц по размерам уменьшался, средний размер первичных кристаллитов увеличивался до 140 нм.

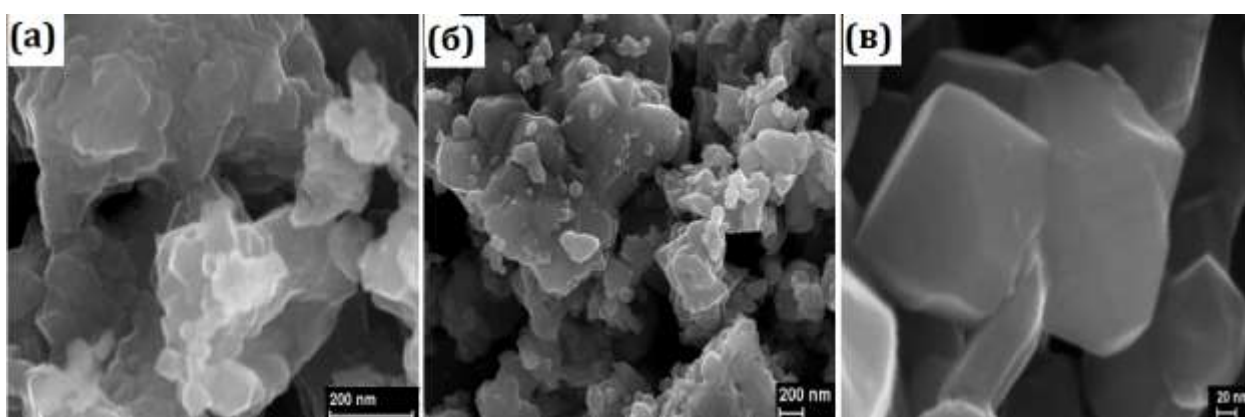


Рис. 3.10. Микрофотографии СЭМ а) NM350, б) NM450, в) NM600

Образец LNMC350 состоял из агломератов микронных размеров, состоявших из первичных кристаллитов со средним размером 50 нм, и обладал узким распределением частиц по размерам (рис. 3.11). С ростом температуры обработки до 600°С средний размер первичных кристаллитов

увеличивался до 90 нм, которые принимали более ограниченную октаэдрическую форму.

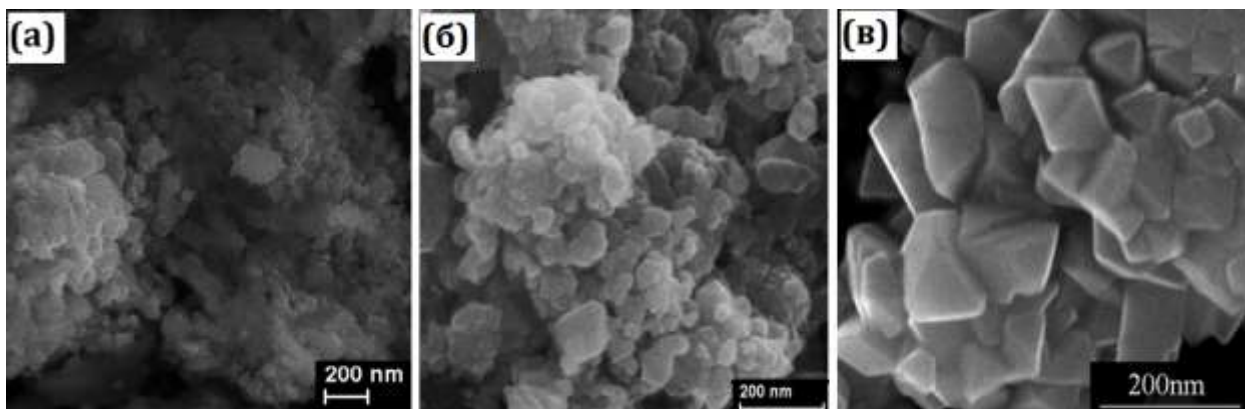


Рис. 3.11. Микрофотографии СЭМ а) LNMC350, б) LNMC450, в) LNMC600

Благодаря ПЭМ было установлено, что кристаллиты MC600, MN600 и LNMC600 покрыты сплошной наноразмерной оболочкой, размер которой варьировался от 1 нм до 5 нм (рис. 3.12). При этом из результатов CHN-анализа было установлено содержание углерода, которое составило 3,8; 4,3; 4.4 мас. % для MC600, MN600 и LNMC600 соответственно.

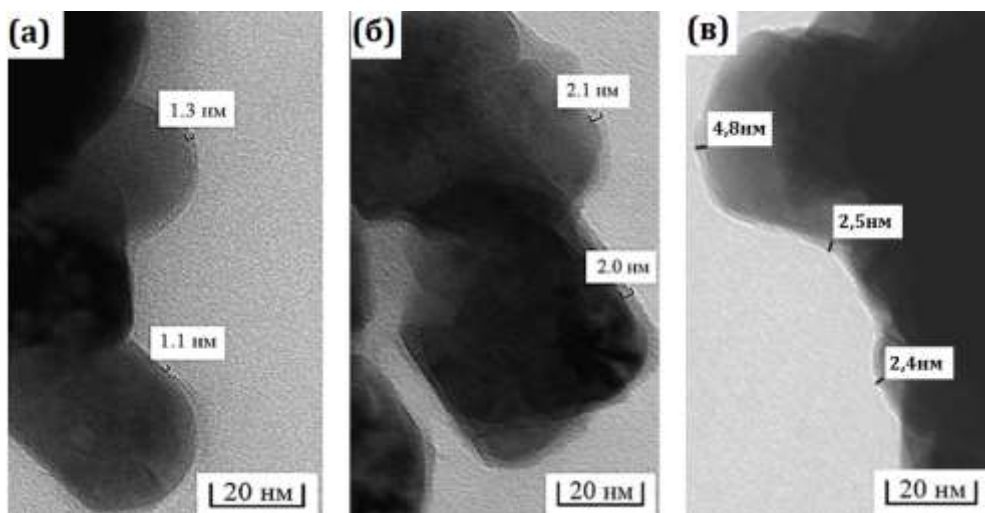


Рис. 3.12. Микрофотографии ПЭМ а) MC600, б) MN600, в) LNMC600

В работах [91,92] показано, что для углеродных материалов в КР-спектрах наблюдались два главных пика: G – линия, характеризующая колебания системы  $sp^2$  углеродных связей ( $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ ) (графитоподобная зона), и 2 D – линия ( $\sim 2700 \text{ см}^{-1}$ ), являющаяся обертоном D – линии



(дефектная зона)( $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ ). Наиболее важным параметром, оценивающим КР - спектры, является соотношение интегральных интенсивностей G и D пиков. При увеличении данного соотношения наблюдается увеличение степени кластеризации графитовых слоев, что соответствует увеличению проводящего  $sp^2$  состояния углерода. Аналогичное явление наблюдается при смещении G пика в сторону больших частот. Уменьшение кластеризации и, соответственно, увеличение разупорядочения C - C связи, а также присоединение атомов водорода и кислорода к атомам углерода, имеющих свободные валентности, ведет к увеличению доли  $sp^3$  гибридного состояния углерода, электропроводность которого обычно ниже, чем у  $sp^2$ . На спектрах это проявляется в смещении G пика в сторону малых частот и в уменьшении отношения  $I(D)/I(G)$ . На рисунке 3.13 (а) присутствовали рефлекссы G и D – линий, при этом отношение  $I(D)/I(G) > 0,78$ , что свидетельствует о наличии нанокристаллического и аморфного углерода с содержанием  $sp^3$ -фазы  $> 20 \%$ . Также установлено, что пики в интервале от  $400$  до  $650 \text{ см}^{-1}$  характерны для оксидов металлов.

При исследовании поверхности LNMC методом РФЭС (рис. 3.13 (б)) было установлено наличие интенсивного пика при  $285,5 \text{ эВ}$ , соответствующего большому количеству C – C и C = C группировок и малоинтенсивному пику при  $289,9 \text{ эВ}$  - эпокси – группам (C-O-C).

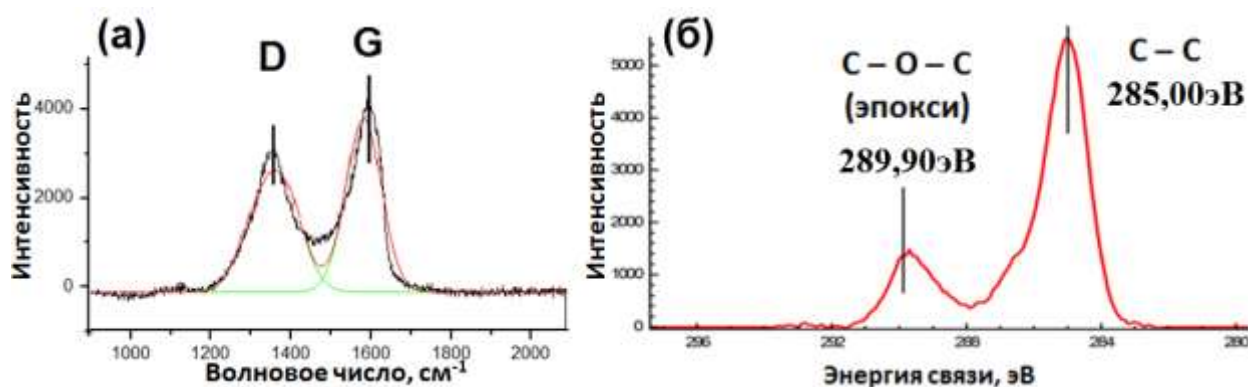


Рис. 3.13. Результаты исследования углеродной оболочки на поверхности LNMC а) КР - спектроскопия, б) РФЭС

### 3.2. Исследование влияния условий синтеза на основные физико-химические свойства сложного оксида состава $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$

Как известно, в структуре LNMC октаэдры  $\text{MeO}_6$  ( $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$ ) связаны попарно ребрами и образуют отрицательно заряженные слои  $\text{MeO}_2$ , которые стабилизированы и экранированы слоями октаэдрически координированных ионов лития. Однако существует проблема катионного разупорядочения, то есть катионного смещения между ионами лития и двухвалентного никеля в структуре, из-за сходства их ионных радиусов ( $0,69\text{\AA}$  и  $0,76\text{\AA}$  соответственно). При этом в катодных материалах, применяемых в литиевых ячейках, ионы лития могут свободно перемещаться в плоскости слоя, обратимо интеркалировать и деинтеркалировать в структуру и объем электролита с одновременным изменением формальной степени окисления переходных металлов. Наличие катионного смещения в структуре, то есть образование дефектов, вызванных замещением ионами никеля  $\text{Ni}^{2+}$  ионов лития в их позициях, приводит к ухудшению подвижности (диффузии) ионов лития и, соответственно, к падению электрохимических параметров катодных материалов [29]. Из литературы [93], известно, что на отношение интенсивностей пиков (003) и (104) влияет степень разупорядочения ионов в  $3a$  (слоях лития) и в  $3b$  (слоях переходных металлов) положениях кристаллической решетки. Нежелательное катионное разупорядочение будет присутствовать при отношении интенсивностей пиков (003) и (104) менее 1,2, а так же (101) к (006) и (012) более 1,6 [30].

Как было указано ранее, при термической обработке прекурсоров ПЭ-LNMC, полученных на первой стадии процесса, уже после отжига при  $300^\circ\text{C}$  на дифрактограмме появились рефлексы, характерные слоистой кристаллической структуре типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  с пространственной группой  $R\text{-}3m$  (№166), однако, для завершения процессов кристаллографического упорядочения требовались более высокие температуры обработки [84].



Для определения степени катионного смешения ионов металлов в кристаллической структуре LNMC при различных температурах, было предложено провести постадийный отжиг прекурсоров (в диапазоне 250 - 450°C) с итоговой высокотемпературной выдержкой в течение 15 ч при 600 - 900°C в «стандартных» условиях, в токе (0,5 л/ч) аргона до целевой температуры (для более быстрого удаления продуктов термического разложения органических соединений), далее в атмосфере воздуха.

На всех дифрактограммах (рис. 3.14) присутствовали рефлексy характерные слоистой кристаллической структуре R-3m и фазе  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Более того, LNMC, полученные при различных температурах от 600 до 900°C (далее LNMC600 - LNMC900 соответственно), обладали высокой степенью катионного упорядочения ионов лития и переходных металлов в кристаллической решетке. Об этом свидетельствовали высокие значения отношения интегральных интенсивностей пиков (003) / (104), которые составили 1,35; 1,72; 1,84; 1,66, а также (101) / ((006)+(012)) – 1,23; 1,31; 1,36; 1,82 для LNMC600, LNMC700, LNMC800, LNMC900 соответственно (табл. 3.4). Более четкое расщепление пар рефлексов (006)/(102) и (108)/(110) наблюдалось у образца LNMC800, вероятно, за счет более крупных первичных кристаллитов и низкой степени катионного смешения. Отношение рассчитанных параметров решетки  $c/a$  находилось в пределах 4,989 – 4,993, что также подтверждало малую степень катионного смешения между ионами лития и двухвалентного никеля. При этом у образца LNMC900 данная степень возрастала, по всей вероятности, это связано с началом термического распада или фазового превращения сложного оксида.

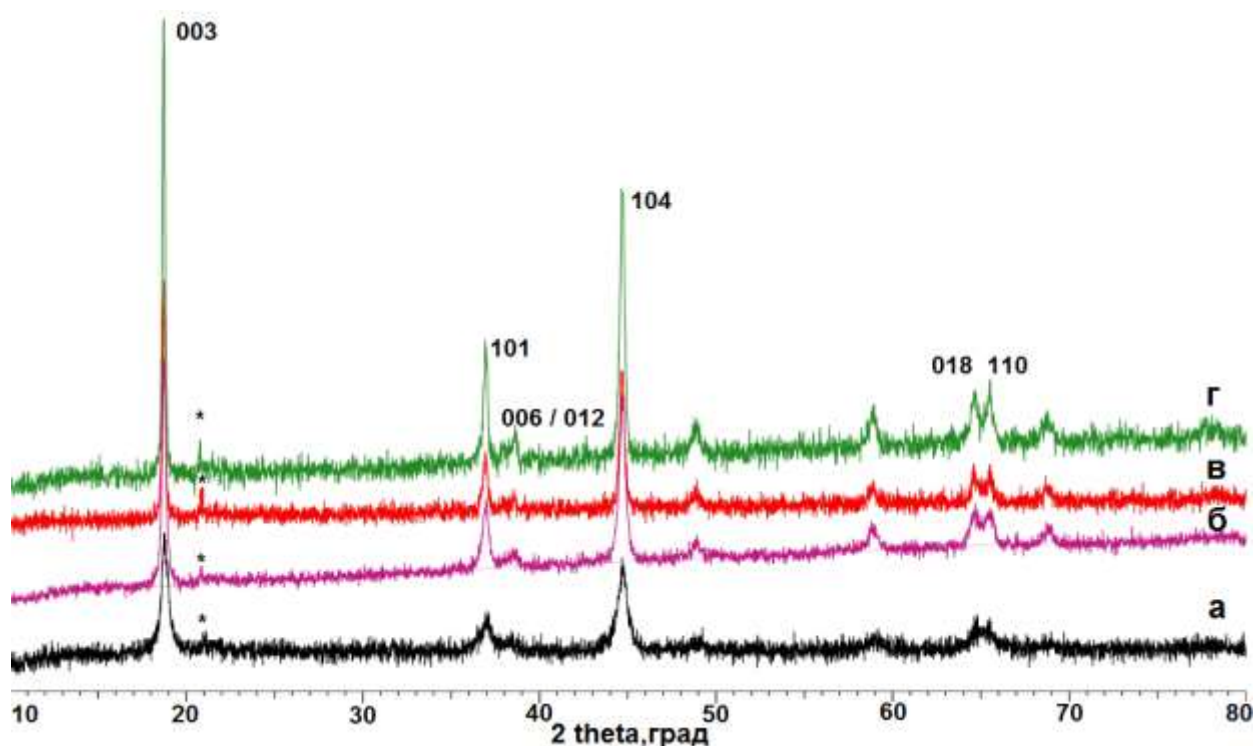


Рисунок 3.14 – Дифрактограммы  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  после отжига при а)  $600^\circ\text{C}$ , б)  $700^\circ\text{C}$ , в)  $800^\circ\text{C}$ , г)  $900^\circ\text{C}$  (\* -  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ )

Таблица 3.4.

Параметры элементарной ячейки и отношения интегральных интенсивностей пиков  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ , полученных при температурах  $600 - 900^\circ\text{C}$

Состав	LNMC600	LNMC700	LNMC800	LNMC900
a (Å)	2,849	2,848	2,849	2,849
c (Å)	14,224	14,214	14,224	14,213
c / a	4,993	4,991	4,993	4,989
I(101) / I[(006)+(012)]	1,23	1,31	1,36	1,82
I(003) / I(104)	1,35	1,72	1,84	1,66

Уменьшение ширины и увеличение интенсивности рефлексов у образцов (рис. 3.14) с повышением температуры свидетельствовало о росте первичных кристаллитов, средние значения которых составляли 90, 140, 280, 360 нм для LNMC600, LNMC700, LNMC800, LNMC900 соответственно, что

подтверждалось микрофотографиями сканирующей электронной микроскопии (рис. 3.15).

Более того, исследование образцов методом CHN-анализа установило содержание углерода, которое находилось в диапазоне от 4,4 до 2,3 мас. % для LNMC600 - LNMC900 соответственно.

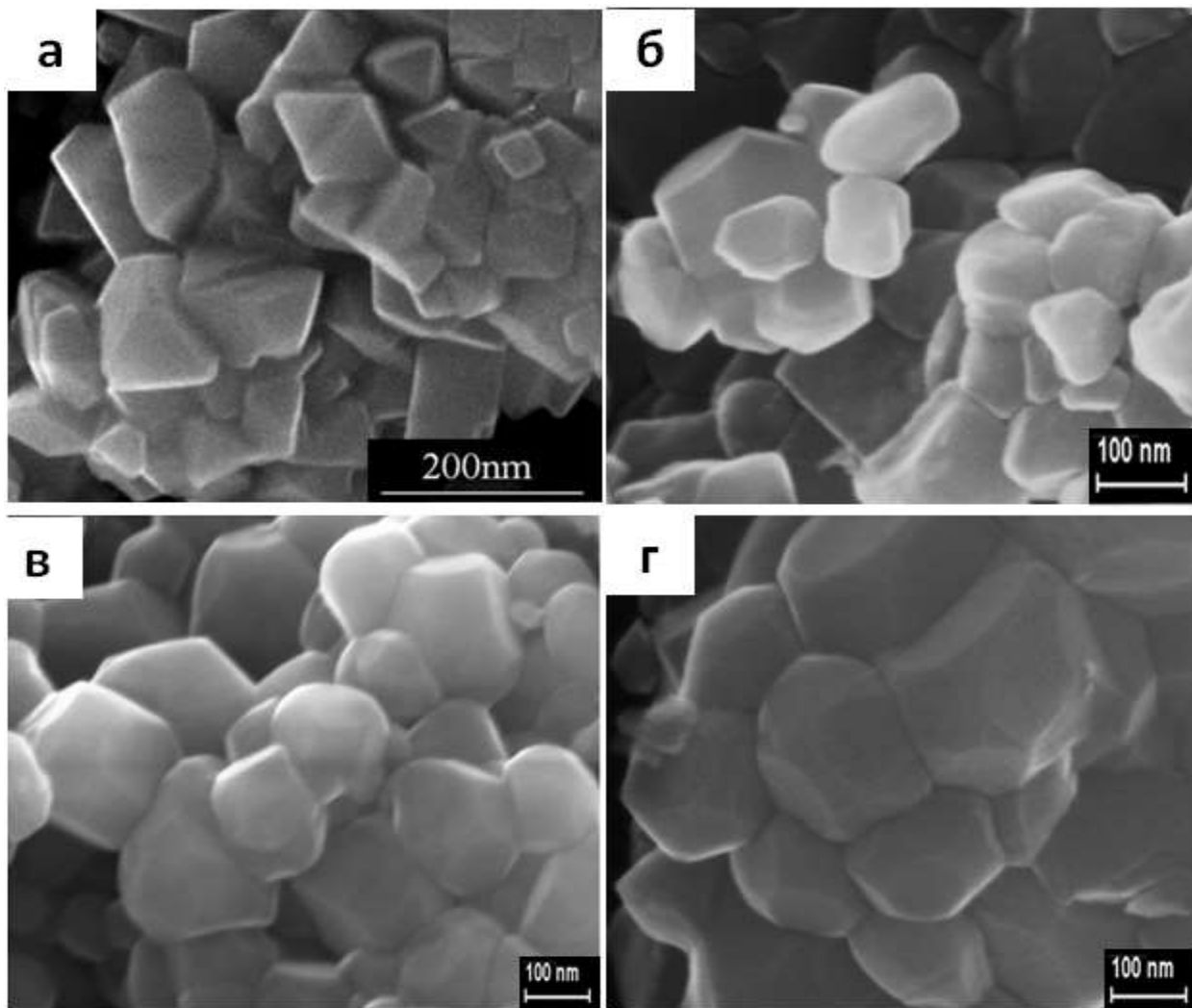


Рисунок 3.15. СЭМ - микрофотографии  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  после отжига в «стандартных» условиях при а)  $600^\circ\text{C}$ , б)  $700^\circ\text{C}$ , в)  $800^\circ\text{C}$ , г)  $900^\circ\text{C}$

Далее было предложено исследовать влияния атмосферы обработки на основные физико-химические свойства получаемых сложных оксидов. Дифрактограммы образцов, полученных после поэтапной термообработки прекурсоров ПЭ-LNMC (в диапазоне  $250 - 450^\circ\text{C}$ ) с итоговой высокотемпературной выдержкой в течение 15 ч при  $600 - 900^\circ\text{C}$  в атмосфере

воздуха (далее LNMC600-B, LNMC700-B, LNMC800-B и LNMC900-B соответственно), приведены на рисунке 3.16. У всех образцов LNMC рефлексы характерны слоистой кристаллической структуре с пр. гр. R-3m, при этом присутствовал пик в районе  $22-23^\circ 2\theta$ , соответствовавший фазе  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Рефлексы в образцах LNMC600-B значительно уширены и обладали слабой степенью кристалличности и высокой катионного разупорядочения, о чем свидетельствовало слабое расщепление пар рефлексов (012)/(006) и (018)/(110), а также соотношение интегральных интенсивностей пиков (003)/(104) составило 1,22. С увеличением температуры обработки степень кристалличности и размер частиц возрастал, что можно было увидеть из более интенсивных и узких рефлексов и отчетливого расщепления дифракционных пар (006)/(012) и (018)/(110). Однако отношение интегральных интенсивностей пиков (003)/(104) составило 1,53; 1,74; 1,86 и находилось в допустимом диапазоне, а (101) / ((006)+(012)) – 1,42; 1,58 и 1,64 для LNMC700-B, LNMC800-B, LNMC900-B соответственно. Следовательно, образец LNMC700-B обладал наименьшей степенью катионного разупорядочения. Вероятно, при термической обработке в токе воздуха деструктуризация углеводородных соединений происходила значительно интенсивней, чем в атмосфере инертного газа, «раскрывая» поверхность кристаллитов, при этом процесс их агломерации проходил неравномерно. Это утверждение подтверждалось результатами СЭМ (рис. 3.17), средний размер первичных кристаллитов составил 120, 220, 310 и 460 нм для LNMC600-B, LNMC700-B, LNMC800-B, LNMC900-B.

При этом элементный анализ указывал на уменьшение содержания углерода в составе с 3,6 до 1,1 мас. % для LNMC600-B и LNMC900-B соответственно.

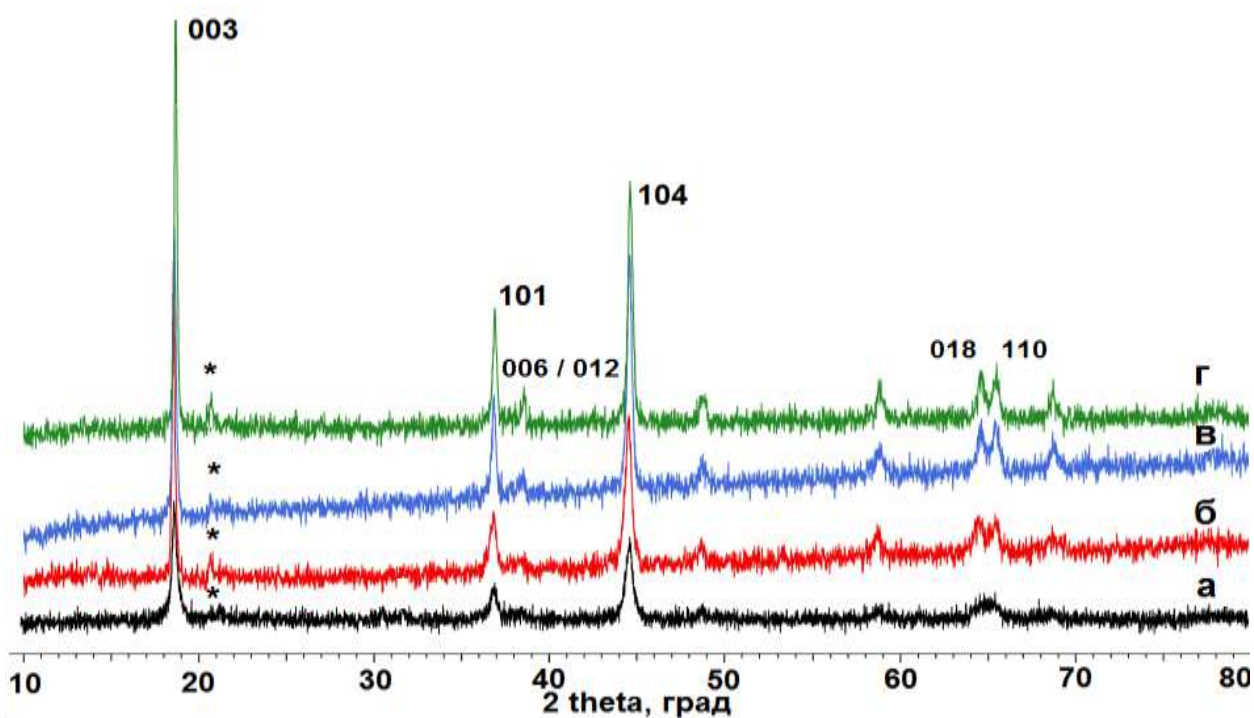


Рисунок 3.16. Дифрактограммы LNMC после выдержки при а) 600°C, б) 700°C, в) 800°C, г) 900°C в атмосфере воздуха (\* -  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ )

Таким образом, при «стандартных» условиях термическое разложение углеводородов происходило более равномерно, что значительно сдерживало процесс агломерации частиц.

Для получения LNMC800, как наиболее перспективного материала, с более узким распределением частиц по размерам было предложено подобрать количество ПЭ таким образом, чтобы содержание образовавшихся наночастиц на первой стадии синтеза, то есть в полимерной матрице, составило 15-60 мас. % (далее LNMC800-15, LNMC800-30 = LNMC800, LNMC800-60 соответственно). Однако было установлено, что средний размер агломератов (D50) составил 9,4; 7,6; 6,3 мкм, а разброс первичных кристаллитов составлял 80 - 450; 190 - 360; 130 - 630 нм для LNMC800-15, LNMC800-30, LNMC800-60 соответственно (рис 3.18).

