

**КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

*На правах рукописи*



**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛОВ  
 $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$ ,  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  И  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$   
ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА**

**ЛАНИНА ЕЛЕНА ВЛАДИМИРОВНА**

**02.00.05 – электрохимия**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент

Шельдешов Николай Викторович

**Краснодар – 2017**

## СОДЕРЖАНИЕ

Список обозначений и сокращений.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	11
1.1 Общая информация о материалах положительного электрода литий-ионного аккумулятора .....	11
1.2 Материалы положительного электрода ЛИА .....	13
1.2.1 Строение поверхностной пленки материалов положительного электрода .....	13
1.2.2 Слоистые тройные оксиды марганца-никеля-кобальта.....	14
1.2.3 Замещённые литий-марганцевые шпинели .....	21
1.2.4 Высоковольтные слоистые материалы $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiMO}_2$ и $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiM}_2\text{O}_4$ .....	26
1.3 Требования к материалам положительного электрода для космического применения .	32
1.4 Электрохимические методы исследования материалов положительного электрода .....	35
1.4.1 Метод электрохимического импеданса.....	36
1.4.2 Метод хронопотенциометрии .....	45
Заключение к литературному обзору .....	49
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	52
2.1 Материалы положительного электрода ЛИА .....	52
2.1.1 Метод синтеза материалов положительного электрода $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ .....	53
2.1.2 Методы определения структуры и морфологии материалов положительного электрода $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ .....	54
2.1.3 Характеристика материалов положительного электрода $\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$ (без и с покрытиями $\text{Al}_2\text{O}_3$ , F), $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ .....	55
2.1.4 Характеристика материалов положительного электрода, приобретенных у фирм – изготовителей .....	56
2.2 Положительные электроды ЛИА .....	57
2.3 Конструкция ячеек для исследования материалов в составе ЭХГ .....	59

2.4	Конструкция литий-ионного аккумулятора производства ПАО «Сатурн».....	60
2.5	Гальваностатическое циклирование .....	62
2.6	Электрохимический импеданс .....	63
2.7	Гальваностатическое прерывистое титрование.....	66
2.8	Импульсная хронопотенциометрия .....	68
3	РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	72
3.1	Морфология и структура композитных материалов $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ .....	72
3.2	Результаты гальваностатического циклирования композитного материала $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ .....	76
3.3	Результаты гальваностатического циклирования композитного материала $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ .....	78
3.4	Исследование электрохимического поведения материалов методом электрохимического импеданса во время циклирования.....	79
3.5	Зависимость составляющих внутреннего сопротивления, определенных методом частотных спектров электрохимического импеданса, от потенциала .....	83
3.6	Определение коэффициентов диффузии ионов лития в композитных материалах .....	87
3.6.1	Определение коэффициента диффузии иона лития по данным метода EIS .....	87
3.6.2	Определение коэффициента диффузии иона лития по данным метода GITT .....	89
3.7	Определение кинетических параметров $W_b$ и $\Delta G$ по температурным зависимостям сопротивления поверхностной пленки и сопротивления переноса заряда .....	91
3.8	Результаты исследования композитных материалов после испытаний методом физического анализа .....	96
3.9	Предполагаемый механизм деградации композитных материалов.....	104
	Заключение к главе 3 .....	105
4	ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ МАТЕРИАЛОВ ТИПА $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ЛИА.....	107
4.1	Рентгенофазовый анализ и определение морфологии материалов типа $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ .....	108
4.2	Гальваностатическое циклирование материалов типа $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ .....	111

4.3	Определение характеристик методом электрохимического импеданса материалов типа $\alpha$ -NaFeO <sub>2</sub> .....	112
	Заключение к главе 4 .....	117
5	ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА В ИСХОДНОМ СОСТОЯНИИ И ПОСЛЕ ДЕГРАДАЦИИ ОТ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ МАТЕРИАЛОВ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА .....	119
5.1	Анализ циклического ресурса ЛИА.....	119
5.2	Диагностика ресурсных характеристик ЛИА электрохимическими методами .....	121
5.3	Анализ ресурсоспособности аккумулятора методом импульсной хронопотенциометрии и электрохимического импеданса.....	124
5.4	Определение вклада электродов в сопротивление аккумулятора, определенное методом импульсной хронопотенциометрии и электрохимического импеданса .....	129
5.5	Взаимосвязь между электрохимическими характеристиками аккумуляторов и структурными параметрами LiCoO <sub>2</sub> .....	132
	Заключение к главе 5 .....	135
	ВЫВОДЫ.....	137
	СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	138
	ПРИЛОЖЕНИЕ 1 .....	159
	ПРИЛОЖЕНИЕ 2 .....	160
	ПРИЛОЖЕНИЕ 3 .....	162

## Список обозначений и сокращений

Ac	ацетил (CH <sub>3</sub> CO)
C	удельная емкость аккумулятора
C <sub>+</sub>	удельная емкость положительного электрода
C <sub>-</sub>	удельная емкость отрицательного электрода
C <sub>dl</sub>	емкость двойного электрического слоя
CPE	элемент постоянной фазы
CV	циклическая вольтамперометрия
D <sub>Li</sub>	коэффициент диффузии Li <sup>+</sup>
ΔG	энергия активации реакции интеркаляции / деинтеркаляции
EIS	электрохимическая импедансная спектроскопия
GITT	гальваностатическое прерывистое титрование
I <sub>(003)}/I<sub>(104)</sub></sub>	степень катионного смешения (отношение интегральных интенсивностей пиков (003) и (104) на рентгенограмме)
I <sub>заряд</sub>	ток заряда
I <sub>разряд</sub>	ток разряда
L	индуктивность
LCO	LiCoO <sub>2</sub>
LMR-NMC	Li <sub>1,2</sub> Ni <sub>0,17</sub> Co <sub>0,10</sub> Mn <sub>0,53</sub> O <sub>2</sub> ; Li <sub>1,2</sub> Ni <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,6</sub> O <sub>2</sub>
m	насыпная масса
NCA	LiNi <sub>0,8</sub> Co <sub>0,15</sub> Al <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub>
NMC	LiNi <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub>
PITT	потенциометрическое прерывистое титрование
R	сопротивление
R <sub>e</sub>	электронное сопротивление материала
R <sub>sf</sub>	сопротивление поверхностной пленки
R <sub>внут</sub>	внутреннее сопротивление
R <sub>ом</sub>	омическое сопротивление
R <sub>пол</sub>	поляризационное сопротивление
R <sub>ct</sub>	сопротивление переноса заряда
R-фактор	показатель гексагональной упорядоченности
SCS	метод сжигания (solution combustion synthesis)
SEI	поверхностная пленка (solid electrolyte interface)
U <sub>ср</sub>	среднее разрядное напряжение
U <sub>ЕОС</sub>	напряжение конца заряда
W <sub>b</sub>	энергетический барьер для прыжка Li <sup>+</sup> при миграции по решетке катионных дефектов в поверхностной пленке
W <sub>уд</sub>	удельная энергия аккумулятора
ГСО	геостационарная орбита
ДМК	диметилкарбонат
КА	космический аппарат

КЭ	кулоновская эффективность
ЛИА	литий-ионный аккумулятор
ЛИАБ	литий-ионная аккумуляторная батарея
НОО	низкая околоземная орбита
НРЦ	напряжение разомкнутой цепи
ПО	программное обеспечение
РСтА	рентгено-структурный анализ
СЭМ	сканирующий электронный микроскоп
ТЗ	техническое задание
УЗР	устройство зарядно-разрядное
ЭК	этиленкарбонат
ЭХГ	электрохимическая группа

## ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) в настоящее время находят широкое применение в различных областях техники. Их удельная энергия и срок службы превосходят аналогичные характеристики аккумуляторов других электрохимических систем. Реализованная удельная энергия ЛИА с положительными электродами на основе материалов литированного оксида кобальта  $\text{LiCoO}_2$  и разнообразных смешанных литированных оксидов  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ , относящихся к структурному типу  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , составляет 160 Вт·ч/кг. Поиск составов материалов положительного электрода идет по пути создания материалов с высокой удельной энергией и с длительной эксплуатацией.