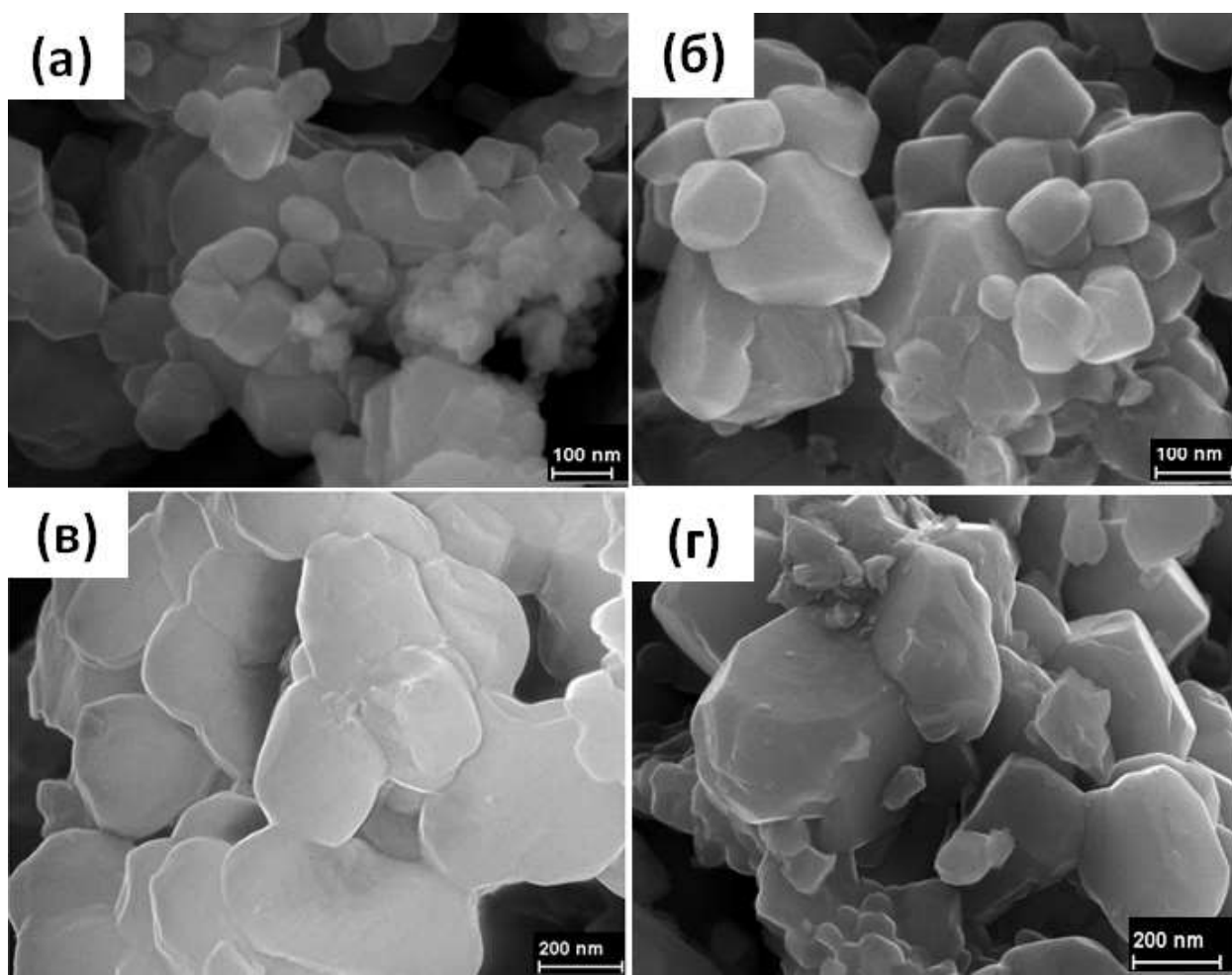


Рисунок 3.17. СЭМ - микрофотографии  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  после отжига в атмосфере воздуха при а)  $600^\circ\text{C}$ , б)  $700^\circ\text{C}$ , в)  $800^\circ\text{C}$ , г)  $900^\circ\text{C}$

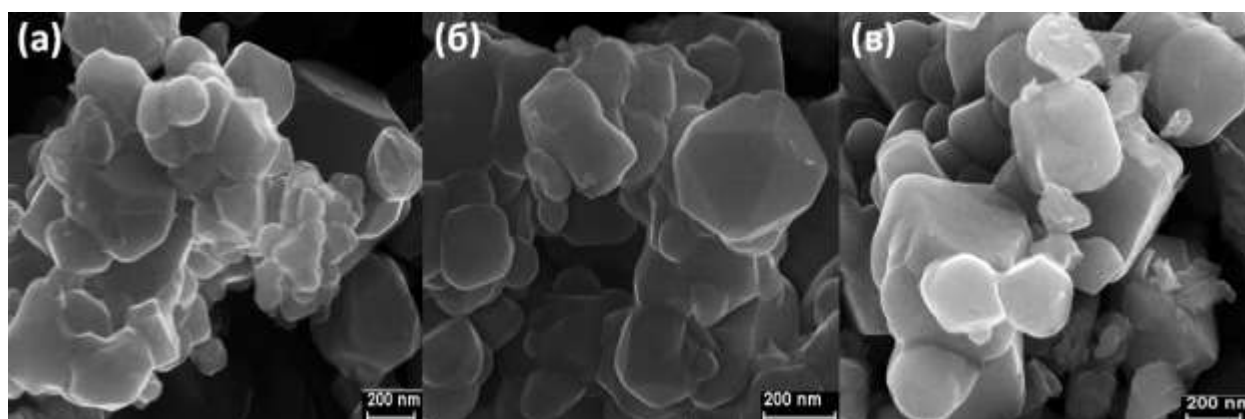


Рисунок 3.18. СЭМ - микрофотографии а) LNMC800-15, б) LNMC800-30, в) LNMC800-60

Более четкое расщепление пар рефлексов  $(006)/(102)$  и  $(108)/(110)$ , а также низкая степень катионного разупорядочения наблюдалась у образца LNMC800, при этом значения отношения интегральных интенсивностей

пигов (003) / (104) составляли 1,61; 1,84; 1,73, а (101) / ((006)+(012)) – 1,42; 1,36; 1,55 для LNMC800-15, LNMC800-30, LNMC800-60 соответственно (рис. 3.19).

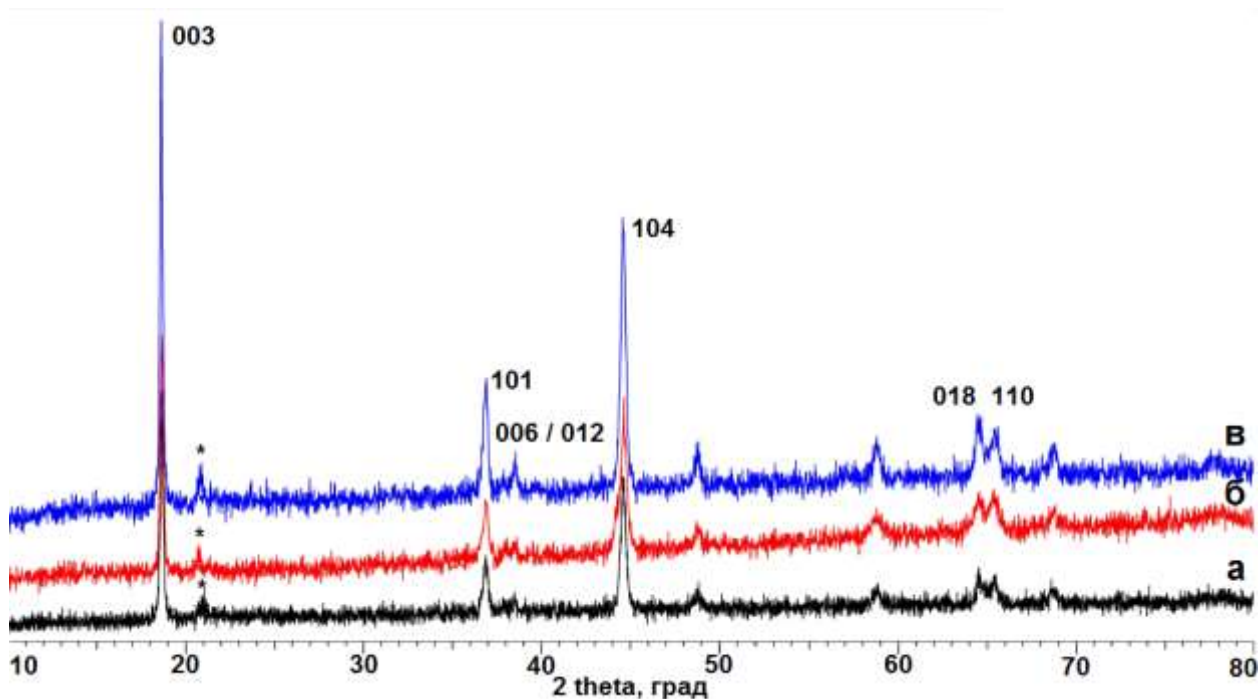


Рисунок 3.19. Дифрактограммы а) LNMC800-15, б) LNMC800-30, в) LNMC800-60 (\* -  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ )

При одностадийной изотермической выдержке, то есть нагреве прекурсоров при «стандартных» атмосферных условиях без постадийной обработки в интервале 250 - 450°C от комнатной температуры до 600 - 800°C со скоростью 5°C/мин с выдержкой в течение 15 ч, были получены образцы LNMC600-БВ и LNMC800-БВ с высокой степенью катионного разупорядочения отношение  $I(003) / I(104)$  составило 1,03 и 1,18, а  $I(101) / I[(006)+(012)]$  - 1,84 и 1,69 соответственно.

Полученные кристаллиты имели произвольную и слабоограненную форму, широкое распределение частиц по размерам со средним размером 180 и 340 нм (рис. 3.20). Более того, нагрев сопровождался интенсивным газовыделением, а также наблюдались большие потери продукта на стенках тигля.



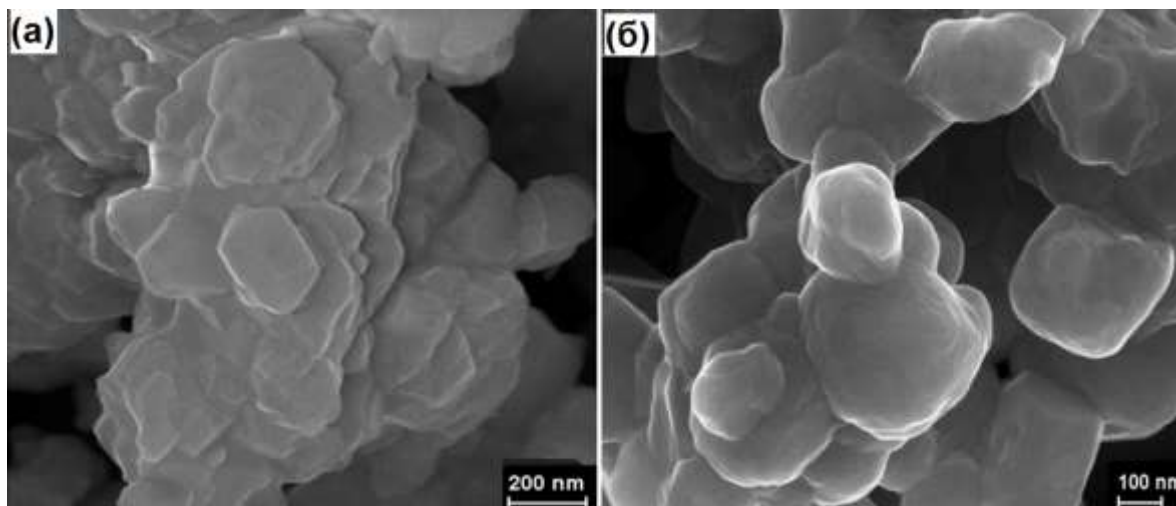


Рисунок 3.20. СЭМ - микрофотографии  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  после отжига без постадийной термической обработки с итоговой выдержкой при а)  $600^\circ\text{C}$ , б)  $800^\circ\text{C}$

При постадийном отжиге в «стандартных» условиях с итоговой выдержкой при  $800^\circ\text{C}$  в течение 12, 15 и 24 ч получались сложные оксиды металлов LNMC812, LNMC815 = LNMC800 и LNMC824 с низкой степенью катионного разупорядочения, которая находилась в необходимом диапазоне отношения характерных интегральных интенсивностей пиков. Однако при этом значительно увеличивался средний размер кристаллитов, который составил 230, 280 и 380 нм при 12, 15 и 24 часовой обработке соответственно (рис. 3.21). Более четкое расщепление пар рефлексов (006)/(102) и (108)/(110) наблюдалось у образцов LNMC812 и LNMC815, при этом значения отношения интегральных интенсивностей пиков (003) / (104) были равны 1,83; 1,84; 1,72, а (101) / ((006)+(012)) – 1,34; 1,36; 1,41 для LNMC812, LNMC815 и LNMC824 соответственно.

Благодаря полученным данным, были подобраны оптимальные условия синтеза core/shell наночастиц сложных оксидов (LNMC), покрытых углеродной оболочкой. А именно, на первой стадии процесса необходимо получать наночастицы смеси оксидов, содержание которых составило 30 мас. % в полимерной матрице, на второй стадии процесса целесообразно проводить постадийную термическую обработку прекурсоров в диапазоне



температур 250 – 600°C в течение 0,5 – 1,5 ч на каждой стадии с последующей высокотемпературной обработкой при 800°C в течение 12 -15 ч в атмосфере аргон / воздух.

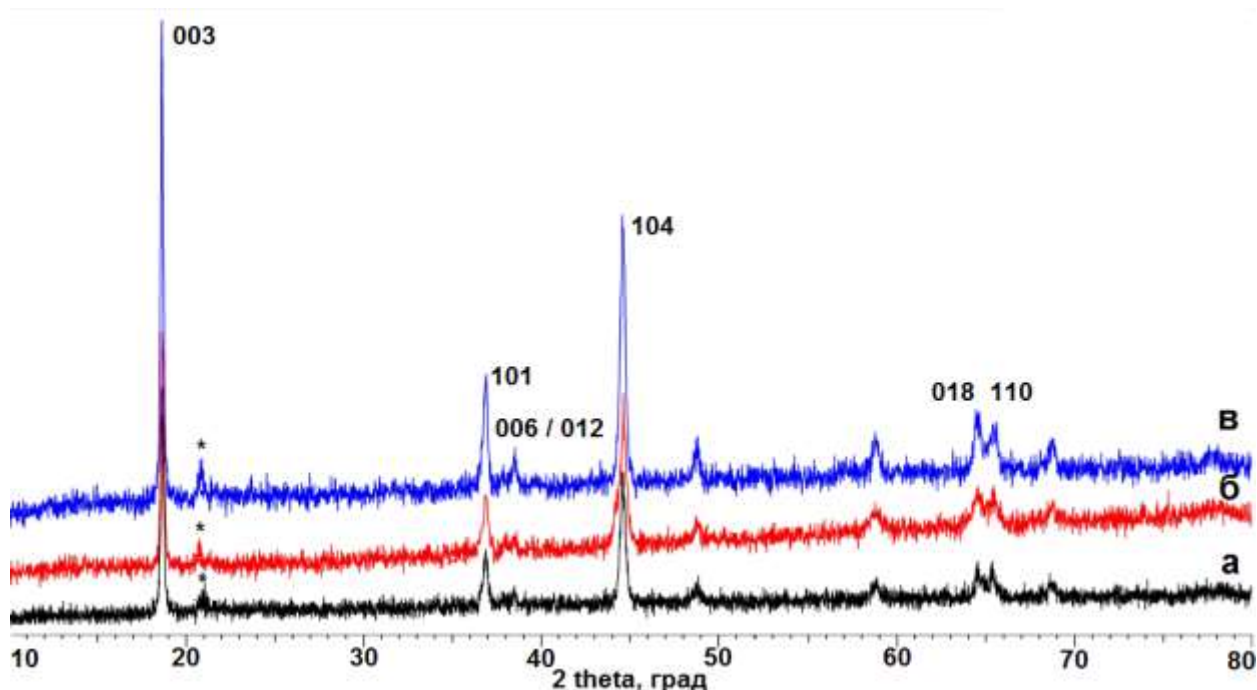


Рисунок 3.21. Дифрактограммы LNMC после выдержки при 800°C в течение а) 12ч, б) 15ч, в) 24ч (\* -  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ )

Электронное состояние ионов переходных металлов в LNMC800 соответствовало  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  (рис. 3.22). Как можно заметить, в спектре  $\text{Ni}2p$ , кроме основных линий  $\text{Ni}2p^{3/2}$  и  $\text{Ni}2p^{1/2}$ , наблюдались интенсивные линии с энергией на ~ 6-7 эВ выше основных линий. Согласно литературе, наличие интенсивных пиков характерно для парамагнитных соединений, содержащих ионы  $\text{Ni}^{2+}$  [94,95]. При этом увеличение содержания никеля в образцах приводило к существенному сдвигу максимума линии  $\text{Ni}2p^{3/2}$  в сторону больших энергий связи. Как правило, наблюдаемый сдвиг связывают с окислением никеля и образованием ионов  $\text{Ni}^{3+}$  [96].

Спектры  $\text{Co}2p$  характеризовались острыми пиками  $\text{Co}2p^{3/2}$  и  $\text{Co}2p^{1/2}$  при 779,97 и 794,94 эВ и двумя слабыми пиками при 789,51 и 804,23 эВ. Аналогичные спектры наблюдаются для трех валентного кобальта в  $\text{LiCoO}_2$  [18]. С увеличением содержания никеля линия  $\text{Co}2p^{3/2}$  слегка смещалась в

сторону более высоких энергий связи с одновременным уширением линии [97]. Следовательно, в LNMC800 кобальт в основном существовал в состоянии  $\text{Co}^{3+}$ , что хорошо согласуется с литературными данными.

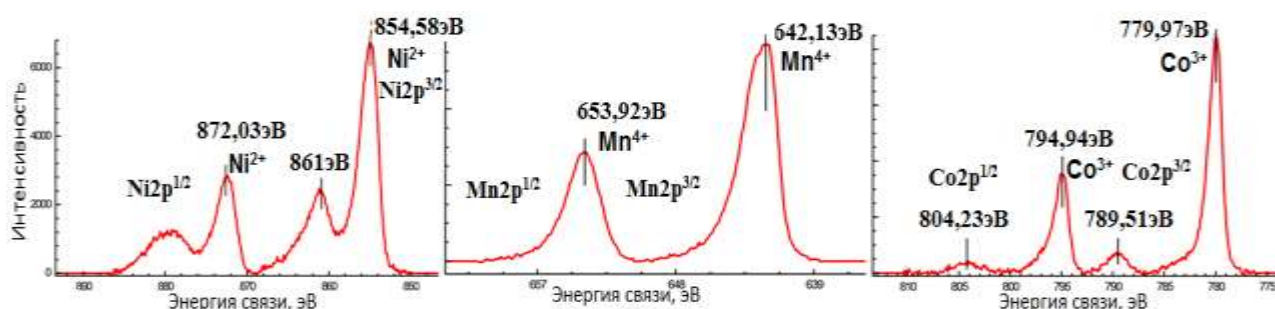


Рисунок 3.22. РФЭ – спектры LNMC800

### 3.3. Влияние метода получения сложных оксидов состава $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$ ( $0,3 \leq x \leq 0,6$ ; $0,2 \leq y \leq 0,4$ ) на их основные физико-химические свойства

На сегодняшний день обогащённые никелем сложные оксиды состава  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$  ( $0,3 \leq x \leq 0,6$ ;  $0,2 \leq y \leq 0,4$ ) вызывают особое внимание как наиболее перспективные материалы, благодаря, высокой удельной емкости (более 180 мА·ч/г при нагрузке 10 мА/г (C/20)) [87,98,99]. Однако получение данных материалов является сложным задачей, так как основной проблемой служит увеличение степени катионного разупорядочения с повышением содержания никеля в составе NMC.

Из литературных данных [2,48,51,52,100] было установлено, что не только мольное соотношение металлов в составе сложных оксидов влияет на их основные физико-химические свойства (степень катионного разупорядочения и однородности фазового состава, морфологию). но также существенную роль играет выбор метода получения и условий последующей термообработки прекурсоров. Причем каждый из них обладает своими преимуществами и недостатками.

Однако наиболее распространенным и доступным методом является твердофазный метод, то есть механическое смешение при одновременном измельчении исходных реагентов (простые оксиды, карбонаты или

гидроксиды элементов – катионообразователей) с последующей термической обработкой. Еще одним перспективным и доступным методом является золь-гель метод с последующей термической обработкой полученных нанокompозитных материалов, состоящих из наночастиц солей металлов в полимерной матрице.

Анализируя литературные данные [65-72], результаты, полученные разными авторами, часто трудно сопоставимы, что затрудняет их оценку. Поэтому целью настоящей главы являлось получение тремя разными методами (ЗГ, ТМСС и ТФ) сложных оксидов состава  $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$  (далее NMC111) «в одних руках» и охарактеризовать их спектром современных физико-химических методов. Определив два наиболее перспективных метода, получить и провести сравнительные исследования основных свойств сложных оксидов, содержащих избыток никеля в своем составе:  $\text{LiNi}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  (далее NMC442),  $\text{LiNi}_{0,4}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$  (далее NMC424),  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  (далее NMC532),  $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  (далее NMC622).

Как указывалось ранее, каждый метод состоит из двух стадий, получение прекурсора - композиционного материала и его последующая термическая обработка.

В случае ТФ метода наиболее трудно добиться высокой степени однородности и однофазности состава, а также воспроизводимости и узкого распределения частиц по размерам. Однако для достижения данной цели необходимо тщательно подобрать исходные реактивы и их гранулометрический состав, а также комплексообразователи, основываясь на их физико-химические свойства.

При синтезе нанокристаллических сложных оксидов необходимо проведение предварительных исследований, связанных с изучением процесса фазообразования. Для этого использовали совместно два метода: рентгенофазовый и термогравиметрический анализы.

Для подбора оптимального режима термической обработки необходимо знать поведение прекурсоров при нагреве, поэтому для прекурсоров ЗГ, ТМСС и ТФ методов было проведено ТГА/ДСК исследование в интервале температур 25 - 500°C. Термогравиметрический анализ показал, что для прекурсоров, полученных ЗГ и ТМСС методами, потеря массы составила более 45 % в интервале 250 - 450°C, которая сопровождалась рядом экзотермических эффектов, связанных с термическим разложением углеродсодержащих соединений (рис. 3.23 (а,б)). Для прекурсора, полученного методом ТФ, в диапазоне температур 200 - 450°C наблюдалась потеря массы  $\geq 30$  %, что было вызвано разложением исходных карбонатов (рис. 3.23 (в)).

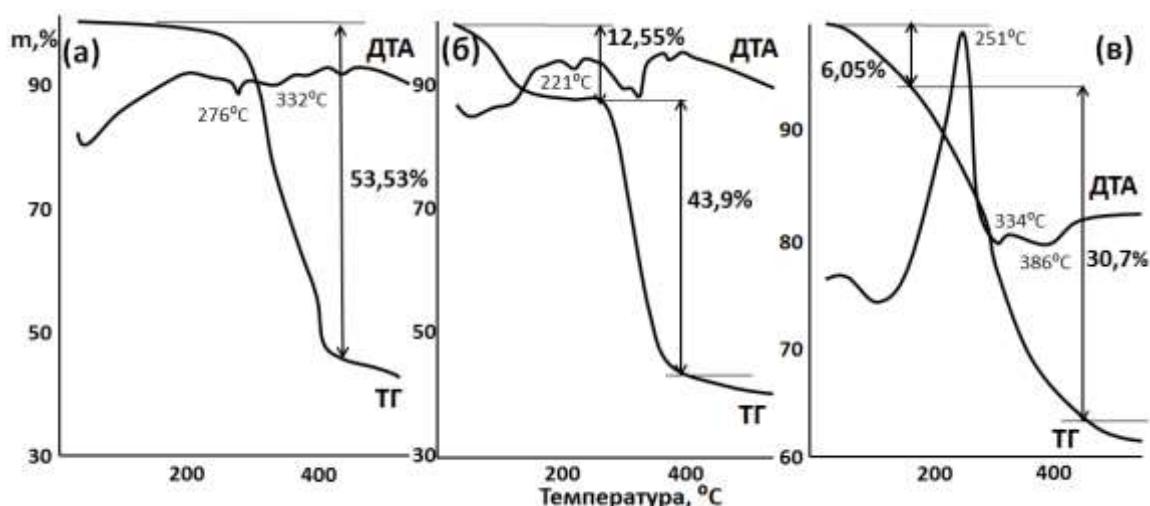


Рисунок 3.23. Термограммы и кривые ДТА образцов  $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ , синтезированных методами: а) ЗГ, б) ТМСС и в) ТФ

При получении NMC111 твердофазным методом (NMC111-ТФ), после смешения смеси карбонатов переходных металлов с источником лития в планетарной шаровой мельнице, на дифрактограмме присутствовали рефлексы, относившиеся к исходным солям металлов, а также проявлялись рефлексы характерные слоистой кристаллической структуре типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  с пр. гр. №166 (рис. 3.24). После термообработки смеси прекурсоров при 300°C в течение 1 ч на дифрактограмме сохранились рефлексы характерные только для NMC, при этом присутствовала примесная фаза карбоната лития. Важно

отметить, что добавление источника лития к смеси карбонатов переходных металлов  $(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c)_x(\text{CO}_3)_y$  приводило к получению более однородного по фазовому составу материала (рис. 3.24 (б)), чем одностадийное смешение всех исходных солей металлов вместе (рис. 3.24 (в)).

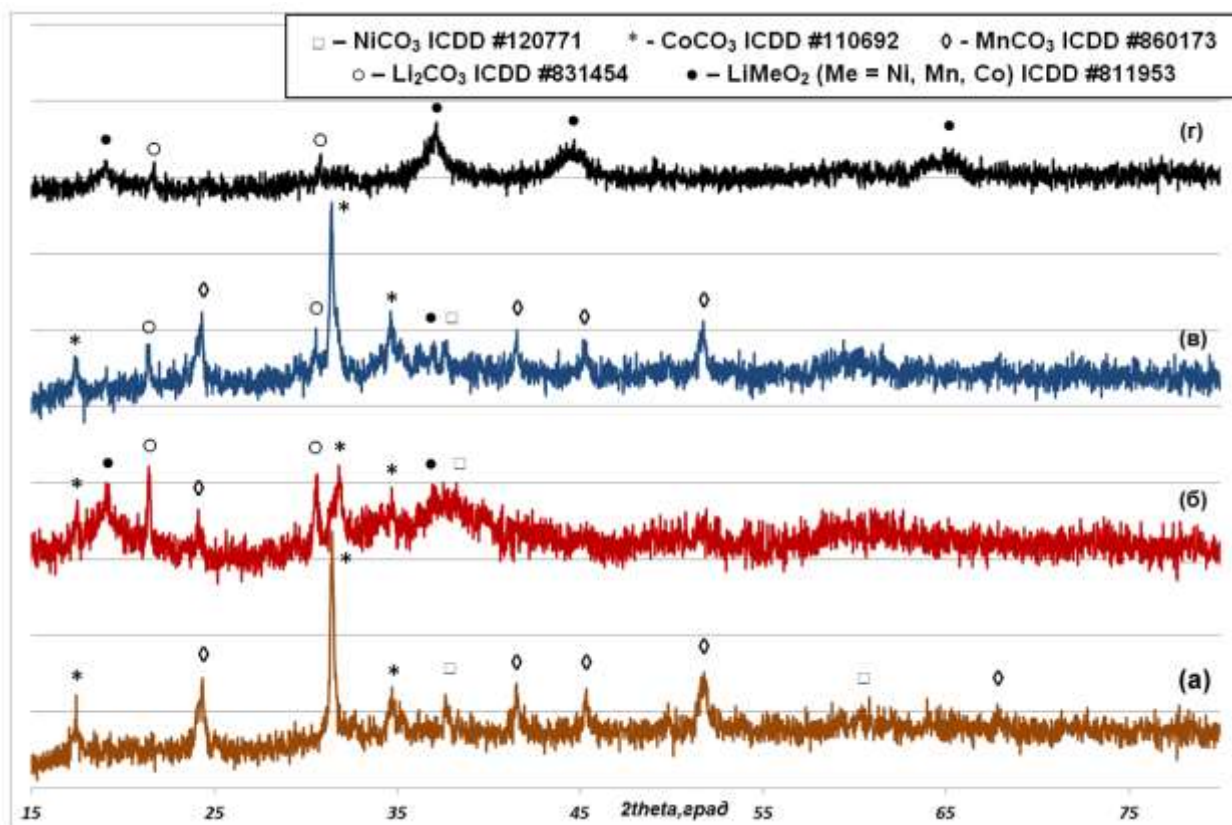


Рисунок 3.24. Дифрактограммы композиционных материалов NMC111-ТФ а) смесь карбонатов переходных металлов, б) смесь карбонатов переходных металлов и карбоната лития, в) смесь карбонатов переходных металлов и карбоната лития без промежуточной стадии, г) смесь карбонатов переходных металлов и карбоната лития после отжига при 300°C

Получая NMC111 золь-гель методом (NMC111-ЗГ), было установлено, что после термообработки полученного геля при 300°C в течение 1 ч на дифрактограмме появлялись рефлексы характерные слоистой кристаллической структуре типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  с пр. гр. R-3m (№166), при этом присутствовали фазы, относившиеся к карбонату лития и  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (рис. 3.25).