Основным направлением мировых исследований по созданию материала положительного электрода с высокой удельной энергией является создание материалов с общей формулой  $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiMO}_2$  или  $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiM}_2\text{O}_4$ , имеющих разные химические, структурные и фазовые составы. Данные типы материалов обладают высокой разрядной емкостью  $\sim 280$  мА ч/г при потенциале заряда относительно лития 4,8 В и потенциале разряда 2,2 В [1, 2]

**Степень разработанности темы исследования.** Основные проблемы  $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiMO}_2$  и  $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiM}_2\text{O}_4$  – низкая циклируемость, высокие значения внутреннего сопротивления и малые значения коэффициентов диффузии – по-прежнему не решены, из-за этого материалы данного типа до настоящего момента не коммерциализованы. Изучение транспортных процессов в материалах  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  является актуальной задачей совершенствования их характеристик.

Материалы положительного электрода с хорошо образованной слоистой структурой обладают меньшей скоростью деградации [3 – 5,], однако эта зависимость исследована на малом (менее 150) числе циклов. Так, электрохимические характеристики (удельная ёмкость, разрядная характеристика) положительных электродов  $\text{LiMO}_2$  (M – Mn, Fe, Co, Ni), типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (пространственная группа  $R\bar{3}m$ ) в значительной степени зависят от степени идеальности кристаллической решётки, то есть от микроструктуры, о которой можно судить по параметрам, определенным рентгенофазовым анализом [4, 6, 7]. Влияние микроструктурных параметров положительного электрода литий-ионного аккумулятора на длительность циклического

ресурса изучено в меньшей степени. Расширяющаяся сфера применения литий-ионных аккумуляторов, например, в космических аппаратах и авиационной технике, где необходимы высокие удельные характеристики и длительный ресурс, требует более углубленного изучения влияния микроструктурных параметров катода на деградацию характеристик аккумулятора при его циклировании.

### **Цель работы**

Установление закономерностей транспортных процессов в перспективных высоковольтных материалах  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ . Определение взаимосвязи микроструктурных параметров и электрохимических характеристик материалов типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  положительного электрода. Диагностика ресурсных характеристик материалов  $\text{LiCoO}_2$  и  $\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$  с целью улучшения энергоемкостных и ресурсных характеристик аккумуляторов

### **Задачи исследования:**

На основе комплекса методов электрохимического исследования определить важнейшие энергетические параметры и параметры диффузионного переноса ионов лития, сопряженного с фазовым превращением материалов  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ .

Выявить зависимость электрохимических характеристик от микроструктурных параметров материалов для слоистых оксидов типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ .

Исследовать влияние внутреннего сопротивления аккумулятора на его циклический ресурс.

Разработать методику неразрушающего контроля составляющих внутреннего сопротивления материалов положительного электрода в процессе циклирования.

### **Научная новизна работы**

Установлена зависимость коэффициента диффузии лития в высоковольтных материалах  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  от содержания лития в материале методами гальваностатического прерывистого титрования и спектроскопии электрохимического импеданса.

Обнаружен перенос марганца из материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  положительного электрода к поверхности отрицательного электрода.

Установлена зависимость величины сопротивления переноса заряда от отношения мольных долей кобальта и лития для слоистых оксидов типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ .



Доказана количественная взаимосвязь микроструктурных характеристик материалов положительного электрода с их поляризационным сопротивлением: чем выше гексагональная упорядоченность и чем ближе степень катионного смешения к оптимальному значению, тем меньше поляризационное сопротивление.

Обнаружено, что чем меньше исходное поляризационное сопротивление аккумулятора, тем больше его циклический ресурс.

### **Теоретическая и практическая значимость результатов работы**

Установлены изменения фазовых равновесий в тройной системе сложных оксидов  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ , с помощью зависимости сопротивления переноса заряда от количества циклов.

Подтверждена перспективность применения в качестве материалов положительного электрода соединений  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ , имеющих высокую удельную емкость.

Показана количественная взаимосвязь микроструктурных характеристик материалов положительного электрода с их поляризационным сопротивлением: чем выше гексагональная упорядоченность и чем ближе степень катионного смешения к оптимальному значению, тем меньше поляризационное сопротивление.

Анализ составляющих сопротивления материалов, позволяет оптимизировать требования по микроструктурным параметрам материалов положительного электрода и значительно продвинуться в части создания литий-ионных аккумуляторов с удельной энергией  $\sim 250$  Вт·ч/кг.

Использование зависимости циклического ресурса аккумулятора от исходного поляризационного сопротивления, позволяет на начальной стадии испытаний выявить аккумуляторы с потенциально низким ресурсом, а поляризационное сопротивление использовать как параметр диагностики ресурсоспособности аккумулятора.

Разработана методика неразрушающего контроля составляющих внутреннего сопротивления материалов положительного электрода во время гальваностатического циклирования в течение более чем 1500 циклов и проведена ее апробация на аккумуляторах ПАО «Сатурн».

Результаты исследований рекомендованы к использованию в процессе выполнения научно-исследовательской работы по синтезу материалов положительного электрода в ИХТТ УрО РАН г. Екатеринбург.

Результаты исследований используются при чтении лекций и выполнении лабораторных работ по дисциплине «Современные методы исследования в электрохимии», направление подготовки 04.04.01 «Электрохимия» в Кубанском государственном университете.

**На защиту выносятся:**

1. Закономерности транспортных процессов в материалах  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  и удельные характеристики.
2. Взаимосвязь между электрохимическими характеристиками и структурными параметрами материалов положительного электрода.
3. Зависимость циклического ресурса аккумулятора от его внутреннего сопротивления.

## 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Общая информация о материалах положительного электрода литий-ионного аккумулятора

До настоящего времени повышение удельной энергии литий-ионных аккумуляторов достигалось исключительно за счет конструктивных усовершенствований, а их электрохимическая система с момента их создания в 1991 году практически осталась без изменений. Во всех современных литий-ионных аккумуляторах отрицательный электрод изготавливают из графита или иного углеродного материала. В качестве активного вещества положительного электрода используют литированный оксид кобальта ( $\text{LiCoO}_2$ ) и в меньшей степени, литированный оксид никеля ( $\text{LiNiO}_2$ ) и литий-марганцевые шпинели ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), (часто используют разнообразные смешанные литированные оксиды, например,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$  и др.). В последнее время многие производители активно начали применять в качестве материала положительного электрода феррофосфат лития ( $\text{LiFePO}_4$ ).

Удельная энергия аккумулятора определяется удельной ёмкостью активных веществ положительного и отрицательного электродов, напряжением аккумулятора и эффективностью конструкции.

Для первичных оценок с определённым приближением можно принять, что аккумулятор сбалансирован, т.е. что количества активных веществ на обоих электродах выбраны таким образом, что электроды имеют одинаковую ёмкость. В этом случае предельная (теоретическая) удельная ёмкость аккумулятора ( $C$ ) связана со значениями удельных ёмкостей материала положительного электрода ( $C_+$ ) и материала отрицательного электрода ( $C_-$ ):

$$C = \frac{1}{\left(\frac{1}{C_+} + \frac{1}{C_-}\right)}. \quad (1.1)$$

Теоретическая удельная энергия аккумулятора  $W_{\text{уд}}$  равна произведению его теоретической удельной ёмкости на среднее (точнее, на средне-интегральное) разрядное напряжение  $U_{\text{ср}}$ :

$$U_{\text{cp}} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} U d\tau \quad (1.2)$$

$$W_{\text{уд}} = C \cdot U_{\text{cp}} \quad (1.3)$$

Практическая емкость аккумулятора отличается от теоретической величины в результате влияния массы вспомогательных деталей (подложек электродов, сепаратора, электролита, добавок в активные массы, деталей конструкции и т.п.). То же относится и к практической удельной энергии. На практике удается достигнуть значений удельной энергии от 40 до 60% от теоретического значения. Например, у большинства современных литий-ионных аккумуляторов  $C_+ = 160$  А ч/кг и  $C_- = 372$  А ч/кг. Вычисление по уравнению (1.1) дает значение  $C = 112$  А ч/кг. При типичном значении разрядного напряжения 3,6 В это соответствует теоретической удельной энергии около 403 Вт ч/кг. Таким образом, проблема повышения удельной энергии аккумулятора сводится к проблемам повышения удельной ёмкости активных материалов, повышения рабочего напряжения (т.е. разности потенциалов положительного и отрицательного электродов), а также к разработке рациональных конструкций. Если выбор активного материала отрицательного электрода обычно решается в пользу материалов на основе кремния (чистый кремний или его композиты), имеющих удельную энергию более 2000 мА ч/г и работающих при потенциалах разряда примерно на 0,2 В положительнее, чем углеродные материалы, то выбор активного материала положительного электрода до сих пор представляет принципиальную проблему. Большие надежды возлагались на материалы на основе оксидов ванадия, которые могут, в принципе, иметь удельную ёмкость до 820 мА ч/г, но реально, при устойчивом циклировании их ёмкость не превышает 400 мА ч/г. Средний разрядный потенциал таких электродов может быть около 2 В относительно литиевого электрода сравнения, что соответствует среднему разрядному напряжению аккумулятора около 1,5 В. В этом случае расчёты по уравнениям (1.1) и (1.3) дают значение теоретической удельной энергии около 500 Вт ч/кг, что на 25% превышает показатель современных аккумуляторов. К сожалению, ёмкость 400 мА ч/г трудно достижима на практике. Альтернативный подход состоит в использовании активных материалов положительного электрода, работающих при потенциалах 4–5 В.