Процесс фазообразования NMC, полученного методом термодеструкции металлсодержащих соединений в масле, представлен в разделе 3.1.2. рисунок 3.8. Установлено, что после термической обработки прекурсоров при более 300°C на дифрактограмме появлялись все рефлекссы, характерные слоистой кристаллической структуре с пространственной группой R-3m. При этом присутствовал рефлекс в области 22-23° 2theta, который соответствует катионной ориентации, присутствующей в слоях Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>, а также рефлекссы характерные карбонату лития.

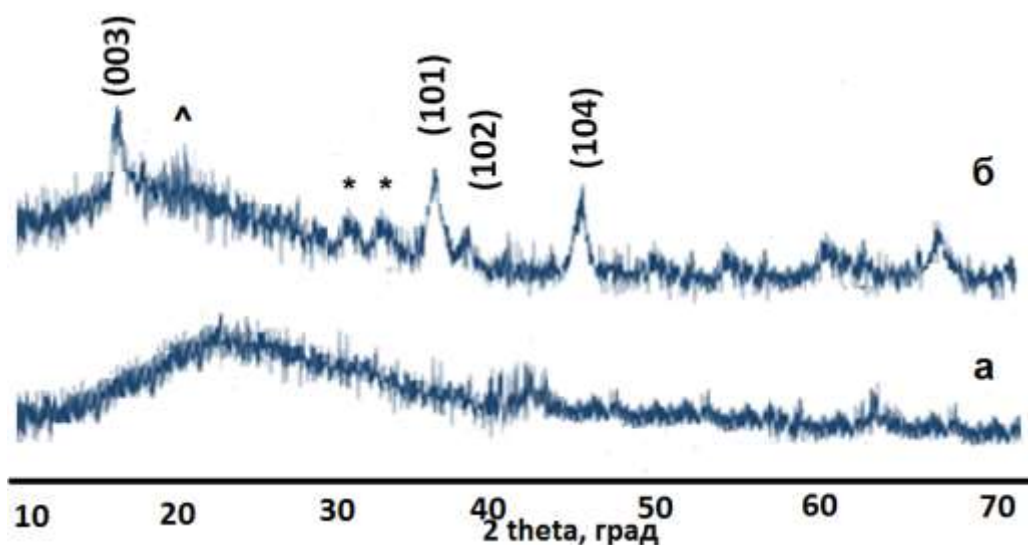


Рисунок 3.25. Дифрактограммы композиционных материалов NMC111-ЗГ а) гель после сушки при температуре 120°C, б) гель после отжига при 300°C (^ - Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>, \* - Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

После высокотемпературной обработки прекурсоров в «стандартных» условиях для ТМСС и ЗГ и в атмосфере воздуха для ТФ при 800°C в течение 12 ч получались порошки, представляющие собой сложные оксиды со слоистой структурой R-3m (рис. 3,26). Все образцы, полученные различными методами (ЗГ, ТФ, ТМСС), обладали высокой степенью упорядочения ионов лития и переходных металлов в кристаллической решетке NMC111, о чем свидетельствовали соотношения интегральных интенсивностей пиков (003)/(104) и (101)/((006)+(012)), которые были равны в случае 1,81; 1,85; 1,83, а также 1,46; 1,33 и 1,53 для ЗГ, ТМСС и ТФ



соответственно. Лучшее разделение пар рефлексов (006)/(102) и (108)/(110) наблюдалось для NMC111-ТФ, вероятно, за счет более крупного размера кристаллитов. Дифракционных пиков других фаз обнаружено не было, что указывало на высокую фазовую чистоту синтезированных образцов. Образец, полученный методом ТМСС, обладал более уширенными рефлексами, что характерно для наноразмерных материалов [101]. Отношение рассчитанных параметров решетки  $c/a$  (4,98–4,99) в образцах свидетельствовало об отсутствии (или малой степени) катионного смешения между ионами лития и двухвалентного никеля.

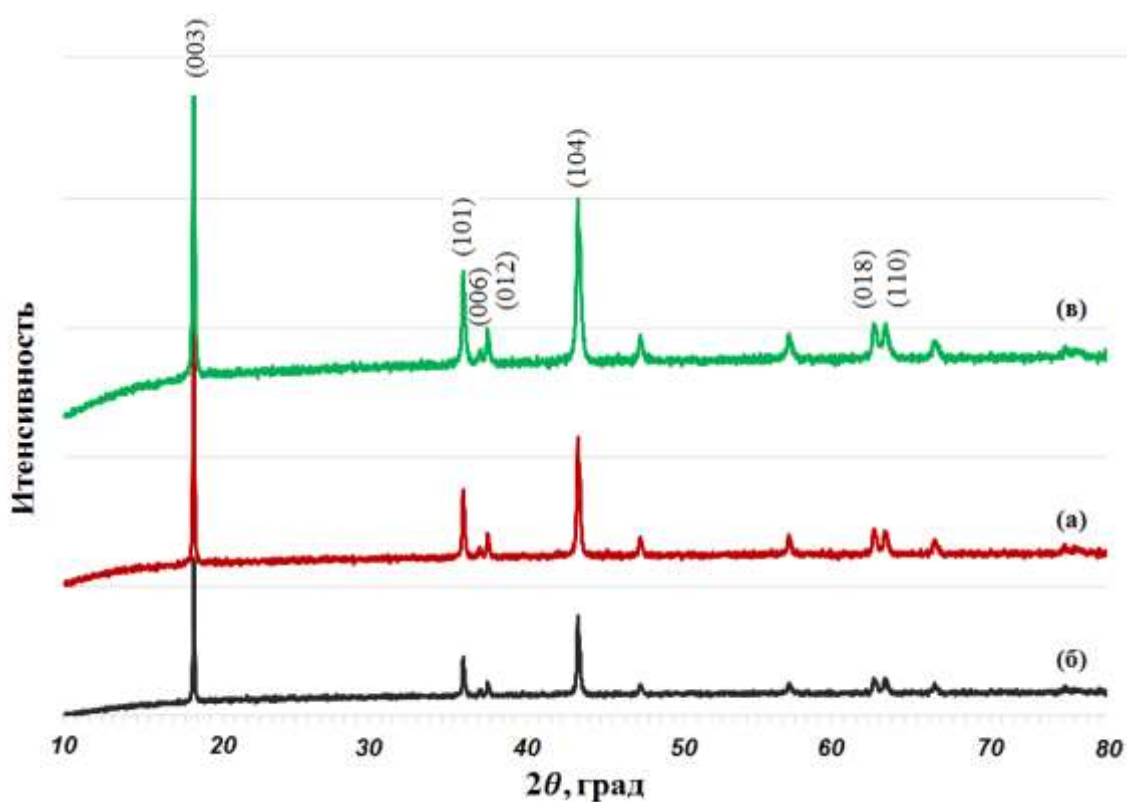


Рисунок. 3.26. Дифрактограммы образцов  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ , синтезированных различными методами: а) ЗГ, б) ТМСС, в) ТФ

Только NMC111-ТМСС сохранил исходный стехиометрический состав (таблица 3.5). Таким образом, данный метод позволял получать более однородный композиционный материал за счет покапельного добавления исходного раствора в реактор [102], стехиометрический состав которого сохранялся при агломерации и деструктуризации углеводородной матрицы

в процессе термообработки. Прекурсор ТФ обладает малой неоднородностью элементного состава, что является характерным для данного метода.

Таблица 3.5.  
Результаты мольного соотношения металлов в NMC111, полученного методами: а) ЗГ, б) ТМСС, в) ТФ

Метод	Li	Ni	Mn	Co
ЗГ	0,98(7)	0,33(1)	0,32(7)	0,33(6)
ТМСС	0,99(6)	0,33(5)	0,33(4)	0,33(8)
ТФ	1,03(4)	0,32(7)	0,33(8)	0,32(4)

При этом из результатов CHN-анализа, было установлено, что в составе NMC содержался углерод в количестве 3,2 и 0,6 мас.% для ТМСС и ЗГ соответственно, что подтверждало наличие углеродной оболочки кристаллитов основной фазы.

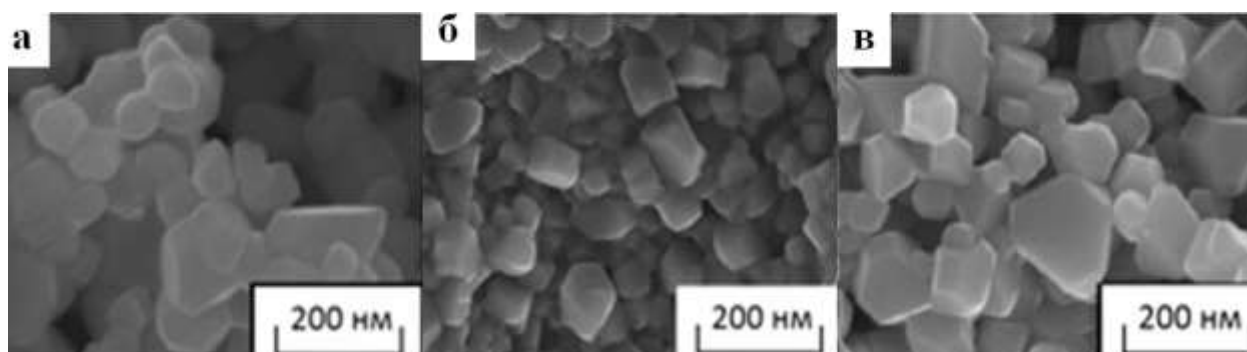


Рисунок 3.27. СЭМ-изображения образцов  $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ , синтезированных различными методами а) ЗГ, б) ТМСС, в) ТФ

На рис. 3.27 приведены СЭМ-изображения образцов NMC111, синтезированных различными методами. Из микрофотографий видно, что сложные оксиды состава  $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ , полученные золь-гель и твердофазным методами, состояли из кристаллитов с широким распределением по размерам в диапазоне 70 – 260 нм. NMC111, полученный методом термодеструкции металлосодержащих соединений,



состоял из более ограненных кристаллитов с узким распределением частиц по размерам, средний размер которых составил 100 нм.

Для подтверждения наличия слоя углерода на кристаллитах NMC111, полученных ЗГ и ТМСС методами, использовали просвечивающую электронную микроскопию (рис. 3.28). Как видно из микрофотографий образцов, полученных методами ЗГ и ТМСС, на поверхности кристаллитов можно увидеть отчётливый тонкий слой, который можно рассматривать как слой углерода, покрывающий поверхность кристаллитов, его толщина варьировалась от 0,7 до 4,8 нм (рис. 3.28 (а,б)). На кристаллитах, синтезированных твердофазным методом, поверхностный слой, как и предполагалось, отсутствовал (рис. 3.28 (в)).

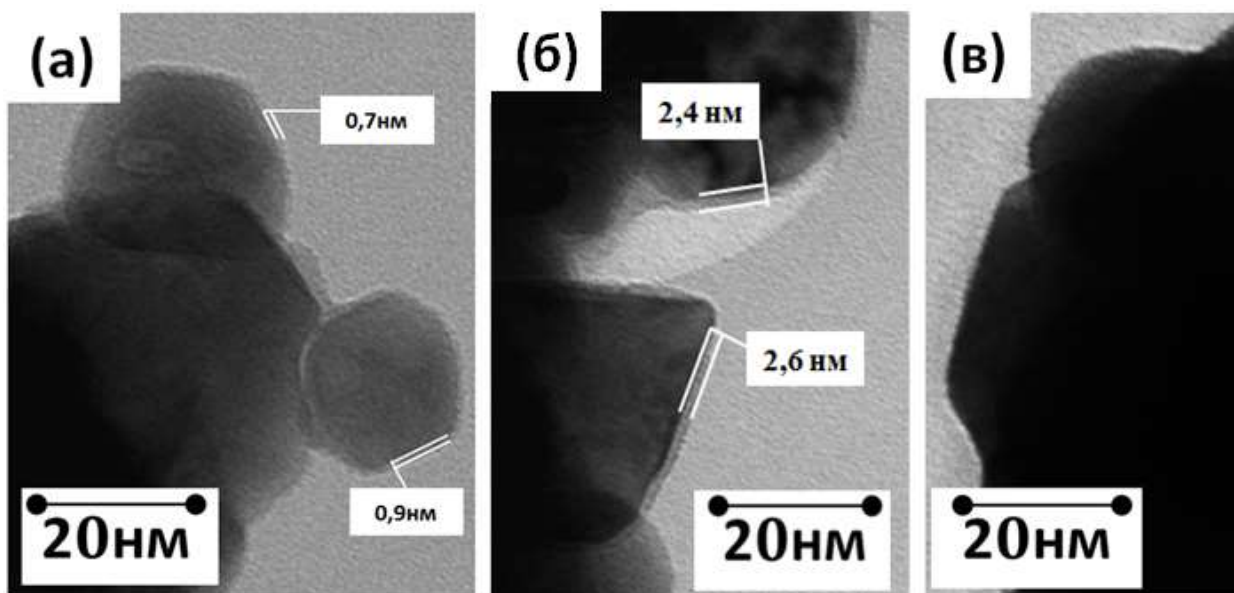


Рисунок 3.28. ПЭМ-изображения образцов состава  $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ , синтезированных различными методами: а) ЗГ, б) ТМСС, в) ТФ

Метод ТМСС является наиболее перспективным, так как в ходе синтеза были получены сложные оксиды металлов (NMC111) с требуемыми параметрами, а именно, контролируемым исходным мольным соотношением металлов на протяжении всего процесса, низкой степенью катионного разупорядочения и узким распределением частиц по размерам. Проведя оптимальный подбор исходных реактивов, твердофазным методом

также были получены СОМ с требуемыми параметрами, при этом они коррелировались с результатами образцов, полученных ЗГ методом, но благодаря простоте метода, отсутствию «мокрой» химии, ТФ наиболее предпочтителен. Поэтому, как и указывалось ранее, было предложено провести сравнительное исследование основных свойств сложных оксидов, содержащих избыток никеля в своем составе  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$  ( $0,4 \leq x \leq 0,6$ ,  $0,2 \leq y \leq 0,4$ ), синтезированных методами ТМСС и ТФ.

Таблица 3.6.

Результаты рентгенофазового анализа NMC различных стехиометрических составов, синтезированных методами ТМСС и ТФ

Состав	NMC424	NMC442	NMC532	NMC622
Метод ТМСС				
a (Å)	2,852	2,857	2,856	2,852
c (Å)	14,252	14,254	14,261	14,257
c / a	4,997	4,989	4,993	4,998
I(101) / I[(006)+(012)]	1,41	1,36	1,37	1,51
I(003) / I(104)	1,82	1,84	1,96	1,87
Метод ТФ				
a (Å)	2,858	2,863	2,858	2,857
c (Å)	14,241	14,242	14,251	14,249
c / a	4,983	4,975	4,986	4,987
I(101) / I[(006)+(012)]	1,58	1,52	1,54	1,52
I(003) / I(104)	1,78	1,87	1,81	1,89

Образцы, полученные методом ТМСС, обладали более высокой степенью катионного упорядочения, чем ТФ (табл. 3.6), при этом значения отношения интенсивностей пиков (003)/(104) и (101)/(006)+(012) находились

в допустимом диапазоне [103]. Более отчетливое расщепление дифракционных пар (006)/(012) и (018)/(110) (рис. 3.29) наблюдалось у всех образцов NMC, полученных методом ТФ, вероятно, благодаря большему размеру кристаллитов. При этом степень катионного смещения NMC ТФ сохраняется относительно неизменной при различных стехиометрических составах, кроме NMC424 [98,99], однако, сохранялось в допустимом диапазоне. С увеличением содержания никеля в составах NMC ТМСС наблюдалось увеличение катионного разупорядочения, отношение интенсивностей пиков (101) к (006) и (012) повышалось в пределах от 1,36 до 1,51 (рис. 3.30). Также данные ясно показывали, что параметры решетки и объем элементарной ячейки увеличивался с повышением содержания никеля в составе.

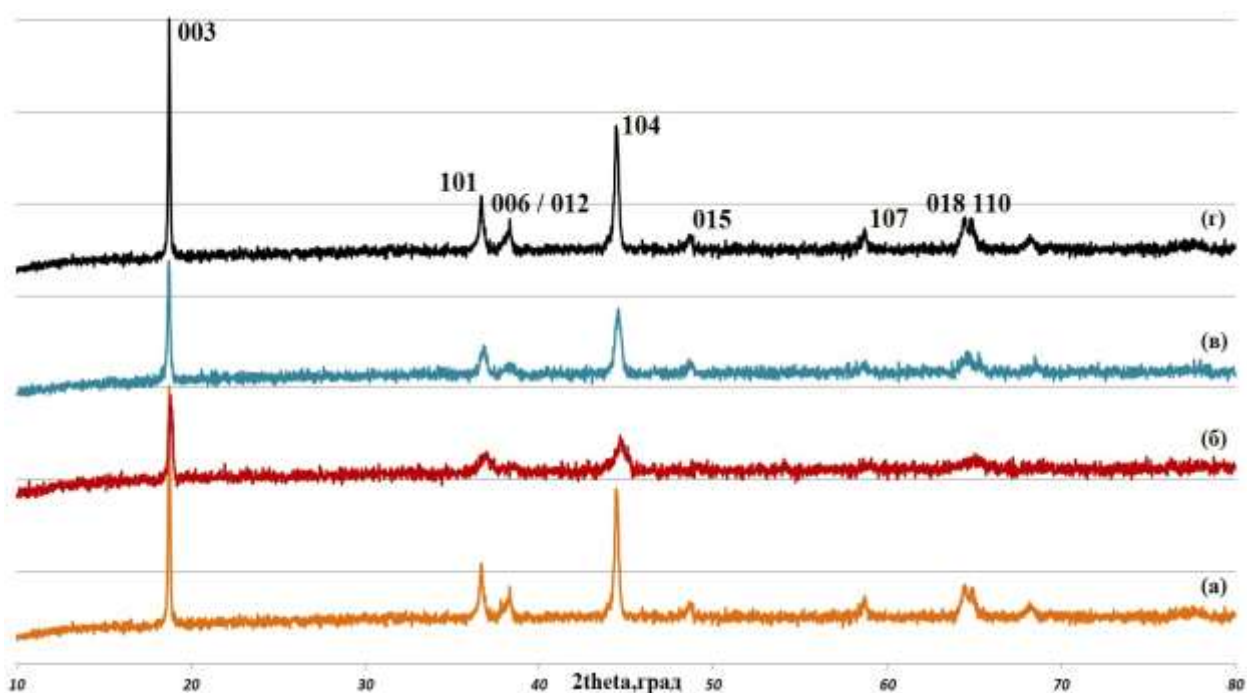


Рисунок 3.29. Дифрактограммы NMC, синтезированных методом ТМСС: а) NMC424, б) NMC442, в) NMC532, г) NMC622

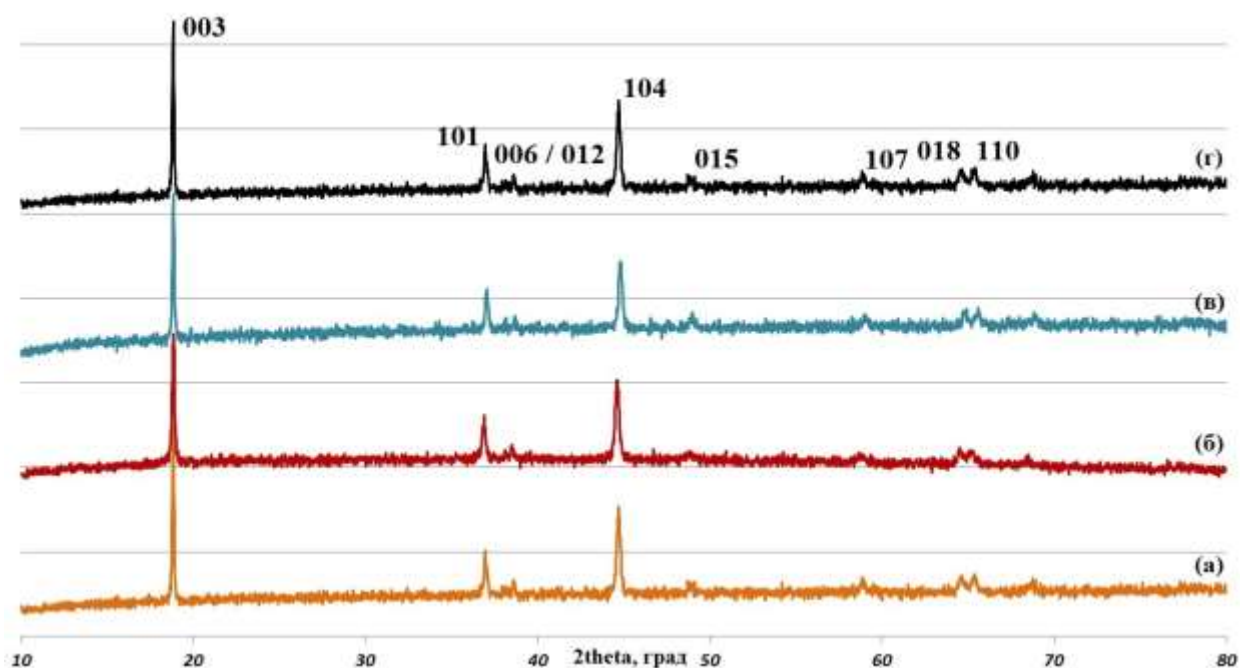


Рисунок 3.30. Дифрактограммы NMC, синтезированных ТФ методом: а) NMC424, б) NMC442, в) NMC532, г) NMC622

Широкие и малоинтенсивные пики образцов NMC532 и NMC622, полученных методом ТМСС, свидетельствовали о наноразмерах кристаллитов, средние значения которых составляли 100 нм, что подтверждалось микрофотографиями СЭМ (рис. 3.31 (а, в)). Сложные оксиды NMC532 и NMC622, полученные методом ТФ, обладали более широким распределением частиц по размерам, находившемся в диапазоне от 80 нм до 0,5 мкм (рис. 3.31 (б, г)). Средний размер агломератов (D50) составлял 8,8 и 10,2 мкм для NMC 532, полученных методами ТМСС и ТФ соответственно.

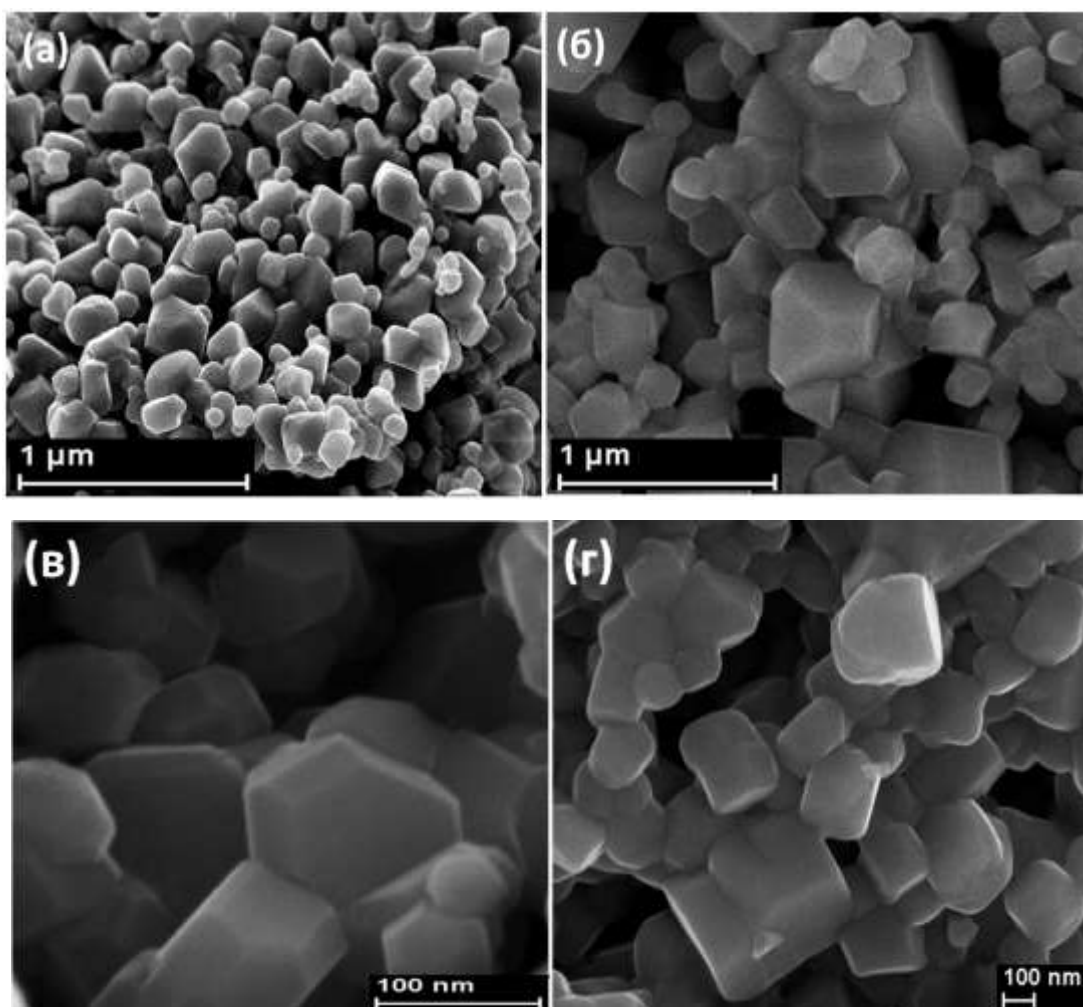


Рисунок 3.31. СЭМ-микрофотографии а) NMC532-TMCC, б) NMC532-TФ, в) NMC622-TMCC, г) NMC622-TФ

### **Выводы по части 1**

1. Разработаны методы получения наночастиц оксидов сложного состава с низкой степенью катионной разупорядочения и проведено их сравнительное исследование.

2. Впервые методом термодеструкции смеси металлсодержащих соединений в раствор – расплаве полиэтилена в масле с последующей термической обработкой получены core/shell наночастицы сложных оксидов состава  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{O}_{2-\delta}$  ( $0 \leq a \leq 0,2$ ,  $0 \leq b \leq 0,5$ ,  $0 \leq c \leq 1,5$ ,  $0 \leq d \leq 0,9$ ), покрытые тонкой углеродной оболочкой, и проведено их физико-химическое исследование. Установлено, что после отжига ( $600^\circ\text{C}$ ) прекурсоров в углеводородной матрице средний размер первичных кристаллитов составлял

100±10 нм, причем углеродная оболочка сдерживала значительную агломерацию кристаллитов при увеличении температуры до 800°C их размер достигает 230±10 нм. Более того, образцы сохраняли исходное мольное соотношение металлов, а также обладали низкой степенью катионной разупорядоченности в кристаллической структуре и узким распределением частиц по размерам.

3. Проведены сравнительные исследования основных физико-химических свойств наноматериалов на основе сложных оксидов состава  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$  ( $0,3 \leq x \leq 0,6$ ;  $0,2 \leq y \leq 0,4$ ), полученных методами ЗГ, ТМСС и ТФ. Показано, что для сложных оксидов, полученных методом ТМСС, характерно сохранение исходного мольного соотношения металлов и более узкое распределение частиц по размерам, при этом при увеличении содержания никеля в составе степень катионного разупорядочения увеличивалась, но сохранялась в допустимом диапазоне ( $I(101) / I[(006)+(012)] < 1,6$ ;  $I(003) / I(104) > 1,2$ ). А для сложных оксидов тех же составов, полученных методом ТФ, образовывались более крупные первичные кристаллиты со степенью катионного смещения, находившейся в допустимом интервале.

## **Часть 2. Core / shell наночастицы сложных оксидов как катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов**

### **Глава 1. Литературный обзор**

Несмотря на современные технологические достижения, создание мощных, энергоёмких и экологически безопасных устройств хранения энергии остается актуальной и важной задачей. Это обусловлено постоянно растущим спросом на устройства хранения энергии, применяемые не только в бытовой и портативной технике, но и в робототехнике, аэрокосмических отраслях, стационарных накопителях энергии, а также в гибридных и полностью электрических транспортных средствах [104].

Литий-ионные аккумуляторы, обладающие относительно высокой плотностью запасаемой энергии и низким уровнем саморазряда, являются приоритетными в списке перспективных устройств хранения энергии, характеристики которых в существенной степени зависят от структуры и свойств применяемых катодных и анодных материалов. Известно, что ЛИА состоят из трех основных компонентов: катода, анода и электролита, причем увеличение емкостных характеристик каждого из электродов приводит к повышению характеристик всего ЛИА.

Катодные материалы играют одну из основных ролей в электрохимическом процессе и составляют более 35 % стоимости всего ЛИА. Наиболее важными для практического использования свойствами катодного материала являются: 1) высокая удельная емкость (взаимодействие материала с литием характеризуется большим значением свободной энергии, то есть, по крайней мере, один атом лития на один атом переходного металла); 2) высокий потенциал окислительно–восстановительного процесса; 3) высокие значения электронной (лёгкое внедрение и перемещение электронов во время электрохимической реакции, то есть реакция протекает во всех точках контакта материала с электролитом) и ионной (литий должен легко и быстро внедряться в структуру и диффундировать в объем материала,

что приводит к большим значениям удельной мощности) проводимости; 4) низкие величины объемных изменений, происходящих при разрядных и зарядных процессах, то есть материал должен характеризоваться стабильностью структуры в широком диапазоне содержания лития; 5) материал должен быть экономически доступным и экологически безвредным.

Эти ключевые свойства оказывают основное влияние на высокую энергоёмкость и срок службы ЛИА в целом. В связи с этим в настоящее время ведется активный поиск новых материалов для их усовершенствования. Так, традиционный катодный материал - кобальтат лития ( $\text{LiCoO}_2$ ), который применяется в большинстве промышленно выпускаемых ЛИА, - требует замены из-за низкой емкости (140-150  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ ) и термической стабильности, ограниченности количества ионов лития, способных обратимо интеркалировать/деинтеркалировать из структуры при напряжении выше 4,2 В, а также из-за высокой стоимости соединений кобальта и их токсичности [51]. Марганцевая шпинель  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и литий-железо-фосфат  $\text{LiFePO}_4$  применяются в качестве альтернативы кобальтата лития, однако, их низкая энергоёмкость, а также электропроводимость и диффузия лития в структуре, препятствуют полноценному замещению кобальтата лития в современных ЛИА.

На сегодняшний день обогащённые никелем сложные оксиды состава  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$  ( $0,3 \leq x \leq 0,6$ ;  $0,2 \leq y \leq 0,4$ ) вызывают особое внимание, как катодные материалы для высокоемкостных литий-ионных аккумуляторов, из-за их высокой удельной разрядной емкости ( $> 180 \text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$  при нагрузке 10  $\text{mA}/\text{г}$  (C/20)), высокой безопасности и более низкой стоимости [87,98,99]. Однако для данных материалов существует проблема катионного разупорядочения ионов металлов, то есть катионного смешения между ионами лития и двухвалентного никеля, благодаря сходству их ионных радиусов (0,69 Å и 0,74 Å соответственно), которая приводит к



ухудшению электрохимических параметров КМ, а также к снижению удельной емкости всего ЛИА [103].

Применяя сложные оксиды состава  $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_{2-\delta}$  в качестве катодных материалов в модельных литиевых ячейках, установлено, что увеличение содержания никеля ( $a > 0,65$ ) приводит к резкому уменьшению термической стабильности электрода и увеличению необратимой емкости первых циклов, что связано с резким увеличением катионного смещения [31]. При этом составы  $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_{2-\delta}$  при  $a = 0,5$  и  $0,6$  обладают высокой термической стабильностью ( $> 260^\circ\text{C}$ ), энергоёмкостью ( $> 170 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$  в интервале  $2,7 - 4,3 \text{ В}$  при нагрузке  $\text{C}/20$ ) и низкой стоимостью, а также являются наиболее перспективными для высокеемкостных ЛИА, при этом требуется улучшение циклического ресурса [105].

Как было указано ранее, метод получения сложных оксидов влияет на их основные физико-химические свойства, а именно, степень фазовой и химической однородности, размер и его распределение и форму кристаллитов, что также значительно влияет на основные электрохимические свойства материалов. Поэтому основными задачами являлись:

1. Провести подбор оптимального состава катодной пасты и условий заряда/разряда модельной тестовой ячейки.

2. Испытать образцы, полученные методом термодеструкции металлосодержащих соединений в масле с последующей термической обработкой, в модельных ячейках и определить их основные электрохимические характеристики (зарядная и разрядная емкости, электропроводность, циклируемость при различных нагрузках).

3. Испытать образцы одинакового стехиометрического состава, полученные ЗГ, ТМСС и ТФ методами в модельных ячейках, а также провести сравнительный анализ их основных электрохимических характеристик.

4. Исследовать возможность увеличения электропроводности катода на основе NMC при использовании углеродных покрытий различной природы, в том числе – графена.

### **1.1. Химические источники тока. Основные понятия**

Химический источник тока (ХИТ) - это устройство для непосредственного преобразования энергии химической реакции в электрическую. В химическом источнике тока протекает электрохимический процесс, при котором сразу выделяется электрическая энергия. Электрохимический процесс, протекающий в химическом источнике тока - это окислительно-восстановительный процесс, при котором одно из исходных веществ окисляется, а другое - восстанавливается. Действие ХИТ основано на протекании при замкнутой внешней цепи пространственноразделённых процессов: на отрицательном электроде восстановитель окисляется, образующиеся свободные электроны переходят по внешней цепи (создавая разрядный ток) к положительному электроду, где участвуют в реакции восстановления окислителя [106].

По принципам работы ХИТ делятся на первичные элементы (одноразового действия) и вторичные (аккумуляторы). В первичных заложен определенный запас исходных реагентов, вступающих в реакцию. После израсходования этого запаса первичные элементы теряют работоспособность; необратимые изменения, которые претерпевают реагенты в ходе разряда; делают перезарядку таких ХИТ невозможной. Впервые данные ХИТ открыл Ж.Л. Лекланше в 1865 году. В элементе Лекланше в качестве анода выступает цинковый стакан, катодом является угольный стержень, окруженный уплотненной смесью графита и диоксида марганца ( $MnO_2$ ), а электролит - водный раствор хлоридов аммония и цинка с загустителями (мука, крахмал). Аккумуляторы могут заряжаться путем пропускания тока от внешнего источника постоянного тока в обратном направлении. Химические реакции, протекающие в аккумуляторах, являются

обратимыми. Большинство аккумуляторов допускает проведение значительного количества циклов заряда-разряда.

Аккумулятор характеризуется следующими основными параметрами: электрохимической системой, напряжением, электрической емкостью, внутренним сопротивлением, током саморазряда и сроком службы. А его характеристики оцениваются по совокупности значений трех основных параметров: реальной удельной емкости, внутреннего сопротивления и тока саморазряда.

Существующие на сегодняшний день аккумуляторы можно разделить в зависимости от типа электрохимической системы на свинцово-кислотные, никель-кадмиевые, никель-металлогидридные, литий-ионные и литий-полимерные. Однако традиционные ХИТ на основе переходных металлов и их соединений (никель, кадмий, свинец и др.) обладают низкой удельной энергией и являются экологически небезопасными. Литий-ионные аккумуляторы имеют ряд преимуществ перед другими вторичными источниками тока: номинальное напряжение единичной литий-ионной ячейки составляет  $> 3,6$  В, что более чем в 3 раза больше, чем в NiCd и NiMH ячейках и в 1,5 раза больше, чем в свинцово-кислотных; удельная энергия более чем в 2 раза выше, чем у других; низкая скорость саморазрядки (1 – 5 % в месяц); диапазон рабочих температур от  $-20$  до  $+60^{\circ}\text{C}$ ; стабильность при циклировании (до 1000 циклов). Однако существует недостаток в стоимости ЛИА, которая ежегодно уменьшается за счет роста производственных мощностей и совершенствования технологий.

## **1.2. Литий - ионные аккумуляторы**

Литий - самый легкий из металлов. Он имеет превосходный электрохимический потенциал и обеспечивает наилучшую энергетическую плотность на единицу массы. Первые работы по литиевым аккумуляторам были осуществлены Г. Н. Льюисом в 1912 г. Однако только в 1990 г. появились первые коммерческие экземпляры литиевых источников тока.

Попытки разработать перезаряжаемые литиевые источники тока предпринимались еще в 80-е годы, но были неудачными из-за невозможности обеспечения приемлемого уровня безопасности при обращении с ними. В результате исследований, проведенных в 80-х годах, было установлено, что при циклировании литиевого электрода в жидких неводных электролитах происходит рост дендритов лития (древopodobные кристаллы), которые прошивают пористый материал сепаратора и обуславливают последующее короткое замыкание. При этом температура внутри аккумулятора может достигать температуры плавления лития. В результате бурного химического взаимодействия лития с электролитом происходит взрыв. Дендритообразование стало существенным препятствием на пути создания безопасного перезаряжаемого химического источника тока с литиевым отрицательным электродом.

Выпуск первых коммерческих ЛИА начался в 1990 году с объявления компаниями «SonyEnergytecInc» и «MoliEnergyLtd» [107] о выпуске элементов, основанных на системе «углерод /  $\text{LiCoO}_2$ » и «углерод /  $\text{LiNiO}_2$ ». Исследователи [128] показали осуществимость системы «углерод /  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ». В 1991 году сразу несколько других компаний (Sanyo, Matsubishita, Hitachi) продолжили разработку литий-ионной технологии.

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: анод (отрицательный электрод), где во время разрядки происходит электрохимическое окисление, катод (положительный электрод), где происходит электрохимическое восстановление; электролит, который обеспечивает перенос ионов с одного электрода на другой; сепаратор, который обеспечивает изоляцию между электродами. Схема работы электрохимической ячейки литий-ионного аккумулятора с графитовым анодом и катодом из кобальтата лития

представлена на рисунке 1.1. Во время заряда ячейки катионы лития из катода электрохимически переносятся к аноду, во время разряда - наоборот.

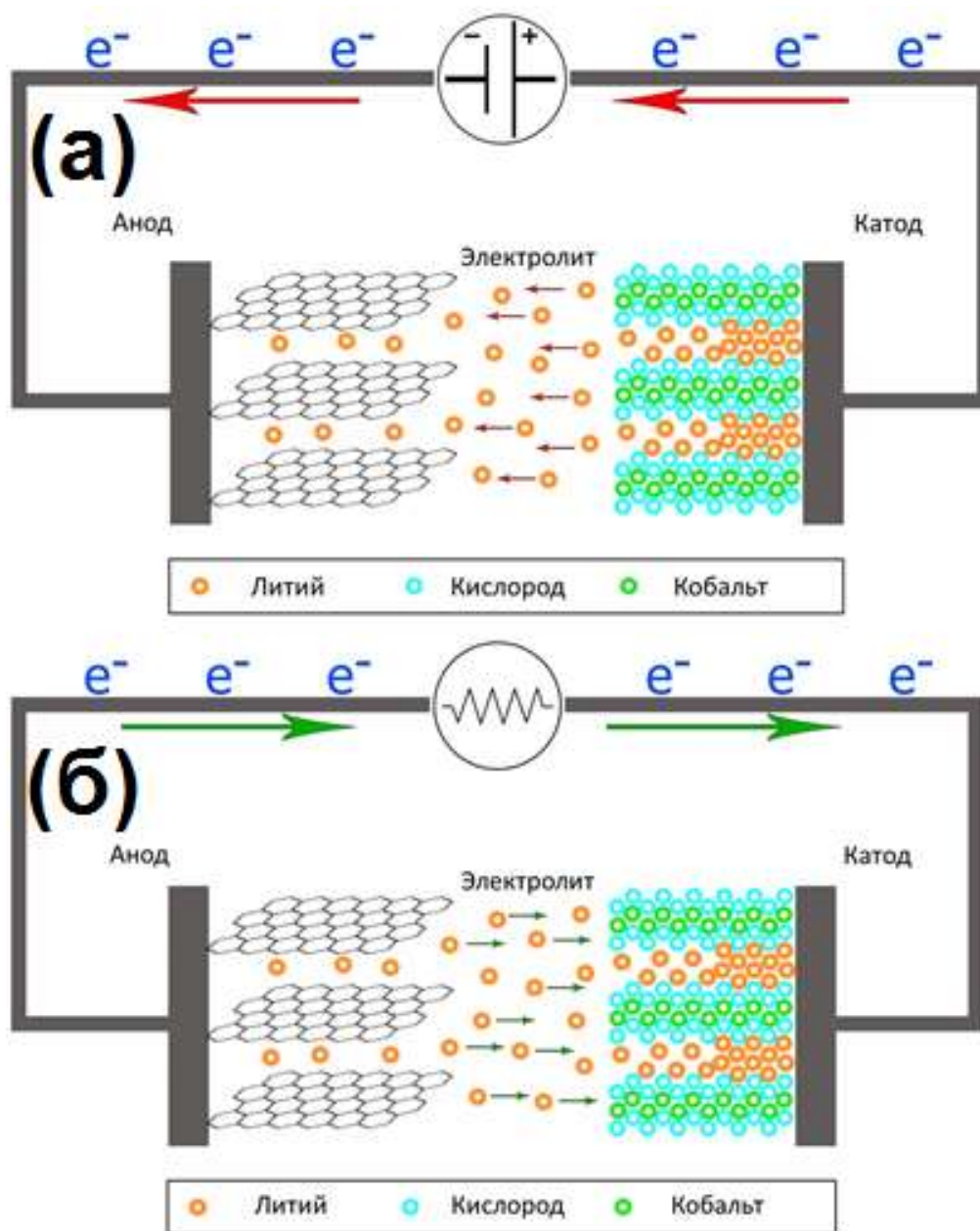
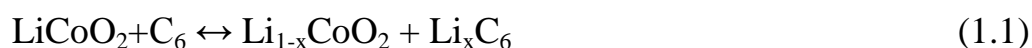


Рисунок 1.1. Схема процессов, протекающих в ЛИА а) заряд, б) разряд

При этом протекающий процесс можно описать следующим уравнением реакции:



При разряде протекают обратные процессы. Электролит, обладая только ионным типом проводимости, обеспечивает разделение переноса ионов и переноса электронов. При этом материалы электродов должны обладать как

ионной, так и электронной проводимостью. Многие активные материалы не являются хорошими электронными проводниками, поэтому для повышения их электронной проводимости к ним добавляют или наносят на них различные проводящие добавки или покрытия. Однако электрохимическая реакция происходит только в местах контакта материала и электролита. Поэтому электроды представляют собой сложные пористые композиты или материалы на основе дисперсных порошков с высокой удельной поверхностью и малыми диффузионными путями для ионов лития.

Анодные материалы. Исходя из того, что электрохимическая ячейка литий-ионного аккумулятора должна иметь высокое значение электродвижущей силы (ЭДС), восстановитель подбирают с более отрицательным значением электродного потенциала, а окислитель – наиболее положительным. С другой стороны, ЭДС гальванического элемента не должна превышать напряжение электрохимического разложения электролита. Немаловажное значение имеет и удельная емкость активного вещества электрода. Наилучшими материалами-восстановителями для изготовления отрицательного электрода (анода) являются щелочные металлы, а среди них – литий, обладающий самым отрицательным электродным потенциалом (- 3,045 В в водном растворе), самой высокой удельной энергией (11,8 Вт·ч/г) и высокой удельной емкостью (3,86 А·ч/г) [128]. Однако, из-за взаимодействия металлического лития с органическими растворителями, входящими в состав жидкого электролита, имели место значительные потери емкости, а также возникали некоторые проблемы безопасности, связанные с периодическим разложением и осаждением металлического лития при циклировании.

Углеродные материалы [108] оказались очень подходящей матрицей для интеркаляции/деинтеркаляции лития. Удельный объем многих углеродных графитированных материалов при внедрении достаточно большого

количества лития изменяется не более чем на 13 % [109]. При этом теоретическая емкость графита составляет 372 мА·ч/г.

На сегодняшний день исследовано большое количество материалов, применяемых в качестве анодных основы различных модификаций углерода, олова, кремния, германия, алюминия и их композитов [110,111,112,113], при этом достигается удельная емкость > 2000 мА·ч/г, однако, данные материалы быстро деструктурируют после незначительного количества электрических циклов (до 10 циклов), о чем свидетельствует увеличение объема (> 400 %) и резкое падение емкости.

Электролиты. Идеальный растворитель для литиевых ХИТ кроме совместимости с литием, химической и электрохимической устойчивости, должен сочетать высокую диэлектрическую проницаемость, для того чтобы растворенная в нем соль легко диссоциировала на ионы, и низкую вязкость, чтобы раствор электролита имел высокую электропроводность.

Особенностью органических растворителей является то, что простые соли лития, например галогениды, в них обычно нерастворимы, поэтому для изготовления электролита приходится использовать сложные соли лития, которые лучше растворяются и содержат большой анион для увеличения ионной подвижности. К таким солям относятся перхлорат лития  $\text{LiClO}_4$ , тетраалюминат  $\text{LiAlCl}_4$ , тетрафторборат  $\text{LiBF}_4$ , гексафторфосфат  $\text{LiPF}_6$ , гексафторарсенат  $\text{LiAsF}_6$  и некоторые другие соли.

Выбор электролита - лимитирующий фактор для литий-ионных аккумуляторов, так как максимальное рабочее напряжение ограничено потенциалом, при котором начинается разложение электролита. Используемые в настоящее время электролиты обычно разлагаются при высоких потенциалах (> 5 В отн.  $\text{Li/Li}^+$ ) с образованием нерастворимых продуктов ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и др.), которые блокируют поры электрода и служат причиной газовой выделению в электрохимической ячейке. Эти процессы

являются причиной падения емкости при циклировании и нарушают безопасное функционирование аккумуляторов.

### **1.3. Катодные материалы**

Кобальтат лития. В современных литий-ионных аккумуляторах самым широко распространенным катодным материалом является кобальтат лития. При заряде происходит удаление лития из решетки  $\text{LiCoO}_2$  (при этом электростатическое отталкивание слоев  $\text{CoO}_2$  возрастает) и внедрение его в углеродную матрицу по реакции (1.1). Здесь  $x$  находится в интервале составов  $0,5 < x < 1$  с обратимой емкостью 135 - 150 мА·ч/г.

Однако основными недостатками являются то, что материал не является абсолютно стабильным при электрическом циклировании  $> 4,3\text{В}$  и при экстракции уже около половины лития происходят необратимые изменения структуры (переход из гексагональной структуры в моноклинную), а также происходит частичное растворение кобальта в электролите при экстракции лития во время зарядки [22].

Довольно долго считалось, что обратимое циклирование до напряжения выше, чем 4,3 В, т.е. до полного удаления лития и образования оксида кобальта, невозможно, т.к. удаление лития должно привести к увеличению отталкивания между слоями  $\text{CoO}_2$  и к разрушению структуры. Но позже было доказано, что возможно полное удаление лития при заряде до 5,2 В [114,115]. В интервале  $x$  от  $\sim (1 - 0,9)$  до  $\sim (0,75 - 0,78)$  сосуществуют две гексагональные фазы, а при  $x$  от 0,8 до 0,22 - 0,25 снова присутствует одна гексагональная фаза. Переход структуры  $\text{LiCoO}_2$  в моноклинную наблюдается при  $0,44 \leq x \leq 0,49$ , что приводит к появлению двух плато при  $\sim 4,08 - 4,15$  В, т.к. далее происходит фазовый переход к гексагональной структуре. При напряжении 4,5 В ( $0,22 \leq x \leq 0,25$ ) наблюдается постепенный переход к моноклинной симметрии (что объясняется эффектом Яна-Теллера) и после ряда фазовых переходов процесс заканчивается при 5,2 В

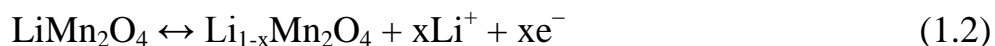


образованием гексагональной структуры  $O_1$ . При этом практически весь литий может быть вновь внедрен в структуру  $CoO_2$ .

В процессе циклирования наблюдается уменьшение емкости кобальтата лития. Одной из причин является пониженная электрохимическая активность структуры шпинели ( $Fd3m$ ), в которую переходит слоистая структура  $LiCoO_2$  при длительном циклировании в интервале от потенциалов 3,0 до 4,3 В. Другой причиной уменьшения емкости кобальтата лития является изменение поверхности частиц, что может привести к уменьшению объема катода и нарушению электрического контакта с частицами активного вещества.

Литий-марганцевая шпинель.  $LiMn_2O_4$  в качестве катодного материала для ЛИА привлекает значительное внимание исследователей. По сравнению с  $LiCoO_2$  шпинель обладает высоким средним потенциалом по отношению к литиевому электроду (4,0 В) и теоретической емкостью 148 мА·ч/г, а также дешевле, нетоксична [116]. К основным недостаткам можно отнести ухудшение свойств при повышенных температурах циклирования вследствие растворения марганца в электролите [117], а также низкое, по сравнению с теорией, значение удельной емкости и падение емкости при циклировании (до 10 % после 50 циклов) [118].

Электрохимическая интеркаляция / деинтеркаляция  $Li^+$  в интервале составов  $0 \leq x \leq 0,5$  и  $0,5 \leq x \leq 1,0$  происходит в два этапа, однако при этом шпинель  $LiMn_2O_4$  сохраняет кубическую структуру с параметром решетки, равной 8,248 Å. Протекающую в интервале потенциалов 3,0 – 4,5 В электрохимическую реакцию можно описать уравнением:



При  $x > 1$  начинается перемещение лития в октаэдрические позиции, что приводит к образованию фазы  $LiMnO_2$  и необратимому падению емкости [119]. Кубическая шпинельная фаза трансформируется в тетрагональную фазу с незначительным увеличением объема элементарной ячейки

( $a = 8,007 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,274 \text{ \AA}$ ), что соответствует потенциалу  $\sim 3,0 \text{ В}$  относительно  $\text{Li/Li}^+$ :



Решить проблему потери емкости при циклировании можно, вводя в подрешетку марганца избыточные ионы лития и получая замещенные шпинели состава  $\text{Li}[\text{Li}_a\text{Mn}_{2-a}]\text{O}_4$  [120]. Доля  $\text{Mn}^{3+}$  при этом падает, удельная емкость уменьшается, но средняя степень окисления марганца превышает 3,5, что препятствует возникновению эффекта Яна – Теллера и деградации структуры при заряде.

Никелат лития.  $\text{LiNiO}_2$  активно исследуется как весьма перспективный катодный материал для ЛИА [121,122]. У него высокая удельная емкость, высокое рабочее напряжение; а токсичность и стоимость существенно ниже, чем у кобальтата лития. Реализация высоких потенциальных возможностей  $\text{LiNiO}_2$  затруднена нестабильностью свойств из-за сложной дефектной структуры, связанной; прежде всего, с нестехиометрией по литию и с возможностью катионного разупорядочения. Уменьшение количества лития в соединении приводит к снижению удельной емкости образца. Нестехиометрия возникает вследствие нестабильности никеля в трехвалентном состоянии при высокой температуре. «Избыточные» ионы никеля в двухвалентном состоянии занимают позиции лития. Присутствие ионов никеля в позициях лития препятствуют свободному передвижению лития. Кроме того, по мере деинтеркалирования наблюдается дополнительное перемещение ионов никеля на места, в которых находился литий [123]. Никелат лития менее стабилен при перезаряде [124], а электростатическое отталкивание между ионами лития и избыточными ионами никеля приводит к ухудшению обратимости процесса заряда-разряда [125].

Кристаллическая структура  $\text{LiNiO}_2$  та же, что и у  $\text{LiCoO}_2$ , является производной от структуры типа  $\text{B}_1$  ( $\text{NaCl}$ ) и различается способом

упорядочения катионов лития и переходного металла в плоскостях (111)  $V_1$  гранецентрированной кубической подрешетки. В тех случаях, когда ионы лития и никеля отдельно заполняют чередующиеся металлические плоскости (111)  $V_1$  базисной кубической решетки, образуются слоистые структуры.

Для трехвалентного никеля проявляется эффект Яна-Теллера, из-за этого, не смотря на идентичность структур,  $LiNiO_2$  и  $LiCoO_2$  ведут себя совершенно по-разному. Структурное искажение (за счет эффекта Яна-Теллера и упорядочения вакансий ионов Li) влияет на способность никелата лития к обратимому интеркалированию-деинтеркалированию лития. В области  $0,75 < x < 1$  существует ромбоэдрическая фаза, в диапазоне значений  $0,4 < x < 0,75$  - моноклинная фаза [126,127]. В этой области  $LiNiO_2$  обнаруживает хорошие электрохимические характеристики (напряжение ~ от 3,6 В до 4,0 В). Увеличение напряжения до 4,2 В приводит к изменениям в структуре  $Li_xNiO_2$  с большим изменением объема и потере обратимости в процессе заряда-разряда [148,149].

Литий-ванадиевые бронзы.  $Li_{1+x}V_3O_8$  имеют моноклинную структуру, которая образована слоями сильно искаженных октаэдров  $VO_6$ , соединенных общими ребрами. Основными преимуществами таких материалов являются высокая емкость (до 350 мА·ч/г), высокая электронная проводимость (0,05 См/см) и низкая стоимость [128]. Структура  $Li_{1+x}V_3O_8$  устойчива в очень широком интервале концентраций лития (до  $x = 4$ ) [21]. Внедрение в структуру избытка лития приводит к восстановлению части пентавалентного ванадия до  $V^{+4}$ , при этом формулу данной фазы можно выразить в виде  $Li_{1+x}V_x^{+4}V_{3-x}^{+5}O_8$ . Наличие в данной структуре атомов ванадия в двух разных степенях окисления способствует росту электрохимических показателей. Однако, данные материалы обладают низким рабочим потенциалом (менее 3 В относительно  $Li/Li^+$ ).

Сложные оксиды состава  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,8$ ;  $0,2 \leq y \leq 0,6$ ).

Соединения состава  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$  имеют структуру кобальтата лития, в котором кобальт частично замещен на электрохимически активный никель (потенциал  $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$  равен 3,7 В) и марганец, который придает структуре стабильность при циклировании [25]. Во многих работах [45-47] экспериментально было установлено, что никель, кобальт и марганец находятся в степенях окисления +2, +3 и +4, соответственно.

Основными преимуществами таких материалов является высокие рабочий потенциал (3,7 В относительно  $\text{Li}/\text{Li}^+$ .) и разрядная емкость (более 200  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ ). Главным недостатком соединений такого состава является катионное разупорядочение ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Li}^+$ , возникающее вследствие близости их ионных радиусов ( $R(\text{Ni}^{2+})=0,69 \text{ \AA}$  и  $R(\text{Li}^+) = 0,74 \text{ \AA}$ ). Ионы никеля замещают литий в его позициях, что затрудняет интеркаляцию лития при циклировании.

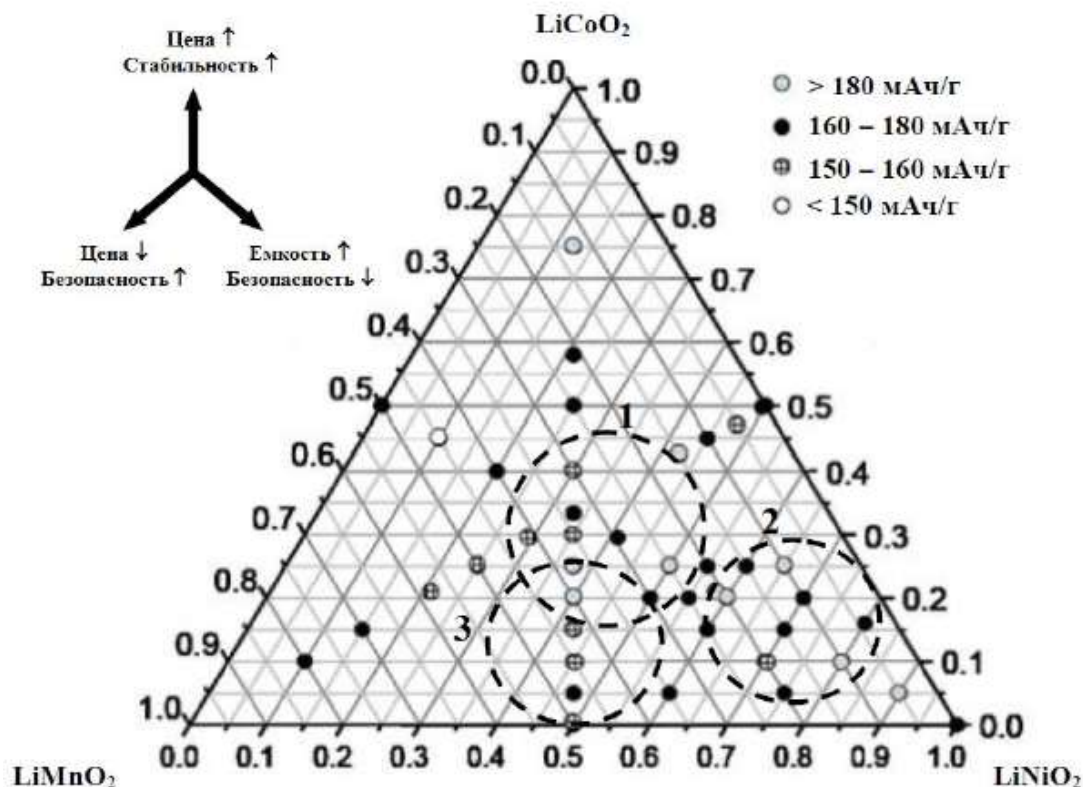


Рисунок 1.2. Электрохимические емкости катодных материалов  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$

На рисунке 1.2 представлены электрохимические емкости  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$  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 с данными составами характеризуются малыми значениями катионного разупорядочения в районе 2 - 4 % [27, 129, 130, 131, 132, 133, 134], что делает их электрохимически стабильными при длительном циклировании даже при относительно высоких токах разряда (до 3С). Однако значения емкости при этом не намного превышают 160 мА·ч/г при токе 0,1С [24, 135, 136].

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 мА·ч/г (0,1С) из-за высокого содержания электрохимически активного никеля, который вносит основной вклад в емкость данного материала. Но, в то же время, наблюдается увеличение количеств ионов никеля в позициях лития до 7 - 10 % и наоборот [153], что препятствует обратимой деинтеркаляции лития.

Ионы лития, находящиеся в позициях переходных металлов и при первом заряде деинтеркалируемые из структуры при разряде не могут занять исходные позиции, что в свою очередь ведет к разрушению структуры и снижению электрохимических показателей. Кроме этого, повышенное содержание никеля делает ячейку небезопасной из-за возможности окисления и возгорания жидких органических электролитов. Роль кобальта в соединениях такого типа заключается в повышении стабильности структуры, в частности уменьшении катионного разупорядочения и сохранении электрохимических показателей катодного материала.

3. «Низкоценовая область» со средним содержанием никеля, марганца и низким содержанием кобальта ( $\text{LiNi}_{0,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ ,

$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ ). Другой подход обеспечивает решение проблемы катионного упорядочения и стабильности структуры при сохранении высокой емкости. Четырехвалентный марганец, будучи электрохимически неактивным, стабилизирует структуру при окислении никеля при заряде. Материалы такого состава имеют отличное сочетание катионного разупорядочения, которое ниже чем у материалов 2 группы, в районе 4 - 8 % [137,153] и емкости, более 180 мА·ч/г (0,1С) [152], что выше, чем в случае 1 группы.

#### **1.4. Модификация поверхности сложных оксидов**

Хотя сложные оксиды состава  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0,8$ ;  $0,2 \leq y \leq 0,6$ ) имеют хорошие электрохимические показатели, их электронная проводимость остаётся довольно низкой. Поэтому целесообразно искать пути увеличения данного параметра специальными добавками, при этом не ухудшать основные электрохимические показатели [24].

Одним из способов повышения электронной проводимости материалов является нанесение на частицы катодного материала различных проводящих покрытий, которые улучшают контакт между отдельными частицами, а также токосъемником. Кроме этого, они могут являться защитным для частиц слоем, уменьшая воздействие электролита на них.

Самой распространенной добавкой, обеспечивающей высокую электронную проводимость, является углерод, а именно, графит, алмаз, аморфный углерод, белый углерод (чаоит) и т.д. Основной добавкой, как известно, является сажа и представляет собой агломерированные частицы с диаметром порядка 5-30 нм, состоящих из кристаллических и аморфных областей. В общем случае, покрытие на основе аморфного углерода может состоять из  $sp^3$ -,  $sp^2$ - и даже  $sp^1$ - фаз в любом их соотношении и содержать до 60% водорода.

Существует большое количество фаз углерода, содержащих  $sp^2$ -связи, различающиеся степенью упорядочения от микрокристаллического графита (наноуглерода) до аморфного углерода [138]. Графитоподобные области, как

правило, состоят из 3-4 турбостратных графеновых слоев, со средним латеральным размером графенового слоя до 3 нм и межплоскостными расстояниями около 3,5 Å, и могут рассматриваться как набор сильно неупорядоченных графитовых слоев [139].

Ввиду того, что покрытие должно быть равномерным и связывать все частицы в единую проводящую сетку, наиболее распространенными являются химические методы нанесения углерода. В качестве источников аморфного углерода могут выступать различные органические вещества. Так, в [140] для покрытия  $\text{LiCoO}_2$  углеродным слоем использовали сахарозу. В агатовой ступке перетирали фазу кобальтита лития и сахарозу (5 % по массе), после чего смесь отжигали при температуре 600°C в течение получаса. Полученный образец обладал 10 нм углеродным покрытием и обладал емкостью, равной 120 мА·ч/г при токе 1С, тогда как емкость чистой фазы при данном токе составляет менее 40 мА·ч/г. В [141] в качестве источника углерода использовался крахмал, при токе 0,06 С емкость допированной фазы оказалась на 20 мА·ч/г больше, чем у чистой фазы. В качестве источника углерода могут выступать и другие органические вещества, в частности в [142] использовалась смола.

В качестве проводящего покрытия также могут выступать различные органические полимеры, такие как полианилин и полипиррол. Так в [143], готовую фазу материала  $\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,7}]\text{O}_2$  помещают в раствор полианилина на 30 мин при постоянном перемешивании, после чего фильтруют и выдерживают при 70°C 1 день. Электронные микрофотографии показывают, что полианилин покрывает частицы катодного материала в виде дисков диаметром 100 - 150 нм и толщиной 20 - 25 нм. Электрохимическая емкость на 50 цикле при плотности тока 12 мА/г полученного материала с нанесенным на него полианилином оказывается почти на 50 мА·ч/г, чем у чистого  $\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,7}]\text{O}_2$  и равняется 110 мА·ч/г. Ву [144] и др. на  $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,54}\text{Co}_{0,13}\text{O}_2$  наносили полипиррол, и частицы, покрытые 10 нм слоем

полипиррола, показывали большую на 10 – 15 мА·ч/г емкость чем чистый  $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,54}\text{Co}_{0,13}\text{O}_2$ .

Анализ литературных данных показал наличие большого количества публикаций по модификации катодных материалов графеном. В работе [145] представлены результаты, демонстрирующие возможность создания высокоэлектропроводного наноразмерного композиционного материала  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{Г}$  твердофазным методом синтеза.

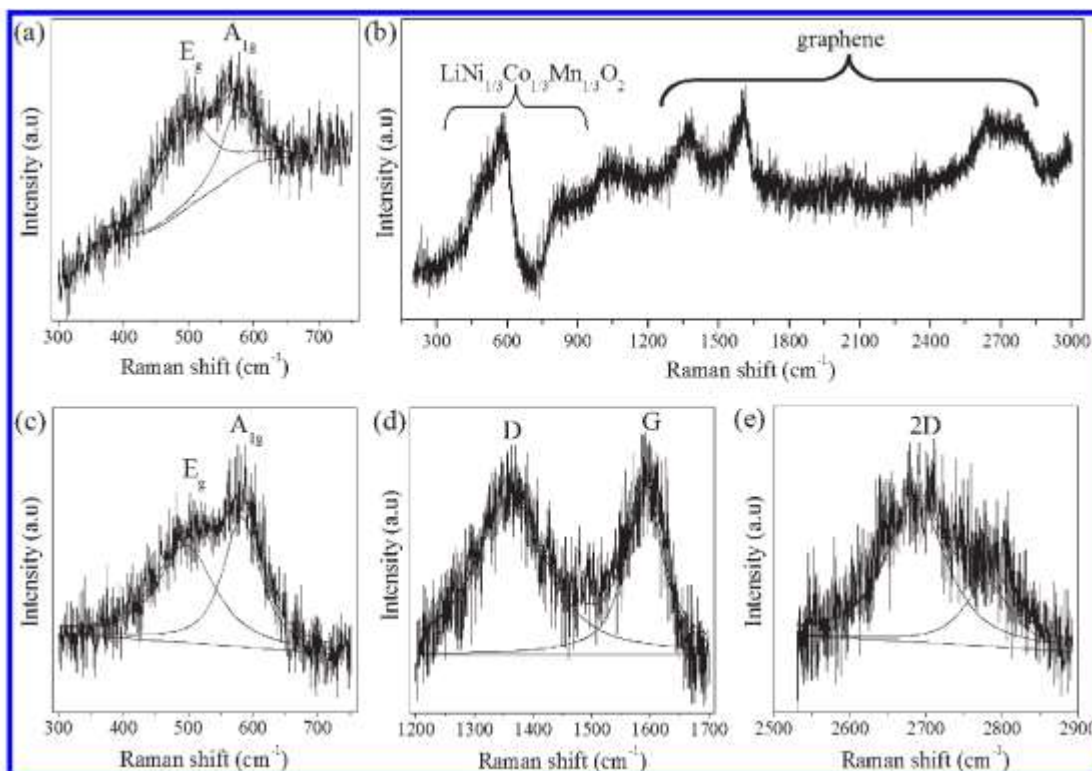


Рисунок 1.3. КР-спектры  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  и  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{Г}$ :

a)  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , b)  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{Г}$ , c-e) спектры  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{Г}$  в различных диапазонах

Авторами работы были установлены рефлексии на рамановских спектрах, относившиеся к D ( $\sim 1352 \text{ см}^{-1}$ ) и G ( $\sim 1590 \text{ см}^{-1}$ ) линиям, а также 2D ( $2695 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ ), которые подтверждали наличие 2-5 слойных графенов на поверхности сложных оксидов.



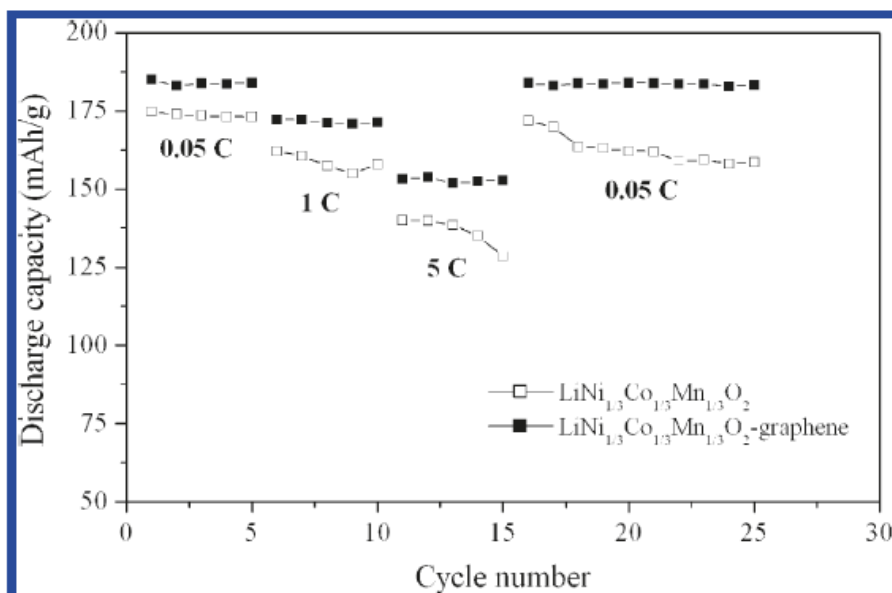


Рисунок 1.4. Разрядные кривые  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  и  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{Г}$  при разной плотности тока в диапазоне напряжений 2,5 – 4,4 В

Электрохимические испытания полученных материалов проводились в двухэлектродной ячейке, где в качестве анода применялся металлический литий, циклирование производилось в интервале напряжений от 2,5 до 4,4 В при нагрузке  $C/20$ . После 30 циклов заряда/разряда емкость материала сохранилась на уровне 99,1% от первоначальной и составила 186,3 мА·ч/г, кроме того данный материал из-за наличия графеновой оболочки обладал высокой электропроводностью, что позволяло выдерживать нагрузочные токи до 5С (рис. 1.4).

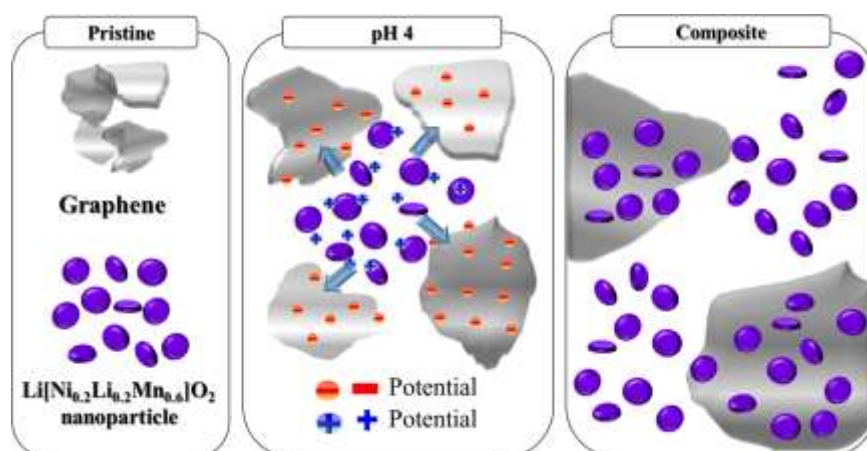


Рисунок 1.5. Схема получения композита  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2/\text{графен}$

Для получения композита  $\text{Li}[\text{Ni}_{0,2}\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}]\text{O}_2$ /графен в работе [146], авторы применили электростатическое взаимодействие положительно заряженных наночастиц  $\text{Li}[\text{Ni}_{0,2}\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}]\text{O}_2$  и отрицательно заряженных чешуек графена, концентрация которых варьировалась от 0,5 до 5 мас. % (рис.1.5).

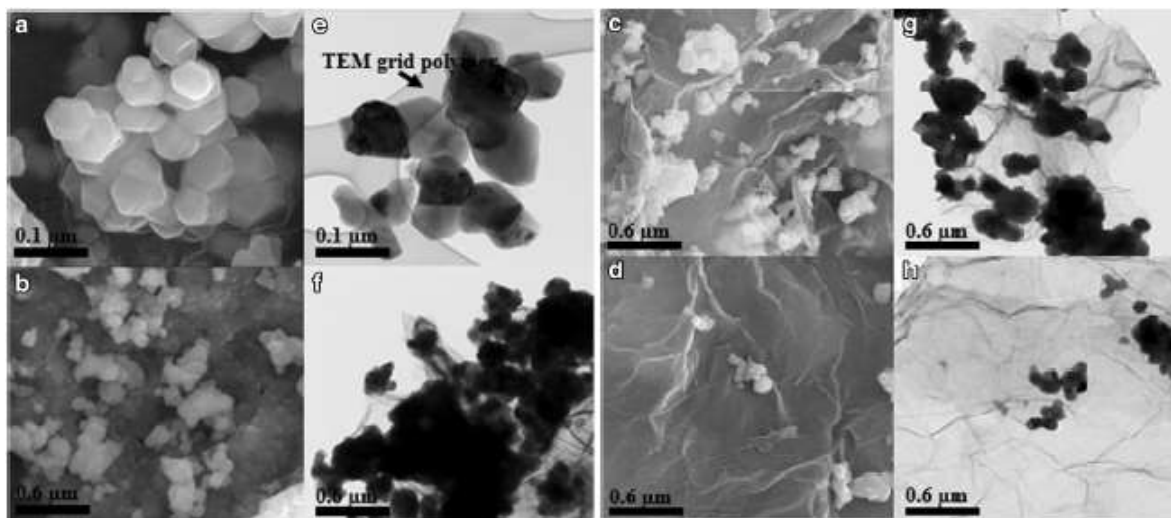


Рисунок 1.6. СЭМ и ПЭМ микрофотографии: a-e)  $\text{Li}[\text{Ni}_{0,2}\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}]\text{O}_2$ , b-f)  $\text{Li}[\text{Ni}_{0,2}\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}]\text{O}_2/\Gamma$  (0,5 мас.%), c-g)  $\text{Li}[\text{Ni}_{0,2}\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}]\text{O}_2/\Gamma$  (2 мас.%), d-h)  $\text{Li}[\text{Ni}_{0,2}\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}]\text{O}_2/\Gamma$  (5 мас.%)

Авторы показали, что первичные кристаллиты  $\text{Li}[\text{Ni}_{0,2}\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}]\text{O}_2$  обладали высокой адгезией к чешуйкам графена, при этом с увеличением содержания графена в составе композита, резко возростала электропроводимость. Однако в образце  $\text{Li}[\text{Ni}_{0,2}\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}]\text{O}_2/\Gamma$  (5 мас.%) площадь поверхности графена намного превосходила наночастиц сложных оксидов (рис. 1.6).

Электрохимические испытания полученных материалов проводились в двухэлектродной ячейке, где в качестве анода применялся металлический литий, циклирование производилось в интервале напряжений от 2,0 до 4,8 В при нагрузках от C/5 до 5C. Разрядная емкость составила 229, 260, 287 и 276 мА·ч/г при C/5 и 101, 123, 151 и 145 мА·ч/г при 5C для  $\text{Li}[\text{Ni}_{0,2}\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}]\text{O}_2$  и  $\text{Li}[\text{Ni}_{0,2}\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}]\text{O}_2/\Gamma$  (0,5 – 5 мас.%) соответственно.

В качестве проводящих добавок широко распространены и многие неорганические вещества. Так, в работе [147] материал состава  $\text{Li}[\text{Li}_{0,17}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,58}]\text{O}_2$  был покрыт  $\text{LiMnPO}_4$ . Наличие 5 нм слоя  $\text{LiMnPO}_4$  приближает емкость  $\text{Li}[\text{Li}_{0,17}\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,58}]\text{O}_2$  к практически теоретическому значению 270 мА·ч/г при плотности тока 30 мА/г.

Также в качестве поверхностных покрытий используются  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Ag}$ , а также углерод [148]. Кроме того, имеют место покрытия из другого катодного материала, например,  $\text{LiFePO}_4$ , покрытые слоем  $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  [149]. Покрытия меняют кинетику процессов заряда/разряда на границе раздела материал – электролит за счет замедления экзотермического процесса между ними. В результате повышается стабильность характеристик при циклировании, а также увеличивается безопасность при использовании литий-ионных аккумуляторов.

Многие научно-исследовательские работы подтверждают, что углеродное покрытие может повысить электронную проводимость [150]. Авторы [151] успешно синтезировали покрытый углеродом  $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$  и доказали эффективность углеродного покрытия для повышения разрядной емкости при высоких плотностях тока. Для получения углеродного слоя на поверхности частиц катодного материала применяют лимонную или винную кислоты, растворенные в этаноле. В раствор добавляют полученный катодный материал и перемешивают его в течение 2 часов в вакууме, для того, чтобы раствор проник в поры порошка. После этого смесь высушивают и отжигают при 600°C [152].

Улучшение основных физико-химических свойств сложных оксидов состава  $\text{LiCoO}_2$  можно добиться путем модификации его поверхности специально подобранными оксидами металлов. Для покрытия частиц  $\text{LiCoO}_2$  тонкой пленкой оксидного материала разные авторы использовали  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  [153]. Предполагается, что в результате на поверхности частиц кобальтата лития образуется защитный слой твердого

раствора, что и приводит к улучшению характеристик. Для формирования защитного слоя на поверхности  $\text{LiCoO}_2$  предложено несколько способов.

Раствор  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$  или  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  в дистиллированной воде добавляли к смеси  $\text{LiCoO}_2$  и  $\text{LiOH}$  в дистиллированной воде при  $50^\circ\text{C}$ . В результате частицы кобальтата лития покрывались  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  или  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , соответственно. Затем проводили дегидратацию продуктов при температуре от  $300$  до  $600^\circ\text{C}$  в течение 2 - 6 ч на воздухе; режим термической обработки зависил от природы гидроксида. В результате получались частицы  $\text{LiCoO}_2$ , покрытые слоем оксида металла. Содержание оксида металла на поверхности, полученное в результате элементного анализа, составляло 0,5-1,5 мол. %. В случае  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , термическую обработку проводили при  $300^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Полученное покрытие было однородным, равномерным и не содержало гранул оксида алюминия. Толщина слоя, по данным HRTEM, составляла около 4 нм. Слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имел аморфную структуру; каких-либо изменений структуры  $\text{LiCoO}_2$  в результате обработки поверхности не произошло [154].

Как видно из приведенных выше примеров, оптимальными защитными свойствами обладала двухслойная поверхностная пленка, состоявшая из слоя твердых растворов, образованного в результате химического взаимодействия  $\text{LiCoO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При этом общая толщина защитного слоя не должна превышать 50 нм. В противном случае на поверхности будут образовываться агломераты  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и слой будет терять свою однородность. Кроме того, критическими являются условия сушки и термообработки модифицированного кобальтата лития. Стадия сушки должна осуществляться таким образом, чтобы обеспечить хорошую адгезию прекурсора к поверхности гранул кобальтата лития. На стадии отжига необходимо специально подбирать время и температуру термообработки для того, чтобы химическое взаимодействие  $\text{LiCoO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с образованием твердых растворов успело произойти только в тонком приповерхностном

слое ( $\leq 50\text{nm}$ ) и не успело распространиться на объем гранул. Успешное формирование защитного слоя с получением морфологии частиц типа ядро – оболочка позволяет значительно повысить обратимую емкость (до  $x = 0,7$ , т.е. до  $200 \text{ A}\cdot\text{ч}/\text{кг}$  для  $\text{LiCoO}_2$ ). Тем не менее, увеличить интервал безопасного циклирования до желаемого  $x = 1$  все же нельзя.

Нанесение защитного слоя в настоящее время широко используется для всех сложнооксидных катодных материалов, а не только для кобальтата лития, и обычно дает хорошие результаты. Так, для защиты поверхности шпинели  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  предложено использовать нанесение  $\text{TiO}_2$  с помощью золь-гель метода и последующей высокотемпературной обработки. В результате на поверхности гранул формируется слой твердого раствора  $\text{LiTi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ , что способствует повышению химической устойчивости и улучшению электронного контакта между частицами и, в конечном счете, повышает циклируемость [155]. Значительное улучшение электрохимического поведения дает и нанесение на поверхность  $\text{SnO}_2$ ; при этом модифицирующая добавка частично входит в состав шпинели в приповерхностном слое, а частично сохраняется на поверхности в виде самостоятельной фазы  $\text{SnO}_2$  [156].

## **Глава 2. Экспериментальная часть**

### **2.1. Электрохимические исследования**

#### **2.1.1. Катод**

Положительный электрод был выполнен следующим образом: гомогенизированную смесь, полученную в вибрмельнице (80-92 мас.% катодного материала, 0 - 10 мас. % ацетиленовой сажи (Timcall), 2-10 мас. % поливинилидендифторида (PVdF), растворённого в N-метилпиrolлидоне), намазанным методом наносили на алюминиевую или никелевую фольгу и сушили при  $120^\circ\text{C}$  в течение 12 часов в вакуумном сушильном шкафу (1 атм.). Далее электроды прокатывались на вальцах до достижения толщины 80

мкм (с учетом толщины токоотвода). Масса активного материала на фольге составляла 5 - 10 мг на 1 см<sup>2</sup>.

### **2.1.2. Анод и электрод сравнения**

Слитки металлического лития марки ЛЭ-1 ГОСТ 8774-75, с содержанием суммы примесей щелочных металлов около 0,3 %, очищали от слоя масла промыванием в гексане. Затем слитки помещали в сухой бокс (PureLab HE Glovebox), где содержание воды и кислорода не превышало 0,01 ppm, с постоянной продувкой высокочистым аргоном и разрезали на пластинки толщиной 2 - 3 мм. Методом прокатки через вальцы получали литиевую фольгу толщиной в районе 60 - 90 мкм. Основным требованием служило отсутствие взаимодействия с атмосферой воздуха, повлекшей образование на поверхности литиевой фольги следов моногидрата или оксида лития. Затем литиевую фольгу наносили на титановую подложку.

В качестве электрода сравнения также использовали металлический литий, погруженный в раствор литиевой соли в апротонном диполярном растворителе (этиленкарбонат/ диметилкарбонат), контактирующий с электродным блоком (катод и анод) в нише, заполненной электролитом.

### **2.1.3. Описание электрохимической ячейки**

Исследование электрохимических характеристик электродов проводилось в трехэлектродной ячейке из полипропилена. Катод, анод и электрод сравнения покрытые слоем сепаратора (25 мкм) помещали в специальную нишу модельной ячейки и поджимали сбоку электродный блок пружиной; рабочая поверхность электродов составляла 4 см<sup>2</sup>. Активная масса электродов составляла 20 - 40 мг, а их толщина – около 50 - 90 мкм. В качестве электролита использовали 1М раствор LiPF<sub>6</sub> в этиленкарбонате / пропиленкарбонате / диметилкарбонате (1:1:1).

Предварительно ячейку промывали раствором ацетона, после чего для удаления остатка влаги проводили ее термообработку в сушильном шкафу при температуре 60°C. Непосредственно перед сборкой ячейку выдерживали

в боксе в атмосфере осушенного аргона в течение 2 часов. Герметичность собранной ячейки обеспечивали набором резиновых прокладок.

#### **2.1.4. Определение эксплуатационных емкостей рабочего электрода**

Определение эксплуатационных характеристик электрода (цикловольтамперометрия, заряд-разрядные характеристики) проводили с помощью тефлоновых электрохимических ячеек по трехэлектродной схеме.

Зарядно-разрядные кривые в гальваностатическом и/или потенциостатическом режимах регистрировали с помощью многоканальной компьютеризированной установки для циклирования, изготовленной в ОАО «Бустер» (г. Санкт-Петербург). Макеты циклировали в интервале потенциалов положительных электродов 3,0– 4,8 В при температуре 25°C. Плотность тока при циклировании составляла 50 – 1000 мА на 1 грамм активного материала.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали с помощью потенциостата Biologic VMP-3. Скорость развертки потенциала составляла 50 - 1000 мкВ/с.

## Глава 3. Основные результаты и их обсуждения

### 3.1. Композиционный состав положительного электрода (анода)

Как известно, положительный электрод представляет собой пасту, состоящую из высокопроводящей сажи, связующего и анодного материала, нанесенную на алюминиевую фольгу (токоотвод) с последующей сушкой (рис. 3.1). Соотношение этих компонентов, давление, приложенное при формировании электродов, температура сушки и скорость нагрева будут влиять на его внутреннее сопротивление, что является важным фактором при сборке и эксплуатации ЛИА.

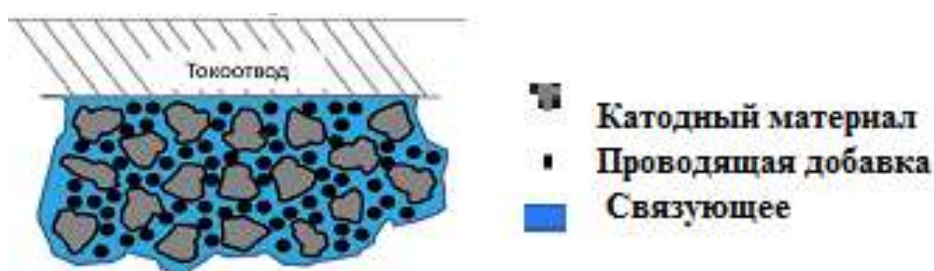


Рисунок 3.1. Схема положительного электрода

В данном разделе представлены результаты исследования сопротивления анодов с различным композиционным составом по трех электродной схеме (рис.3.2). Состав: анодный материал (LNMC800), сажа и связующее в соотношении 85, 5, 10 мас. %, являлся наиболее предпочтительным, так как электроды на их основе обладали наименьшим сопротивлением ( $0,16 \text{ Ом/см}^2$ ).

В таблице 3.1 представлены результаты исследования сопротивления различных анодов с площадью  $4 \text{ см}^2$ . Было установлено, что увеличение количества сажи при постоянном содержании связующего (10 мас. %) в образцах приводило к уменьшению сопротивления, при этом электроды становились менее стабильными к механическим воздействиям. А увеличение количества связующего при постоянном содержании сажи (5 мас. %) в образцах практически не повлияло на внутреннее сопротивление



электродов. При этом образцы, содержавшие 89 – 91 мас. % активного материала и 4 - 5 мас. % сажи и связующего, обладали большим сопротивлением ( $0,28-0,33 \text{ Ом/см}^2$ ) относительно образца №5. Однако массовое содержание активного материала в них выше, что более выгодно с энергетической точки зрения.

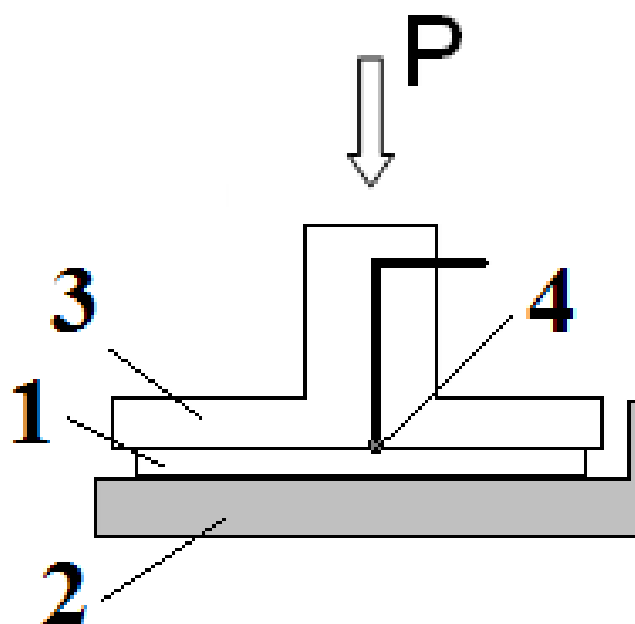


Рисунок 3.2. Схематическое изображение ячеек для исследования электропроводности электродов (не содержащих электролит): 1 – положительный электрод; 2 – электрод-подложка; 3 – прижимное устройство (фторопласт); 4 – микроэлектрод

В модельных ячейках по трехэлектродной схеме против металлического лития в качестве анода и электрода сравнения были исследованы катоды, образцы №5, №9, №13, №14, электролитом служил 1М раствор  $\text{LiPF}_6$  в этиленкарбонате / пропиленкарбонате / диметилкарбонате (1:1:1). Заряд ячейки проводился в комбинированном режиме, сначала в гальваностатическом режиме по целевого напряжения, далее в потенциостатическом режиме до 10 % от емкости ячейки, в интервале напряжений 3,0 – 4,8В при нагрузке  $0,1C_n$ , разряд –  $0,2C_n$  (рис. 3.3).

Таблица 3.1.

## Результаты внутреннего сопротивления катода

Номер образца	Катодный материал, мас. %	Сажа, мас. %	Связующее, мас. %	Сопротивление, Ом/см <sup>2</sup>
1	90	-	10	124,3
2	87,5	2,5	10	2,37
3	87	3	10	0,86
4	86	4	10	0,75
5	85	5	10	0,16
6	82,5	7,5	10	0,32
7	80	10	10	0,36
8	93	5	2	0,88
9	91	5	4	0,31
10	89	5	6	0,35
11	87	5	8	0,39
12	92	3	5	1,03
13	91	4	5	0,33
14	90	5	5	0,28

Было установлено, что образец №5 с составом 85, 5, 10 мас. % катодный материал, сажа и связующее соответственно, обладал наибольшей разрядной емкостью - 190,8 мА·ч/г. Более того, было замечено, что с ростом внутреннего сопротивления в образцах возрастала поляризация электродов, приводящая к более низким значениям емкости и ее потери при циклировании.

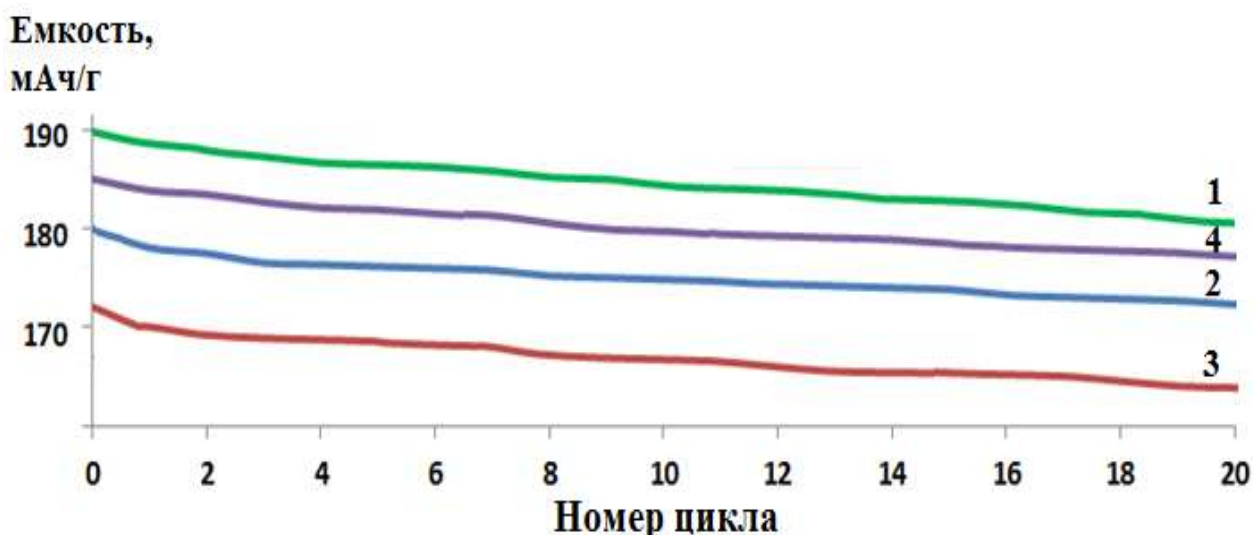


Рисунок 3.3. Разрядные кривые 1) образец №5, 2) образец №9, 3) образец №13, 4) образец №14

### **3.2. Исследование электрохимических свойств core/shell наночастиц сложных оксидов, покрытых углеродной оболочкой**

Как упоминалось ранее, в структуре LNMC октаэдры  $MeO_6$  ( $Me = Ni, Mn, Co$ ) связаны попарно ребрами и образуют отрицательно заряженные слои  $MeO_2$ , которые стабилизированы и экранированы слоями октаэдрически координированных ионов лития. При этом ионы лития могут свободно перемещаться в плоскости слоя, обратимо интеркалироваться и деинтеркалироваться в данную структуру в значительных количествах с одновременным изменением формальной степени окисления переходных металлов.

Из литературы известно, что размер частиц определяет сопротивление твердофазной диффузии и перенос заряда положительного электрода литий-ионного аккумулятора. Таким образом, для создания аккумулятора, способного работать при высоких токах, необходимо уменьшить размеры кристаллитов активного материала [157]. Однако наноразмерность кристаллитов КМ приводит к более активному взаимодействию с электролитом, и, в конечном счете, к серьезным проблемам, связанным с

безопасностью, особенно при высокой температуре, по сравнению с материалами, размер частиц которых находится на микроуровне. Покрывая частицы стабилизирующим поверхностным слоем, предотвращаются изменения фазового состава и кристаллографических параметров, с другой стороны, может также привести к уменьшению скорости диффузии ионов лития, аннулируя, таким образом, преимущества использования частиц малого размера [158]. В случае интеркаляции / деинтеркаляции ионов лития в / из структуры КМ, покрытых тонким слоем углерода, в оболочку будут диффундировать ионы лития, тем самым будет служить промежуточным резервуаром для хранения ионов лития и легко демпфировать неизбежное «разбухание» ядра КМ [159].

Данные покрытия меняют кинетику процессов на границе раздела электродный материал/электролит, повышают устойчивость электрода при высоких положительных потенциалах, что позволяет улучшить стабильность характеристик при циклировании, повысить плотность тока заряда / разряда, а также увеличить безопасность всего литиевого аккумулятора [140,160,161].

Из литературных данных [1,19], сложный оксид состава  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  обладает высоким рабочим напряжением 4,8 В относительно  $E(\text{Li}/\text{Li}^+)$  и удельной ёмкостью около 140 мА·ч/г. Ионы  $\text{Ni}^{2+}$  в данной структуре являются электрохимически активными (переход  $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{4+}$ ), в то время как марганец сохраняет степень окисления +4 и обеспечивает стабильность структуры в широком интервале содержания лития.

Важно отметить, что сложный оксид состава  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{O}_2$  с избыточным мольным содержанием лития ( $a > 1$ ), также в своем составе содержит марганец со степенью окисления +4 в электрохимически неактивном  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , при этом данная структура необратимо «активируется» при напряжениях выше 4,5 В [88]. Фаза  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  обладает двойственными свойствами: 1) при заряде  $> 4,4$  В происходит необратимый прирост зарядной емкости (более 40%), при этом данный процесс связан с удалением анионов

$O^{2-}$  и катионов  $Li^+$  из кристаллической структуры  $Li_2MnO_3$  с целью сохранения электронейтральности в структуре, причем удаление кислорода, по-видимому является термодинамически более выгодным по сравнению с окислением Mn выше 4+; 2) если циклирование ограничивается напряжением ниже 4,4 В, то  $Li_2MnO_3$  работает как каркас и резервуар для лития, препятствуя ухудшению емкостных характеристик при электрическом циклировании [89,90].

Допированный марганцем кобальтат лития обладает удельной емкостью более 130 мА·ч/г, при этом кобальтат лития быстро деградирует при электрохимическом заряде выше 4,2 В из-за химической и структурной нестабильности [51].

Учитывая вышеуказанные результаты в части 1 и анализ литературы, образцы, MN600 и LNMC600, тестировали в модельных литий-ионных ячейках в диапазоне напряжений 3,0 – 4,8 В при плотностях тока C/20 – заряд, C/10 – разряд, а MC600 в диапазоне напряжений 3,0 – 4,2 В при таких же нагрузках (рис.3.4). LNMC600 обладал наибольшей разрядной емкостью – 161,2 мА·ч/г, при этом потеря емкости после 30 циклов составила 8,6%. MN600 и MC600 обладали примерно одинаковыми разрядными характеристиками (136,4 и 138,7 мА·ч/г), при этом потеря емкости после 30 циклов составила 11,8 и 8 % соответственно. Наименьшая просадка емкости MC600 связана с более щадящими режимами тестирования модельных ячеек (до 4,2 В), при увеличении рабочего напряжения выше 4,4 В электролит, а особенно его растворители, начинал деградировать, что приводило к резкому увеличению лимитирующих стадий и ухудшению основных электрохимических параметров.

Образец LNMC600 обладал наибольшей разрядной емкостью (161,2 мА·ч/г) при C/20 в диапазоне напряжений 3,0 - 4,8 В. Однако разрядная емкость полученных материалов недостаточно высокая и, опираясь на литературные данные, было предложено изменить ряд параметров синтеза на

примере NMC, как менее изученного материала, и установить их влияние на основные электрохимические свойства.

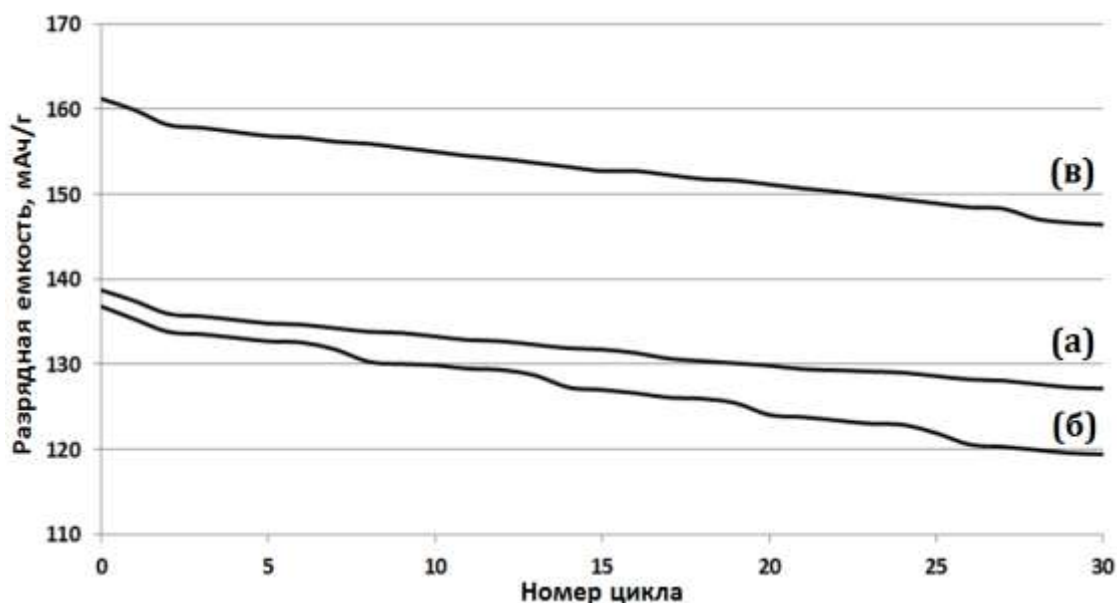


Рисунок 3.4. Результаты электрохимического исследования а) MS600, б) MN600, в) LNMC600

### **3.3. Исследование влияния условий синтеза и дополнительного поверхностного слоя на основные электрохимические свойства сложного оксида $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$**

Для исследования основных электрохимических свойств LNMC при различных условиях синтеза, были получены сложные оксиды: а) в «стандартных» условиях, в токе (0,5 л/ч) аргона до целевой температуры, далее в атмосфере воздуха в диапазоне температур 600 - 900°C; б) в атмосфере воздуха в диапазоне температур 600 - 900°C.

В случае использования «стандартных» условий, на всех дифрактограммах (часть 1, рис. 3.14) присутствовали рефлексы характерные слоистой структуре R-3m и фазе  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Более того, LNMC, полученные при различных температурах от 600 до 900°C, обладали высокой степенью катионного упорядочения ионов лития и переходных металлов в кристаллической решетке. При этом размер кристаллитов увеличивался с 90 до 230 нм для LNMC600 и LNMC800 соответственно.

Из результатов рентгенофазового анализа образцов, полученных после постадийной термообработки прекурсоров с итоговой высокотемпературной выдержкой при 600 - 900 °С в атмосфере воздуха, было установлено, что у всех образцов LNMC рефлексы также характерны слоистой кристаллической структуре с пр. гр. R-3m, при этом присутствовал пик в районе 22-23° 2θ, соответствовавший фазе Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> (часть 1, рис.3.16). Образцы LNMC700-B, LNMC800-B обладали наименьшей степенью катионного разупорядочения. Также было установлено, что размер первичных кристаллитов увеличивался с 120 до 460 нм для LNMC600-B и LNMC900-B соответственно.

Электронное состояние ионов в LNMC800 соответствовало Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Mn<sup>4+</sup> (часть 1, рис. 3.22). В окислительно-восстановительном процессе при циклировании Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>Co<sub>1-y-z</sub>O<sub>2-δ</sub> (0,2 ≤ y ≤ 0,6; 0,2 ≤ z ≤ 0,4) в области 0 < x < 1/3, согласно квантовохимическим расчетам [162], принимала участие пара Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup>, в области 1/3 < x < 2/3 - пара Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>4+</sup>, а в области 2/3 < x < 1 (> 4,3 В) - пара Co<sup>3+</sup>/Co<sup>4+</sup>. Ионы Mn<sup>4+</sup> оставались электрохимически нейтральными. В связи с этим, с точки зрения увеличения емкости большой интерес представляют твердые растворы Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>Co<sub>1-y-z</sub>O<sub>2-δ</sub> с высоким содержанием никеля (y > 0,3) [31,163].

После электрохимического тестирования полученных материалов в модельных ячейках (в диапазоне напряжений 3,0 – 4,8 В при плотностях тока C/10 – заряд, C/5 – разряд) разрядная емкость составила 190 и 175 мА·ч/г, а потеря емкости после двадцати циклов 4,9 и 5,9% для LNMC800 и LNMC800-B соответственно (табл. 3.2).

Как было указано ранее, одним из важнейших показателей успешной работы активного материала является высокая циклируемость устройств на его основе. Для обеспечения этого встраиваемость ионов Li<sup>+</sup> в кристаллическую структуру α-NaFeO<sub>2</sub> типа и последующий выход этих

ионов в объем электролита должен быть достаточно легким и обратимым. Известно, что наночастицы состоят из кристаллического ядра и оболочки из разупорядоченных атомов с большим числом вакансий. Мы предполагали, что именно эта часть наноматериала могла бы быть основным местом локализации ионов  $\text{Li}^+$  при работе электрода на основе таких материалов. При этом необходимо создать дополнительный поверхностный слой, который бы демпфировал неизбежное разбухание материала.

Таблица 3.2.

Результаты электрохимического исследования LNMC, полученных при различных атмосферных условиях

<b>Состав</b>	<b>LNMC600</b>	<b>LNMC700</b>	<b>LNMC800</b>	<b>LNMC900</b>
<b>«Стандартные» условия</b>				
Разрядная емкость 1-ого цикла (мА•ч/г)	161,2	174,8	190,8	154,6
Разрядная емкость 20-ого цикла (мА•ч/г)	147,4	163,1	181,4	139,2
<b>Состав</b>	<b>LNMC 600-B</b>	<b>LNMC 700-B</b>	<b>LNMC 800-B</b>	<b>LNMC 900-B</b>
<b>Атмосфера воздуха</b>				
Разрядная емкость 1-ого цикла (мА•ч/г)	144,1	165,2	176,1	147,8
Разрядная емкость 20-ого цикла (мА•ч/г)	124,8	152,3	165,7	133,7

Для создания данного слоя и увеличения электропроводности электродактивных материалов, то есть образования дополнительных контактов между кристаллитами, было предложено использовать графен и его производные [164]. Для этого отдельно готовили дисперсии оксида



графена и графена [165] в изопропиловом спирте с концентрацией 1 мг/мл, используя ультразвуковую обработку. Полученные дисперсии добавляли к раствору солей и покапельно добавляли к раствор-расплаву полимер - углеводородное масло и затем проводили термическую обработку в «стандартных» условиях при 800°C.

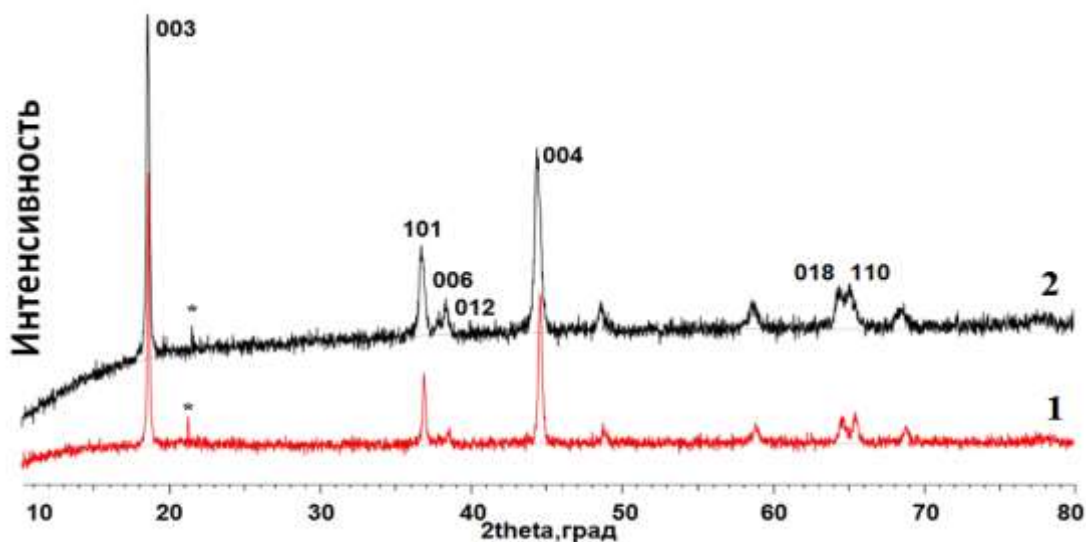


Рисунок 3.5. Дифрактограммы образцов 1) LNMC800/ОГ, 2) LNMC800/Г (\* - пик  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ )

На рисунке 3.5 приведены дифрактограммы образцов, полученных путём добавления дисперсий оксида графена (LNMC800/ОГ) и графена (LNMC800/Г) в реактор. Все рефлексы относились к слоистой кристаллической структуре R-3m, но характерные пики углерода в  $sp^2$ -гибридизации [166] отсутствовали, что может быть связано с малым содержанием оксида графена и графена в композите (до 2 мас. %). При этом LNMC800/ОГ, LNMC800/Г обладали высокой степенью кристалличности и степень катионного разупорядочения ниже, чем у LNMC800, о чем свидетельствовала степень расщепления пар рефлексов (012)/(006) и (018)/(110), а также соотношение интегральных интенсивностей пиков (003)/(104), которое составило 1,52 и 1,47 соответственно.

Из результатов КР-спектрометрии (рис. 3.6) было установлено, что в образце LNMC800/ОГ увеличилось соотношение интегральных

интенсивностей G и D пиков относительно той, что наблюдалась в образце LNMC800. По всей видимости, это связано с увеличением проводящего  $sp^2$  углерода, то есть степени кластеризации графитовых слоев. На рисунке 3.6 присутствовали рефлекссы G и D – линий, их отношение составило  $I(D)/I(G) > 0,48$ .

Из результатов CHN-анализа было установлено содержание углерода в образцах, которое составило 2,9 и 3,8 мас. % для LNMC800/ОГ и LNMC800/Г соответственно.

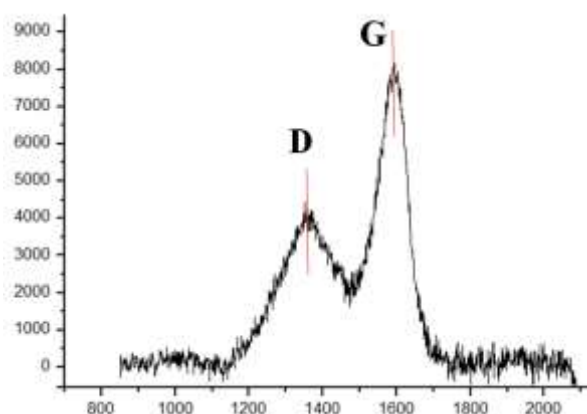


Рисунок 3.6. КР-спектр LNMC800/ОГ

Из микрофотографий порошков (рис. 3.7) видно, что образец LNMC800/ОГ обладал более ограниченными кристаллитами по сравнению с LNMC800/Г, средний размер которых не превышал 160 нм. Образец LNMC800/Г обладал более широким распределением частиц по размерам, со средним значением 180 нм.

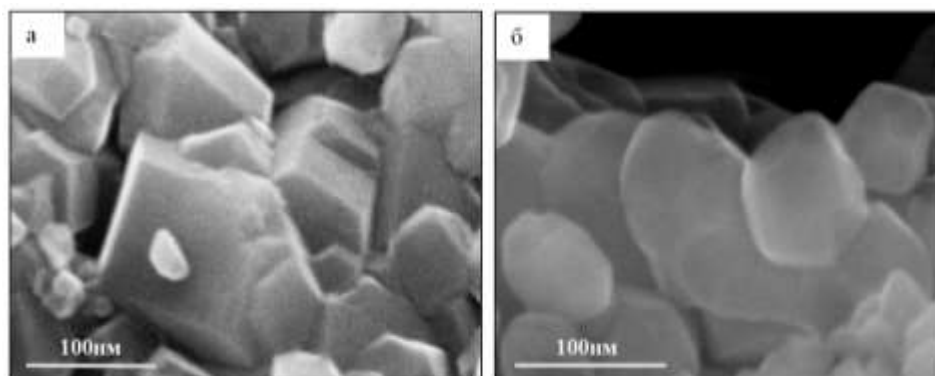


Рисунок 3.7. Микрофотографии СЭМ образцов а) LNMC800/ОГ, б) LNMC800/Г

После электрохимических тестирований полученных материалов в модельных ячейках (двадцать циклов) была рассчитана энергоёмкость LNMC800/Г и LNMC800/ОГ, она оказалась равной 195 мА·ч/г и 210 мА·ч/г при C/5 при диапазоне напряжения 3,0 - 4,8 В соответственно (рис. 3.8). При этом во время сборки катодов на основе LNMC800/ОГ и LNMC800/Г использовали только активный материал и связующее без добавления дополнительной высокопроводящей сажи. Таким образом, данный подход может изменить стандартную технологию изготовления катодов для современных ЛИА (табл. 3.3).

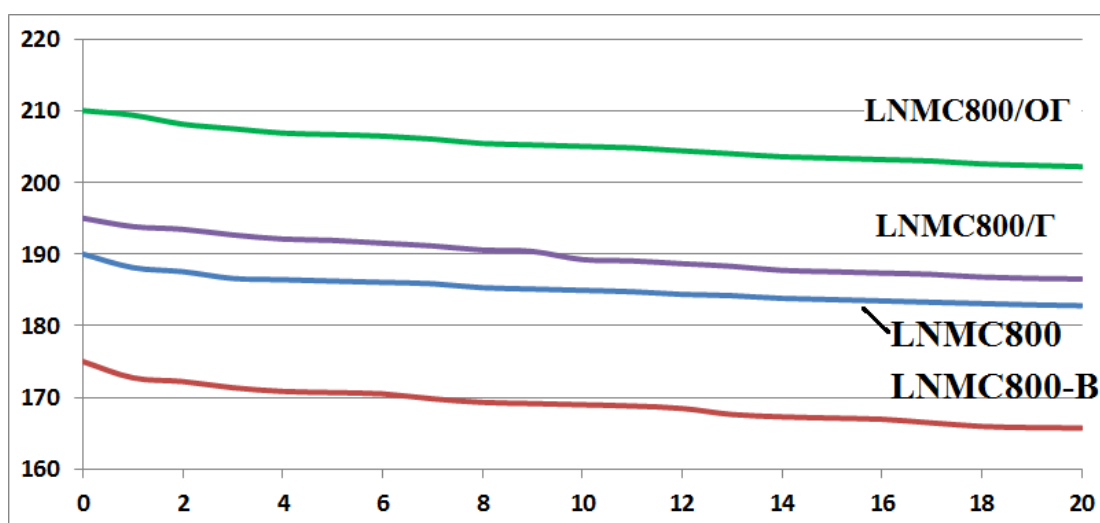


Рисунок 3.8. Разрядные кривые LNMC800, LNMC800-B, LNMC800/ОГ и LNMC800/Г

Таблица 3.3.

Результаты электрохимического исследования образцов

Состав	LNMC 800/ОГ	LNMC800/Г	LNMC800	LNMC 800-B
Разрядная емкость 1-ого цикла (мА·ч/г)	209,8	194,6	190,8	176,1
Разрядная емкость 20-ого цикла (мА·ч/г)	202,2	186,5	181,4	165,7
Сохраненная емкость, (%)	96,3	95,8	95,1	94,1

Также было установлено, что процесс заряда электрода на основе LNMC800/ОГ, покрытого углеродной оболочкой и дополнительными графеновыми межповерхностными контактами между первичными кристаллитами, в гальваностатическом режиме происходил более чем в 1,8 раз быстрее относительно «непокрытого» LNMC800-В (рис. 3.9). При этом данный графеновый слой предотвращал электрод от процесса деградации кристаллической структуры и ухудшения основных электрохимических характеристик при циклировании.

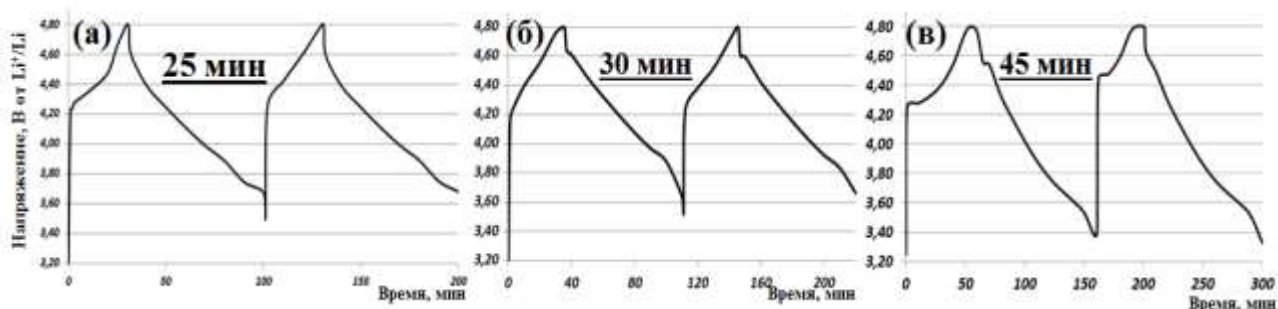


Рисунок 3.9. Заряд/разрядные кривые первого цикла а) LNMC800/ОГ, б) LNMC800, в) LNMC800-В при плотности тока 1С – заряд, С/2 – разряд в диапазоне напряжения 3,4 – 4,8 В

### **3.4. Исследование влияния методов получения сложных оксидов состава $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$ ( $0,3 \leq x \leq 0,6$ ; $0,2 \leq y \leq 0,4$ ) на их основные электрохимические свойства**

Электрохимические исследования образцов NMC111, синтезированных различными методами, проводили в модельных тефлоновых ячейках с металлическим литием в качестве анода при нагрузочных токах заряда / разряда 180 мА/г / 90 мА/г (1С / 0,5С) в диапазоне напряжений 3,0 – 4,6 В (50 циклов). Заряд проводился в гальваностатическом режиме.

Из рис. 3.10, на котором представлены заряд-разрядные кривые образцов NMC 111, видно, что заряд электрохимической ячейки с катодными материалами, синтезированными ЗГ, ТМСС, ТФ методами, до 4,6 В при токе 1С (180 мА/г) происходит за 30, 35. и 55 мин соответственно.

Более быстрый заряд до целевого напряжения катодных материалов, полученных методами ТМСС и ЗГ, объяснялся наличием нанометровой углеродной оболочки, то есть увеличение количества контактов между кристаллитами, и их наноразмерностью, то есть благодаря большей площади контакта электрод/электролит и малым диффузионным расстояниям для переноса ионов и электронов [167].

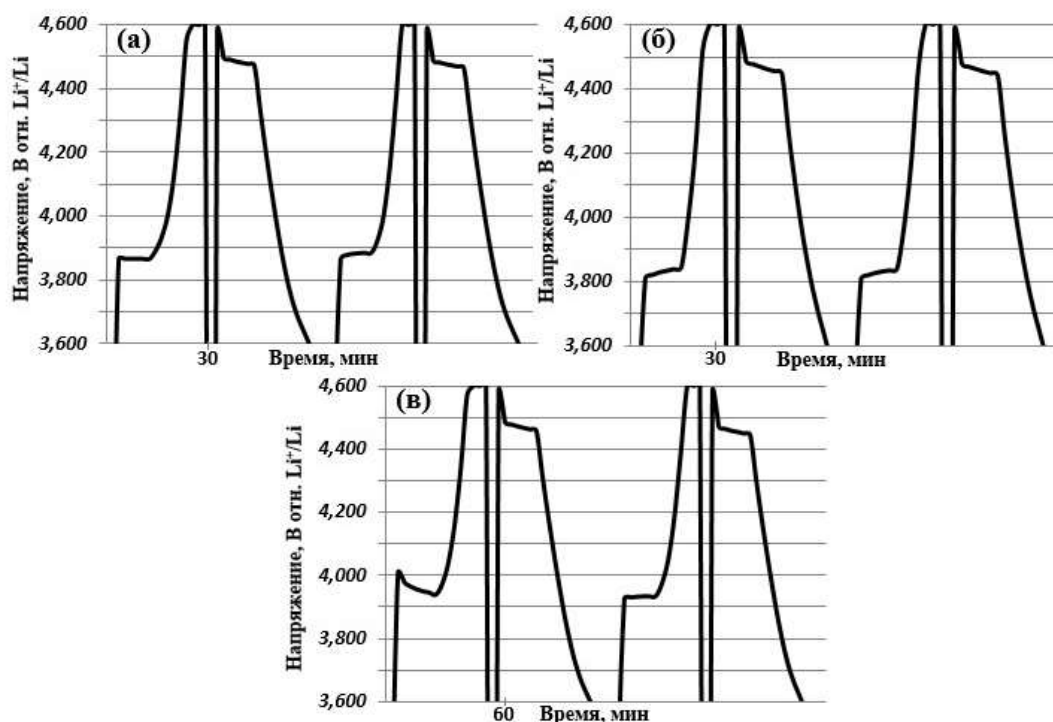


Рисунок 3.10. Заряд/разрядные кривые образцов  $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ , синтезированных различными методами: а) ЗГ, б) ТМСС, в) ТФ

Из таблицы 3.4 видно, что начальная разрядная емкость образца, синтезированного ЗГ методом, составила 157 мА·ч/г, ТФ методом – 174 мА·ч/г и методом ТМСС – 173 мА·ч/г. Падение разрядной энергоемкости после 50-го цикла составило в случае ЗГ метода 6,5 % от первичного значения, в случае ТФ – 5,7 % и ТМСС – 5,2 %. При нагрузочных токах 1С/0,5С и рабочих напряжениях 3,0 – 4,6 В более низкие электрохимические значения образца, синтезированного ЗГ методом, может быть связано с деградацией за счет наноразмерности кристаллитов, из-за которой значительно увеличивалось количество лимитирующих стадий при

циклировании [132,156]. Образец NMC 111, полученный методом ТФ, обладал более высокими значениями при данных электрохимических условиях. Однако для данных материалов наблюдалась высокая просадка разрядной емкости в ходе циклирования (более 3% за 10 циклов заряда/разряда), что можно объяснить недостатком данного метода, т.е. недостаточная однородность элементного состава и довольно широкое распределение частиц по размерам.

Таблица 3.4.

Разрядные характеристики  $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ , синтезированных различными методами: а) ТМСС, б) ЗГ, в) ТФ

<b>Состав</b>	<b>NMC111- ЗГ</b>	<b>NMC111- ТМСС</b>	<b>NMC111-ТФ</b>
Разрядная емкость 1-ого цикла (мА•ч/г)	157	173	174
Разрядная емкость 50-ого цикла (мА•ч/г)	147	164	164
Сохраненная емкость, (%)	93,5	94,8	94,3

ТФ метод является общеприменимым и простым в исполнении, поэтому, как и указывалось ранее, было предложено провести сравнительное исследование основных свойств сложных оксидов, содержащих избыток никеля в своем составе  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$  ( $0,4 \leq x \leq 0,6$ ,  $0,2 \leq y \leq 0,4$ ), полученных методами ТМСС и ТФ.

Основные электрохимические свойства NMC были исследованы, используя модельные ячейки с металлическим литием в качестве анода, при постоянной плотности тока заряда - 200 мА/г (1С) / разряда – 100 мА/г (0,5С)

в диапазоне напряжений 3,0 – 4,6 В. На рисунках 3.11 и 3.12 представлены первичные заряд / разрядные кривые NMC, полученных ТМСС и ТФ методами соответственно. Увеличение содержания никеля в составе NMC повлекло за собой увеличение степени катионного разупорядочения и, вследствие, необратимой потери емкости первого цикла, которая повышалась от 9% для NMC 111 до 20% для NMC 622 и от 12% для NMC 111 до 22% для NMC 622, полученных ТМСС и ТФ методами соответственно.

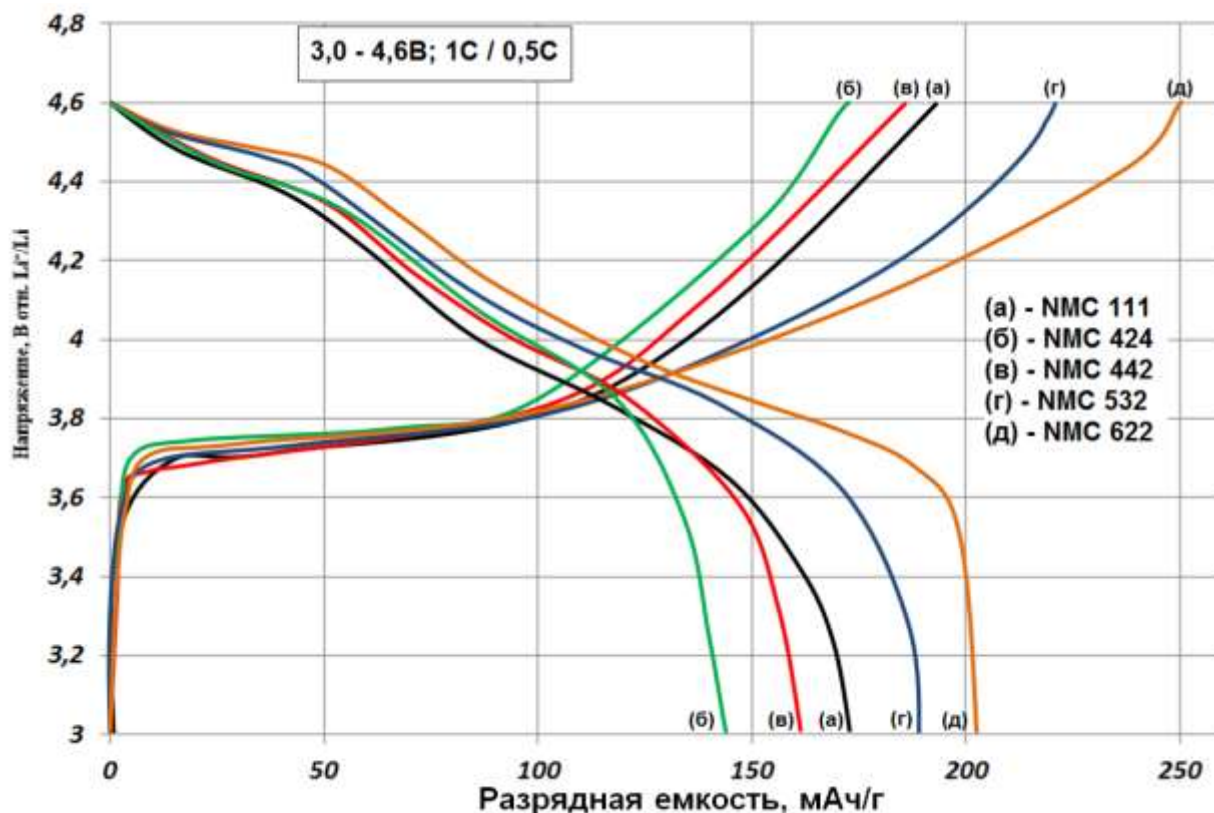


Рисунок 3.11. Заряд / разрядные кривые первого цикла NMC, синтезированных методом ТМСС: а) NMC 111, б) NMC 424, в) NMC 442, г) NMC 532, д) NMC 622



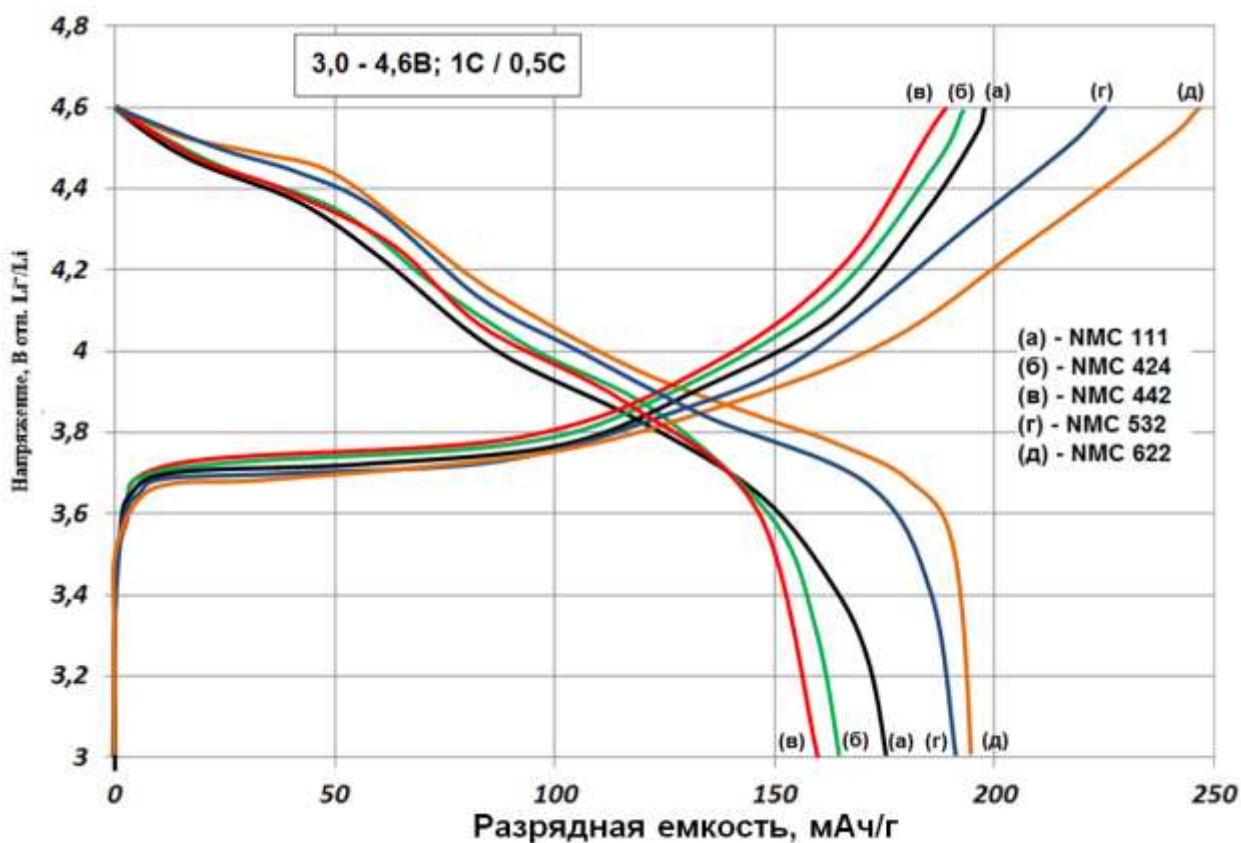


Рисунок 3.12. Заряд / разрядные кривые первого цикла NMC, синтезированных ТФ методом: а) NMC 111, б) NMC 424, в) NMC 442, г) NMC 532, д) NMC 622

В таблице 3.5 представлены значения разрядных емкостей КМ различных стехиометрических составов. Как и ожидалось, стабильность при циклировании уменьшалась с увеличением содержания никеля в составе. При этом КМ, полученные методом ТМСС, являлись более стабильными при циклировании благодаря релаксации напряжения, возникающей в процессах внедрения/экстракции ионов лития в / из структуры, за счет более однофазного и дисперсного состава и, конечно, наличия углеродной оболочки.



Таблица 3.5.

Электрические характеристики NMC ТМСС и ТФ при нагрузочных токах 1С/0,5С в диапазоне 3,0 – 4,6 В

<b>Состав</b>	<b>NMC 111</b>	<b>NMC 424</b>	<b>NMC 442</b>	<b>NMC 532</b>	<b>NMC 622</b>
<b>Метод ТМСС</b>					
Разрядная емкость 1-ого цикла (мА•ч/г)	173	144	161	183	201
Разрядная емкость 50-ого цикла (мА•ч/г)	164	131	150	168	178
Сохраненная емкость, (%)	95	91	93	92	89
<b>Метод ТФ</b>					
Разрядная емкость 1-ого цикла (мА•ч/г)	174	164	159	187	192
Разрядная емкость 50-ого цикла (мА•ч/г)	164	146	146	168	167
Сохраненная емкость, (%)	94	90	92	90	87

Хотя NMC 622, синтезированные методами ТМСС и ТФ, обладали наибольшими разрядными емкостями 201 и 192 мА•ч/г, падение емкости после 50-ти циклов составило 11 и 13% соответственно. Образцы NMC 111 являются наиболее стабильными КМ среди всех полученных составов, падение емкости после 50-ти циклов составило 5 и 6 % для ТМСС и ТФ соответственно.

При сравнительном тестировании LNMC800 и NMC622, как материалов, обладавших наибольшей емкостью, при плотностях тока заряд – 1С, разряд - в пределах от 0,5С до 3С в диапазоне напряжений 3,0 – 4,4 В, было

установлено, что при увеличении плотности тока до 3С просадка по емкости составила 14 и 26 % для LNMC и NMC622 соответственно (рис. 3.13). Объяснением этого эффекта может служить наличие дополнительной фазы  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  в структуре LNMC800, которая выступала в качестве каркаса и резервуара для лития, что препятствовало быстрой деградации материала.

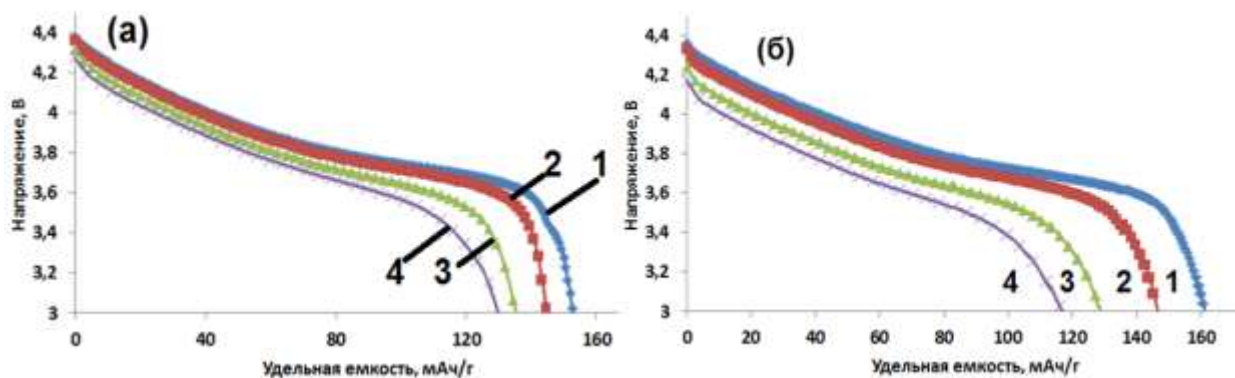


Рисунок 3.13. Разрядные кривые а) LNMC800 и б) NMC622 при различных плотностях тока 1) 0,5С, 2) 1С, 3) 2С, 4) 3С

В целом, увеличение содержания никеля в составе NMC приводило к: а) уменьшению размера первичных кристаллитов, следовательно, к увеличению лимитирующих стадий и других нежелательных процессов взаимодействия между электродом и электролитом, приводящих к саморазряду и уменьшению количества циклов, а также слипанию частиц, приводящему к более низким удельным энергиям на единицу объема; б) увеличению степени катионного разупорядочения кристаллической структуры, следовательно, потере электрохимически активных ионов лития при циклировании и затруднению ионной  $\text{Li}^+$  диффузии; в) увеличению разрядной емкости, при этом наблюдалось увеличение необратимой потери емкости первого цикла (до 22 %) и потери разрядной емкости после 50-ти циклов (до 13 %).

Таким образом, исследован ряд сложных оксидов состава  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$  ( $0,3 \leq x \leq 0,6$ ;  $0,2 \leq y \leq 0,4$ ), полученных методами термодеструкции металлсодержащих соединений в масле и твердофазным. Выявлено, что все образцы обладали высокой степенью катионного

упорядочения ионов лития и переходных металлов в кристаллической решетке. Однако с ростом содержания никеля в NMC, синтезированных методами ТМСС, значительно увеличивалась разрядная емкость (до 201 мА·ч/г), при этом повышалась степень катионного разупорядочения и вследствие - потеря емкости первого цикла (до 20 %) и разрядной емкости при длительном циклировании (до 11 %). Но за счет того, что NMC ТМСС обладает более узким распределением частиц по размерам, однофазным составом и покрыт нанометровой углеродной оболочкой (до 5 нм) процесс деградации структуры и ухудшение основных электрохимических характеристик при циклировании происходил значительно медленнее.

Таким образом, используя вышеуказанные методы получения сложных оксидов, можно получать катодные материалы для разных типов литий-ионных аккумуляторов. Так NMC 111, являясь наиболее стабильным при циклировании образцом и обладая относительно высокой энергоемкостью, способен применяться в качестве основного активного материала электродов в аккумуляторах с большим циклическим ресурсом (до 1000 циклов). Электроды с активной массой из NMC 622 обладали наибольшей разрядной емкостью, при этом высокой потерей при циклировании, поэтому материал может найти свое применение в высокоемкостных аккумуляторах, обладающих высоким уровнем энергоемкости и низким циклическим ресурсом (не более 300 циклов).

## **Выводы по части 2**

1. Проведено сравнительное исследование основных электрохимических свойств сложных оксидов (с кристаллическими структурами R-3m, Fd3m, C2/m) в качестве катодных материалов в модельных ЛИА.

2. Установлено, что углеродная оболочка на поверхности сложных оксидов, полученных методами ЗГ и ТМСС, ускоряла процесс заряда электрода до целевого напряжения, более чем в 1,6 раза, а также процесс

деградации структуры и ухудшение основных электрохимических характеристик при циклировании происходил значительно медленнее.

3. Методами ТМСС и ТФ с последующей термической обработкой синтезирован ряд сложных оксидов состава  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$  ( $0,3 \leq x \leq 0,6$ ;  $0,2 \leq y \leq 0,4$ ). Установлено, что в зависимости от выбора метода и его условий сложные оксиды одного состава обладали различными электрохимическими свойствами. Наибольшая разрядная емкость наблюдалась у сложных оксидов состава  $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ , синтезированных методами ТМСС и ТФ, при плотностях тока (заряд – 1С, разряд – 0,5С) и составила 201 и 192 мА·ч/г соответственно, при этом падение емкости после 50-ти циклов составило 11 и 13 % соответственно.

4. Проведены исследования влияния добавления оксид графена, графена во время синтеза сложных оксидов методом ТМСС на основные физико-химические и электрохимические свойства электрода на его основе. Это решение может позволить изменить стандартную технологию изготовления катодов для ЛИА. Впервые предложена и осуществлена на практике технология создания катода, состоящего только из core/shell наночастиц сложных оксидов с графеном, без использования дополнительной высокопроводящей сажи, нанесенных с помощью связующего на металлический токоотвод. Полученный таким путём катод показал конкурентоспособные результаты (210 мА·ч/г при разрядной плотности тока С/5 в диапазоне напряжения 3,0 - 4,6 В) при работе в модельной сборке ЛИА.

## Литература

---

1. Deng H., Belharouak I. Effect of Cobalt Incorporation and Lithium Enrichment in Lithium Nickel Manganese Oxides. *J. Electrochemical Society*, 2010, 157, pp. 776-781.

2. Sun. Y., Yang Y. Synthesis and electrochemical characterization of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  by one-step precipitation method with ammonium carbonate as precipitating agent. *J. Power Sources*, 2010. 195, pp. 4322-4329.

3. Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Kosobudsky I.D. Nanomaterials Based on Metal Containing Nanoparticles in Polyethylene and Other Carbon Chain Polymers. *Int. J. Mater. Prod. Technol.*, 2005, V. 23. pp. 2-9.

4. Gubin S.P., Yurkov G.Yu. Nanomaterial for High-Density Magnetic Data Storage. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2002, Vol. 47, Suppl. 1, pp. 32-38.

5. Nanocomposite materials based on zno and  $\text{fe}_3\text{o}_4$  nanoparticles in a polymer martix / Zaporozhets M.A., Dembo K.A., Avilov A.S., Rustamova C.G., Timoshenko N.S., Gubin S.P., Nikolaichik V.I., Khodos I.I., Savilov S.V. // *Journal of Physics: Conference Series*. -2012. -Т. 345. -№ 1. -С. 012023.

6. Баранов Д.А., Катаева Н.А., Ходос И.И., Николайчик В.И., Авиллов А.С., Губин С.П. Синтез кобальтсодержащих наночастиц термолизом формиата кобальта в углеводородном масле без стабилизирующих лигандов. *Журнал неорганической химии*. -2009. -Т. 54. -№ 4. -С. 570-574.

7. Модификация состава висмутсодержащих наночастиц внутри полиэтиленовой матрицы. Г.Ю. Юрков, Д.А. Астафьев, М.Ю. Горковенко, Е.Ю. Буслаева, Ю.Ф. Каргин, С.П. Губин. // *Журнал неорганической химии*. -2005.-Т.50.- №9.- С. 1402-1407.

8. Синтез и структура наноматериалов на основе наночастиц оксида цинка и полиэтиленовой матрицы./ И.Д. Кособудский, Н.М. Ушаков, Г.Ю. Юрков, К.В. Запис, В.И. Кочубей, Д.А. Баранов, И.П. Доценко, М.Н.

---

Журавлева, К.Ю. Пономарева, С.П. Губин. // Неорганические материалы.- 2005.- Т.41.- №11.- С. 1330-1335.

9. Magnetic and structural properties of co nanoparticles in a polymeric matrix. S.P. Gubin, Yu.I. Spichkin, Yu.A. Koksharov, G.Yu. Yurkov, A.V. Kozinkin, T.I. Nedoseikina, M.S. Korobov, A.M. Tishin. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials 265 (2003).- P. 234-242

10. Metallcontaining nanoparticles in carbochain polymeric matrixes. S.P. Gubin, V.M. Buznik, G.Yu. Yurkov, M.S. Korobov, A.V. Kozinkin, A.K. Tsvetnikov, I.P. Dotsenko. // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, 2004, p. 299-306.

11. Metalcontaining nano- particles within polymeric matrices: preparation, structure, and properties. S.P. Gubin // Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects 202 (2002).- PP. 155 -163.

12. Наночастицы оксида железа (iii) в матрице полиэтилена. Г.Ю. Юрков, С.П. Губин, Д.А. Панкратов, Ю.А. Кокшаров, А.В. Козинкин, Ю.И. Спичкин, Т.И. Недосейкина, И.В. Пирог, В.Г. Власенко. // Неорганические материалы. -2002. -Т. 38. -№2.- С. 186-195

13. Наночастицы меди в полиэтиленовой матрице Г.Ю. Юрков, А.В. Козинкин, Т.И. Недосейкина, А.Т. Шуваев, В.Г. Власенко, С.П. Губин, И.Д. Кособудский.. // Неорг. материалы. -2001.-Т.37.- №10.- С. 1175-1179.

14. Voronov V.A., Gubin S.P. Mixed Oxide Nanoparticles in a Polyethylene Matrix. Inorganic Materials, 2015, Vol. 51, No. 11, pp. 1151–1156.

15. Clusters in a polymer matrix: iii. composition and structure of Fe-containing nanoparticles in preceramic organosilicon polymers. Gubin S.P., Kozinkin A.V., Sever O.V., Shuvaev A.T., Afanasov M.I., Tsirlin A.M., Popova N.A. Inorganic Materials. 1999. T. 35. № 2. С. 180-185.

16. Clusters in a polymer matrix ii. investigation of the composition and structure of iron- containing clusters in a polyethylene matrix. Kozinkin A.V.,

---

Vlasenko V.G., Shuvaev A.T., Dubovtsev I.A., Gubin S.P. Inorganic Materials. 1996. T. 32. № 4. С. 376-381.

17. Clusters in a polymer matrix: i. investigation of the composition and structure of iron-containing clusters in a fluorinated polymer matrix. Kozinkin A.V., Sever O.V., Gubin S.P., Shuvaev A.T., Dubovtsev I.A. Неорганические материалы. 1994. Т. 30. № 5. С. 678.

18. McIntyre, N.S. and Cook, M.G., Anal. Chem., 1975, vol. 47, p. 2208.

19. Patoux S., Sannier L., Lignier H., Reynier Y., Bourbon C., Jouanneau S., Le Cras F., Martinet S. High voltage nickel manganese spinel oxide for Li-ion batteries. // Electrochim. Acta. 2008. V. 53. P. 4137-4145.

20. Deng H., Belharouak I., Cook R.E., Wu H., Sun Y.K., Amine K. Nanostructured Lithium Nickel Manganese Oxides for Lithium-Ion Batteries. // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. P. 447-452.

21. Chenga C., Lia Z.H., Zhana X.Y., Xiaoa Q.Z., Leia G.T., Zhou X.D. A Macaroni-like  $\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$  Nanomaterial with High Capacity for Aqueous Rechargeable Lithium Batteries // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. P. 4627-4631.

22. Fergus J.W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 939-954.

23. Ohzuku T., Brodd R.J. An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries. // J. Power Sources. 2007. V. 174. P. 449-456

24. Whittingham M.S. Lithium batteries and cathode materials. // J. of the American Chem.Soc. 2004. V. 104. P. 4271 - 4301.

25. Wang L., Li J., He X., Pu W., Wan C. 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. 2009. V.13. P. 1157-1164.

26. Cho T.H., Park S.M., Yoshio M., Hirai T., Hideshima Y. Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of

---

Li[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> prepared by carbonate coprecipitation method. // J. Power Sources. 2005. V. 142. P. 306-312.

27. Ngala J.K., Chernova N.A., Ma M., Mamak M., Zavalij P.Y., Whittingham M.S. The synthesis, characterization and electrochemical behavior of the layered LiNi<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.4</sub>Co<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub>. // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 214-220.

28. Dou S., Wang W. Synthesis and electrochemical properties of layered LiNi<sub>0.5-x</sub>Mn<sub>0.5-x</sub>Co<sub>2x</sub>O<sub>2</sub> for lithium-ion battery from nickel manganese cobalt oxide precursor. // J. Solid State Electrochem.

29. Sun Y., Ouyang C. // J. Electrochem. Soc. 2004. V. 151. P. 504.

30. Ju J.H., Ryu K.S. // J. of Alloys and Compounds. 2011. 509 (30), P. 7985.

31. Noh H.J. Comparison of the structural and electrochemical properties of layered Li[Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>]O<sub>2</sub> (x <sup>1</sup>/<sub>4</sub> 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries. Journal of Power Sources, 2013, 233, pp. 121-130.

32. Yoshio M., Noguchi H., Itoh J., Okada M., Mouri T. Preparation and properties of LiCo<sub>y</sub>Mn<sub>x</sub>Ni<sub>1-x-y</sub>O<sub>2</sub> as a cathode for lithium ion batteries. // J. Power Sources. 2000. V. 90. P. 176-181.

33. Shizuka K., Kobayashi T., Okahara K., Okamoto K., Kanzaki S., Kanno R. Characterization of Li<sub>1+y</sub>Ni<sub>x</sub>Co<sub>1-2x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> positive active materials for lithium ion batteries. // J. Power Sources. 2005. V. 146. P. 589-593.

34. Stobel P. Li<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>9</sub> revisited: crystallographic and electrochemical studies / P. Strobel, A. Ibarra Palos, M. Anne // Journal of Power Sources. - 2001. - V. 97 - 98. - P. 381 - 384.

35. Thackeray M.M. Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-stabilized LiMO<sub>2</sub> (M = Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries / M.M. Thackeray, S.-H. Kang, C.S. Johnson, J.T. Vaughey, R. Benedek, S.A. Hackney // Journal of Materials Chemistry. - 2007. - V. 17. - P. 3112 - 3125.

36. Kikkawa J. Coexistence of layered and cubic rocksalt structures with a common oxygen sublattice in Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub> particles: A transmission



---

electron microscopy study / J. Kikkawa, T. Akita, M. Tabuchi, M. Shikano, K. Tatsumi, M. Kohyama // Journal of Applied Physics. - 2008. - V. 103. - P. 104911.

37. Meng Y.S. Cation Ordering in Layered O<sub>3</sub> Li[Ni<sub>x</sub>Li<sub>1/3-2x/3</sub>Mn<sub>2/3-x/3</sub>]O<sub>2</sub> ( $0 \leq x \leq 1/2$ ) Compounds / Y.S. Meng, G. Ceder, C.P. Grey, W.-S. Yoon, J. Breger, Y. Shao-Horn // Chemistry of Materials. - 2005. - V. 17. - P. 2386 - 2394.

38. M.M. Thackeray, S.-H. Kang, C.S. Johnson, J.T. Vaughey, S.A. Hackney. Comments on the structural complexity of lithium-rich Li<sub>1+x</sub>M<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> electrodes (M = Mn, Ni, Co) for lithium batteries. Electrochemistry communications. - 2006. - V. 8. - P.1531 - 1538.

39. Breger J. High-resolution X-ray diffraction, DIFFaX, NMR and first principles study of disorder in the Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-Li[Ni<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>]O<sub>2</sub> solid solution . Journal of Solid State Chemistry. - 2005. - V.178. - P. 2575 – 2585.

40. Riou A. Etude structurale de Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> / A. Riou, A. Lecerf, Y. Gerault, Y. Cudennec // Materials Research Bulletin. - 1992. - V. 27. - P. 269 – 275.

41. Stobel P. Crystallographic and magnetic structure of Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> / P. Strobel, B. Lambert- Andron // Journal of Solid State Chemistry. - 1988. - V. 75. - P. 90 – 98.

42. J.-S. Kim, C.S. Johnson, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, S.A. Hackney, W. Yoon, C.P. Grey // Electrochemical and structural properties of xLi<sub>2</sub>M' O<sub>3</sub>·(1-x)LiMn<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> Electrodes for Lithium Batteries (M' = Ti, Mn, Zr;  $0 \leq x \leq 0.3$ ) // Chemistry of Materials. - 2004. - V. 16. - P. 1996 - 2006.

43. Третьяков, Ю.Д. Гомогенные солевые и гидроксидные системы как прекурсоры для получения керамических образцов / Ю.Д. Третьяков, Н.Н. Олейников, А.А. Вертегел // Журнал неорганической химии. – 1996. – Т. 41. – № 6. – С. 932-940.

44. Metlin, Y.G. Chemical routes for preparation of oxide high-temperature superconducting powders and precursors for superconductive ceramics, coatings

---

and composites / Y.G. Metlin, Y.D. Tretyakov // J. Mater.Chem.1994. – Vol. 4. – № 11. – P. 1659-1665.

45. Третьяков, Ю.Д. Химические принципы получения металлоксидных сверхпроводников / Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 1. – С. 3-40.

46. Vilmin, G. Crystallization of ThSiO<sub>4</sub> from Structurally and/or Compositionally Diphasic Gels / G. Vilmin, S. Komarneni, R. Roy // Journal of Materials Research. – 1987. – Vol. 2. –P. 489–493.

47. Katsuki, H. Microwave Versus Conventional-Hydrothermal Synthesis of NaY zeolite / H.Katsuki, S.Furuta, and S.Komarneni // J. Porous Mat. – 2001. – Vol. 8. – P 5-12.

48. Lee D.K., Park S.H. High capacity Li[Li<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>]O<sub>2</sub> cathode materials via a carbonate co-precipitation method. Journal of Power Sources, 2006, 162, pp. 1346–1350.

49. Lee K.S., Myung S.T., Moon J.S., Sun Y.K. Particle size effect of Li[Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>]O<sub>2</sub>. // Electrochim. Acta. 2008. V. 53. P. 6033-6037.

50. Cheng F., Xin Y., Chen J., Lu Li., Zhang X., Zhou H. Monodisperse Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> microspheres with enhanced lithium storage capability. // J. Materials Chem. 2013. V. 1. P.5301-5308.

51. Matsuda K., Taniguchi I. Relationship between the electrochemical and particle properties of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by ultrasonic spray pyrolysis. J. of Power Sources, 2004, V. 132, pp. 156-160.

52. Lengyel M., Atlas G. Effects of synthesis conditions on the physical and electrochemical properties of Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>O<sub>2</sub> prepared by spray pyrolysis, Journal of Power Sources, 2014, 262, pp. 286-296.

53. Maggio P. Pechini. Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor // United States Patent 3,330,697. July 11, 1967

- 
54. РЫЖОНКОВ Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л., Наноматериалы. Учебное пособие. – М.: БИНОМ. 2008. – 365 с.
55. Hassanzadeh-Tabrizi S. A. Synthesis and luminescence properties of YAG: Ce nanopowder prepared by the Pechini method //Advanced Powder Technology. – 2012. – Т. 23. – №. 3. – С. 324-327
56. Razpotnik T., Maček J. Synthesis of nickel oxide/zirconia powders via a modified Pechini method //Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – Т. 27. – №. 2. – С. 1405-1410
57. Yuanting Wu , Xiufeng Wang Preparation and characterization of single-phase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-powders by Pechini sol–gel method // Materials Letters 65 (2011) 2062–2065
58. T. Zaki , Khalid I. Kabel, H. Hassan Preparation of high pure  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles at low temperatures using Pechini method // Ceramics International 38 (2012) 2021–2026;
59. S.A.M. Lima, F.A. Sigoli, M.R. Davolos, M. Jafelicci Jr Europium (III) - containing zinc oxide from Pechini method // Journal of Alloys and Compounds 344 (2002) 280–284
60. Santhanam R., Rambabu B. Improved High Rate Cycling of Li-rich LiNi<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,33</sub>Co<sub>0,33</sub>O<sub>2</sub> Cathode for Lithium Batteries // Electrochem. Sci. 2009. V. 4. P. 1770 – 1778.
61. Lin J., Mu D., Jin Y., Wu B., Ma Y., Wu F. Li-rich layered composite Li[Li<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>]O<sub>2</sub> synthesized by a novel approach as cathode material for lithium ion battery. // J. Power Sources. 2013. V. 230. P. 76-80.
62. Kim J.H., Park C.W., Sun Y.K. Synthesis and electrochemical behavior of Li[Li<sub>0.1</sub>Ni<sub>0.35-x/2</sub>Co<sub>x</sub>Mn<sub>0.55-x/2</sub>]O<sub>2</sub> cathode materials. // Solid State Ionics. 2003 V. 164. P. 43-49.

---

63. Periasamy P., Kalaiselvi N. Electrochemical performance behavior of combustion-synthesized  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  lithium-intercalation cathodes. // J. Power Sources. 2006 V. 159. P. 1360-1364.

64. Shlyakhtin O.A., Yoonc Y.S., Choi S.H. Characterization of Nanocrystalline HT\_LiCoO<sub>2</sub> Cathode Materials for Secondary Lithium Batteries // Electrochim.Acta. 2004. V. 50. P. 505.

65. Мартыненко, Л.И. Диэтилентираминпентаацетаты иттрия (III), бария (II), меди (II) / Л.И. Мартыненко, Г.Н. Куприянова, И.В. Коваленко [и др.] // Журн. Неорган. Химии. – 1991. – Т. 36. – С. 2555-2557.

66. Tran N., Croguennec L., Jordy C., Biensan Ph., Delmas C. Influence of the synthesis route on the electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ . // Solid State Ionics. 2005. V. 176. P. 1539-1547.

67. Komarneni, S. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders / S. Komarneni, R. Roy, Q. Li // Mat. Res. Bull. – 1992. – Vol. 27. – № 12. – P. 1393-1405.

68. Komarneni, S. Microwave-hydrothermal processing for layered and neywork phoshphates / S. Komarneni, Q. Li, R. Roy // J. Mater. Chem. – 1994. – Vol. 4. – P. 1903-1906.

69. Singh, S. Synthesis and characterization of citric acid assisted Cr doped lithium manganese oxide spinel / G. Singh [et al.] // Ceramics–Silikaty. – 2009. – Vol. 53. – P. 260–267.

70. Ai, L. Influence of annealing temperature on the formation, microstructure and magnetic properties of spinel nanocrystalline cobalt ferrites / L. Ai, J. Jiang // Current Applied Physics. – 2010. – Vol. 10. – P. 284–288.

71. Vajargah, S.H. Preparation and characterization of yttrium iron garnet (YIG) nanocrystalline powders by auto-combustion of nitrate-citrate gel / S.H. Vajargah, H.R.M. Hosseini, Z.A. Nemati // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – Vol. 430. – P. 339–343.

---

72. Banerjee, S. Effect of citrate to nitrate ratio on the decomposition characteristics and phase formation of alumina / S. Banerjee, P.S. Devi // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2007. – Vol. 90. – P. 699–706.

73. Gupta, N. Microstructural, dielectric, and magnetic behavior of spin-deposited nanocrystalline nickel–zinc ferrite thin films for microwave application / N. Gupta [et al.] // Journal of magnetism and magnetic materials. – 2007. – Vol. 308. – P. 137–142.

74. Sileo, E.E. Nickel zinc ferrites prepared by the citrate precursor method / E.E. Sileo, R. Rotelo, S.E. Jacobo // Physica B. – 2002. – Vol. 320. – P. 257–260.

75. Verma, A. Low temperature processing of NiZn ferrite by citrate precursor method and study of properties / A. Verma, T.C. Goel, R.G. Mendiratta // Materials Science and Technology. – 2000. – Vol. 16. – P. 712–715.

76. Кецко, В.А. Особенности синтеза твердых растворов в системе  $(\text{MgGa}_2\text{O}_4)_x(\text{MgFe}_2\text{O}_4)_{1-x}$  пирогидролитическим и твердофазным методами / В.А. Кецко [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55. – № 3. – С. 476–479.

77. Ma, J.X. A Robust Approach for the Growth of Epitaxial Spinel Ferrite Films / J. X. Ma [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2010. – Vol. 108. – P. 063917–063922.

78. Gubin, S.P., Yurkov, G.Yu., Korobov, M.S., et al., Immobilization of Metal-Containing Nanoparticles on the Surface of Polytetrafluoroethylene Nanogranules, Acta Mater., 2005, vol. 53, no. 5, pp. 1407–1413.

79. Korobov, M.S., Yurkov, G.Yu., Kozinkin, A.V., et al., Metal-Containing Poly(tetrafluoroethylene): A Novel Material, Neorg. Mater., 2004, vol. 40, no. 1, pp. 31–40 [Inorg. Mater. (Engl. Transl.), vol. 40, no. 1, pp. 26–34].

80. Фионов А. С., Колесов В. В. // Композиционные материалы на основе наночастиц  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и полиэтиленовой матрицы 20th int. Crimean Conference “Microwave & Telecommunication Technology” (CriMiCo’2010). 13-

---

17 September, Sevastopol, Crimea, Ukraine © 2010: CriMiCo'2010 Organizing Committee; CrSTC. ISBN: 978-966-335-329-6. IEEE Catalog Number: CFP10788

81. S.P. Gubin, G.Yu. Yurkov. Nanomaterials based on metal-containing nanoparticles in polyethylene and other carbon-chain polymers. *Int. J. Materials and Product Technology*, Vol. 23, Nos. 1/2, 2005

82. Voronov V.A., Gubin S.P. Preparation, Structure, and Properties of Carbon Coated  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  Nanoparticles. *Inorganic Materials*, 2014, Vol. 50, No. 4, pp. 409–414.

83. Kazunori Ozawa .*Lithium Ion Rechargeable Batteries*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2009.

84. Ohzuku T., Makimura Y. Lithium insertion material of  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  for advanced lithium-ion batteries // *Journal of Power Sources*. 2003. P.156.

85. S. Levasseur, M. Menetrier, I. Suard, C. Delmas. Evidence for structural defects in non-stoichiometric HT-LiCoO: electrochemical, electronic properties and LiNMR studies // *Solid State Ionics*. 2000. V. 128. P. 11.

86. Gummow R.J., Liles D.C., Thackeray M.M., David W.I.F. A Reinvestigation of the structures of lithium-cobalt-oxides with neutron-diffraction data // *Materials Research Bulletin*. 1993. V. 28. P. 1177.

87. Johnson C.S., Vaughey J.T., Thackeray M.M. 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*. 2008. V. 20. P. 6095.

88. Thackeray M.M., Kang S.H., Johnson C.S.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -stabilized  $\text{LiMO}_2$  (M= Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries // *J. Mater. Chem*. 2007. V. 17. P. 3053.

89. Johnson C.S., Kim J-S., Lefief C., Vaughey J.T., Thackeray M.M. // *Electrochem. Comm*. 2004. №6. P.1085.

90. Thackeray M.M., Kang S-H., Johnson C.S. // *J. Mater. Chem*. 2007. 17. P.3112.

- 
91. A. C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-photon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid state comm.*, 143, 1-2, 47 - 57 (2007).
92. A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim. Raman Spectra of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.*, 97, 18, 187401 - 4 (2006).
93. He Y.S., Ma Z.F., Jiang Y. // *J. of Power Sources*. 2007. 163 (2), P.1053.
94. McIntyre N.S., Cook M.G. // *Anal. Chem.* 1975. V. 47. P. 2208.
95. Li C.P., Proctor A., Hercules D.M. // *Appl. Spectrosc.* 1984. V. 38. P. 880.
96. Tran N., Croguennec L., Jordy C. // *Solid State Ionics*. 2005. V. 176. P. 1539.
97. Kosova, N.V., Kaichev, V.V., Bukhtiyarov, V.I., *J. Power Sources*, 2003, vol. 119–121, p. 669.
98. Whittingham M.S. Lithium batteries and cathode materials. *Chemical Reviews*, 2004, V. 104, pp. 4271-4301.
99. Armand, M., Tarascon, J.M. Building better batteries. *Nature*, 2008, 451, pp. 652–657.
100. T. Zhao. Synthesis, characterization, and electrochemistry of cathode material Li [Li<sub>0.2</sub>Co<sub>0.13</sub>Ni<sub>0.13</sub>Mn<sub>0.54</sub>]O<sub>2</sub> using organic chelating agents for lithium-ion batteries/ *Journal of Power Sources* 228 (2013) 206 - 213
101. Lee S. // *J. Pow. Sour.* 2006. V. 163. P.274
102. Koga H., Croguennec L., Manessiez Ph. // *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. P. 13497.
103. Ju J.H., Ryu K.S. Synthesis and electrochemical performance of Li(Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>)<sub>0.8</sub>(Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> with core-shell structure as cathode material for Li-ion batteries, *J. of Alloys and Compounds*, 2011, 509 (30), pp. 7985-7992.

- 
104. Wang F., Zhang Y., Zou J. // *J. Alloys Comp.* 2013. V. 558. P. 172.
105. Cho Y.H., Jang D., Yoon J., Kim H. Thermal stability of charged  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  cathode for Li-ion batteries investigated by synchrotron based in situ X-ray diffraction. *J. of Alloys and Compounds*, 2013, 562, pp. 219-223.
106. Коровин Н.В., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Издательство МЭИ. 2003. С.740
107. Львов А.Л. Литиевые химические источники тока. // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7. С. 45-51.
108. Sony's New Lithium Ion Rechargeable Battery: Materials and Performance. // *JES Battery Newsletter*. 1990.
109. Dahn J.R., Frong M.J. Suppression of standing in lithium-intercalated carbon by disorder in the host. // *Phys. Rev.* 1990. V. 42. P. 6424-6432.
110. Idota Y., Kubota T., Matusuji A. Tin-based amorphous oxide – a high-capacity lithium-ion storage material. // *Science*. 1997. V. 276. P. 1395–1397.
111. Trifonova A., Wachtler M., Winter M., Besenhard J. O. Sn-Sb and Sn-Bi alloys as anode materials for lithium-ion batteries. // *Ionics*. 2002. V. 8. P. 321-328.
112. Mao O., Dahn J.R. Mechanically alloyed Sn-Fe(-C) powders as anode materials for Li-ion batteries. II. The Sn-Fe system. // *J. Electrochem. Soc.* 1999. V. 146. P. 414-422.
113. Li H., Huang X., Chen L., Wu Z., Liang Y. A high capacity nano Si composite anode material for lithium rechargeable batteries. // *Electrochem. Solid-State Lett.* 1999. V. 2. P. 547-549.
114. G.G. Amatucci, J.M. Tarascon, L.C. Klein.  $\text{CoO}_2$ , The End Member of the  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  Solid Solution. // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V. 143. P. 1114.
115. T. Ohzuku, A. Ueda. Solid-State Redox Reactions of  $\text{LiCoO}_2$  ( $\text{R}_3\text{m}$ ) for 4 Volt Secondary Lithium Cells. // *J. Electrochem. Soc.* 1994. V. 141. P. 2972.



- 
116. А.В. Потапенко, С.И. Чернухин, И.В. Романова, С.А. Кириллов. Физико-химические и электрохимические свойства наноразмерного  $\text{Li}[\text{Li}_{0,033}\text{Mn}_{1,967}]\text{O}_4$ . Хімія, фізика та технологія поверхні. 2011. Т. 2. №2. С. 175–181
117. Xia Y., Yoshio M. Lithium Batteries. Science and Technology. / Eds. G.A. Nazri, G. Pistoia. Kluwer Publ. 2004. P. 361.
118. Потапенко А.В., Чернухин С.И., Романова И.В., Кириллов С.А. Физико-химические и электрохимические характеристики наноразмерной литий-марганцевой шпинели  $\text{Li}[\text{Li}_{0,017}\text{Mn}_{1,983}]\text{O}_4$ , синтезированной цитратным методом. Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия». Том 24 (63). 2011. № 3. С. 167-171.
119. В.С. Первов, Е.В. Махонина, И.А. Кедринский. Принципы подбора катодных материалов для циклируемых литиевых батарей // Неорганические материалы. 1997. Т. 33(9), С. 1031.
120. Xia Y., Yoshio M. An investigation of lithium-ion insertion into spinel structure Li-Mn-O compounds. J. Electrochem. Soc. – 1996. – V. 143, N 3. – P. 825–833.
121. В-Н. Kim, J-Н. Kim, I-Н. Kwon, M-Y. Song. Electrochemical properties of  $\text{LiNiO}_2$  cathode material synthesized by the emulsion method // Ceramics International: 2007. V. 33. P. 837.
122. G. Delmas, J-P: Peres, A. Rougier, A. Demourgues, F. Weill; A. Ghadwick, M: Broussely, F. Perton, Ph. Biensan, P. Willmann. On the behavior of the  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  system: an electrochemical and structural overview // J. Power Sources. 1997. V. 68. P. 120.
123. M. Balasubramanian, J. McBreen. NSLS Activity Report. Brookhaven National Laboratory. 2001.

---

124. M. Broussely, Ph. Blanchard, Ph. Biensan, J.P. Planchat, K. Nechev, R.J. Staniewicz. Properties of large Li ion cells using a nickel based mixed oxide // J. Power Sources. 2003. V. 119-121. P. 859.

125. H. Arai, S. Okada, H. Ohtsuka, M. Ichimira, J. Yamaki. Characterization and cathode performance of  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  prepared with the excess lithium method // Solid State Ionics. 1995. V. 80. P. 261.

126. L. Croguennec, C. Poullierie, C Delmas.  $\text{NiO}_2$  Obtained by Electrochemical Lithium Deintercalation from Lithium Nickelate: Structural Modifications. //J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. P. 1314.

127. W.Li, J.N.Remers, J.R.Dahn. In situ x-ray diffraction and electrochemical studies of  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  // Solid State Ionics. 2003. V. 67. P. 123.

128. Kumagai N., Yu A., West K.  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{V}_3\text{O}_8$  as Positive Materials for Secondary Lithium Batteries. // J. Appl. Electrochem. 1997. V. 27. P. 953-958.

129. Madhu C., Garrett J., Manivannan. Synthesis and characterization of oxide cathode materials of the system  $(1-x-y)\text{LiNiO}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot y\text{LiCoO}_2$ . // Ionics. 2010. O2: Calcination temperature dependence. // J. Power Sources. 2007. V. 171. P. 894-903.

130. Oh S.W., Park S.H., Park C.W., Sun Y.K. Structural and electrochemical properties of layered  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  positive materials synthesized by ultrasonic spray pyrolysis method. // Solid State Ionics. 2004. V. 171. P. 167–172.

131. Lu Z.; MacNeil D.D.; Dahn J. R. Layered  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$  cathode materials for lithiumion batteries. // Electrochem. Solid State Letters. 2001. V. 4. P. 200 – 203.

132. MacNeil D.D.; Lu Z.; Dahn, J.R. Structure and Electrochemistry of  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ . // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149. P. 1332 – 1336.

133. Ma M., Chernova N.A., Toby B.H., Zavalij P.Y., Whittingham M.S. Structural and electrochemical behavior of  $\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ . // J. Power Sources. 2007. V. 165. P. 517- 534.

---

134. Fujii Y., Miura H., Suzuki N., Shoji T., Nakayama N. Structural and electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  // J. Power Sources. 2007. V. 165. P. 587- 594.

135. Shaju K.M., Subba Rao G.V., Chowdari B.V.R. 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. 2002. V. 48. P. 145-151.

136. Todorov Y.M., Numata K. Effects of the Li:(Mn+Co+Ni) molar ratio on the electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode material. // Electrochim. Acta. 2004. V. 50. P. 495-499.

137. Caurant D., Baffier N., Bianchi V., Gregoire G.; Bach S. Preparation by a “chimie douce” route and characterization of  $\text{LiNi}_z\text{Mn}_{1-z}\text{O}_2$  cathode materials. // J. Mat. Chem. 1996. V. 6. P. 1149 – 1155.

138. Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В., Лейтес Л.А., Новиков Ю.Н. Исследование строения графитов и некоторых других  $sp^2$  углеродных материалов методами микро-спектрометрии КР и рентгеновской дифрактометрии // Рос. Хим. Ж. т. 2006. V. 1. P. 83-91.

139. Ferrari A.C., Robertson J., Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 14095-14107.

140. Cao Q., Zhang H.P., Wang G.J., Xia Q., Wu Y.P., Wu H.Q. A novel carbon-coated  $\text{LiCoO}_2$  as cathode material for lithium ion battery. // Electrochem. Comm. 2007. V. 9. P. 1228-1232.

141. Hashem A.M., Ashraf E., Ghany A., Nikolowsky K., Ehrenberg H. Effect of carbon coating process on the structure and electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  used as cathode in Li-ion batteries. // Ionics. 2010.

142. Liu Y., Lv J., Liu S., Chen L., Chen X. Improved electrochemical performance of  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  cathode materials by ball milling and carbon coating. // Powder Tech. 2013. V. 239. P. 461-466.

---

143. Koo Y.M., Kim M.G., Shin N., Park J., Eom J., Cho J., Shin T.J. Polyaniline Nanocoating on the Surface of Layered Li[Li<sub>0.2</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.7</sub>]O<sub>2</sub> Nanodisks and Enhanced Cyclability as a Cathode Electrode for Rechargeable Lithium-Ion Battery. Ahn D., // J. Phys. Chem. 2010. V. 114. P. 3675 – 3680.

144. Wu C., Fang X., Guo X., Mao Y., Maa J., Zhao C., Wang Z., Chen L. Surface modification of Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Co<sub>0.13</sub>Ni<sub>0.13</sub>O<sub>2</sub> with conducting polypyrrole. // J. Power Sources. 2013. V. 231. P. 44 – 49.

145 C. V. Rao, A. L. M. Reddy, Y. Ishikawa, P. M. Ajayan. LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> Graphene Composite as a Promising Cathode for Lithium-Ion Batteries // ACS Applied Materials & Interfaces. 2011, 3, 2966 -2972.

146 Min Ho Pyun and Yong Joon Park. Attachment of Li[Ni<sub>0.2</sub>Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>]O<sub>2</sub> Nanoparticles to the Graphene Surface Using Electrostatic Interaction Without Deterioration of Phase Integrity Nanoscale Research Letters (2016) 1-9

147. Qiao Q., Zhang H.Z., Li G.R., Ye S.H., Wang C.W., Gao X.P. Surface modification of layered Li(Li<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.58</sub>)O<sub>2</sub> oxide with Li-Mn-PO<sub>4</sub> as the cathode for lithium-ion batteries. // J. Materials Chem. 2013. V. 1. P. 5262-5268.

148. В.С. Дубасова, Л.С. Каневский. Исследования и производство материалов для литий-ионных аккумуляторов в России и за рубежом. Электрохимическая энергетика. 2005. Т.5, №2. С.109-119

149. ZhiyuanWang, EnzuoLiu, ChunnianHe, ChunshengShi, JiajunLi, NaiqinZhao. Effect of amorphous FePO<sub>4</sub> coating on structure and electrochemical performance of Li<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>Mn<sub>0.54</sub>O<sub>2</sub> as cathode material for Li-ion batteries. Journal of Power Sources 236 (2013) 25 – 32.

150. Huang H, Yin SC, Nazar LF (2001) Electrochem Solid-State Lett 4:A170–A172

151. Cushing BL, Goodenough JB (2002) Solid State Sci 4:1487–1493

- 
152. Bin Lin, Zhaoyin Wen, Xiuyan Wang, Yu Liu Preparation and characterization of carbon-coated  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  cathode material for lithium-ion batteries. *J Solid State Electrochem* (2010) 14:1807–1811
153. G.T.K. Fey et al. / *J. Appl. Electrochem.* 00 (2004) 715
154. Z. Wang et al. / *Solid State Ionics* 148 (2002) 335
155. L. Yu et al. / *Electrochimica Acta* 51 (2006) 6406
156. S. Guo et al. / *Int. J. Electrochem. Sci.* 1 (2006)189
157. Park S.H., Kang S.H. Belharouak I. // *J. Pow. Sour.* 2008. V. 177. P. 177.
158. Wang Zh., Dong H., Chen L. Understanding mechanism of improved electrochemical performance of surface modified  $\text{LiCoO}_2$ . *J. Solid State Ionics*, 2004. V. 175. pp. 239-242.
159. Патент РФ на изобретение № 2536649 «Композиционный катодный наноматериал для химических источников тока». Дата подачи заявки: 28.10.2013г. Россия, РСТ.
160. Hwang B.J., Chen C.Y., Cheng M.Y. Mechanism study of enhanced electrochemical performance of  $\text{ZrO}$ -coated  $\text{LiCoO}_2$  in high voltage region. *J. Power Sources*, 2010, V.195 (13), pp. 4255-4265.
161. Valanarasu S., Chandramohan R. Improvement of the cycle life of  $\text{LiCoO}_2$  powder by Sr doping. *J. Alloys and Compounds*, 2010, V.494, pp. 434-438.
162. Koyama Y., Yabuuchi N., Tanaka I. // *J. Electrochem. Soc.* 2004. V. 151. P.1545.
163. Cao H., Zhang Y., Zhang J. // *Solid State Ionics.* 2005. V. 176. P. 1207.
164. Губин С.П., Ткачев С.В., Графен и родственные наноформы углерода, М.:URSS, 2012. 104с.
165. Ткачев С.В., Буслаева Е.Ю., Лауре И.В., Губин С.П. /Графен, полученный восстановлением оксида графена/ Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 8. С. 909.

---

166. Губин С.П., Ткачев С.В., Графен и родственные наноформы углерода, М.:URSS, 2012. 104с.

167. Voronov V.A., Shvetsov A.O., Gubin S.P. Influence of cathode material producing method  $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$  on the electrochemical characteristics of lithium-ion battery. Journal of Inorganic Chemistry, 2016, V.61 (9), pp. 1211-1217.