Первые упоминания о так называемых «высоковольтных материалах» относятся к 1994 – 1995 г.г. [8, 9], т.е. вскоре после появления собственно литий-ионных

аккумуляторов. В работе [8] указывается, что формально высоковольтным материалом, т.е. материалом с рабочим потенциалом более положительным, чем рабочий потенциал кобальтата лития, может быть обратная шпинель  $\text{LiNiVO}_4$ , экстракция лития из которой происходит при потенциалах около 4,9 В относительно литиевого электрода. В [9] было обнаружено, что замещение части марганца на хром в таком популярном материале как литий-марганцевая шпинель  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  позволяет получить материал, способный к обратимому внедрению и экстракции лития в диапазоне потенциалов от 3,4 до 5,4 В. На разрядных и зарядных кривых для электродов с таким материалом регистрируются две ступени – в областях потенциалов около 4,9 и около 4,0 В. Более высоковольтная ступень определяется редокс-превращениями хрома, более низковольтная соответствует превращениям марганца. Определённый толчок к развитию исследований по высоковольтным материалам дали публикации 1997-1999 г.г. [10 – 19].

Все высоковольтные материалы, изученные в этот первый период, относятся к категории замещенных литий-марганцевых шпинелей (за исключением  $\text{LiNiVO}_4$ ). И сейчас такие материалы считаются очень перспективными. Позже перечень высоковольтных материалов пополнился литированным фосфатом кобальта ( $\text{LiCoPO}_4$ ), а также фторированными фосфатами и фторированными марганцевыми шпинелями.

Использование высоковольтных материалов неизбежно сопряжено с проблемой отыскания электролитов, устойчивых в контакте с такими материалами.

## 1.2 Материалы положительного электрода ЛИА

### 1.2.1 Стрoение поверхностной пленки материалов положительного электрода

Было установлено, что органические компоненты электролита термодинамически нестабильны на поверхности металлического лития и литированного графита, в результате чего происходит процесс восстановления этих компонентов на поверхности электрода с образованием поверхностной пленки [20]. Это связано с тем, что RedOx потенциалы большинства материалов отрицательных электродов имеют низкие значения и процессы, происходящие на электродах, приводят к образованию на их поверхности продуктов окисления применяемых электролитов. Однако, наличию, структуре и механизму формирования межфазной поверхности пленки на материалах положительного электрода уделено гораздо меньше внимания. Широко применяемые

материалы положительного электрода обычно заряжаются до потенциалов 3,7 В и 4,1 В, и при этих потенциалах стандартные электролиты считаются стабильными. В работах [21 – 23] показано, что  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  существует на большинстве оксидов переходных металлов. Методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса, газовой хроматографии с масс-селективным детектированием, сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и термогравиметрического анализа было показано изменение на поверхности материала, связанное с образованием продуктов взаимодействия материала с компонентами электролита (ЭК, ДМК, ЭМК и пр.). Процесс формирования поверхностной пленки на материале несколько отличается от аналогичного процесса на поверхности графитового электрода или лития. Высокий окислительный потенциал положительного электрода приводит к окислению компонентов электролита вблизи поверхности [20]. При этих потенциалах происходит выделение  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и окисление органического растворителя (рисунок 1.1).

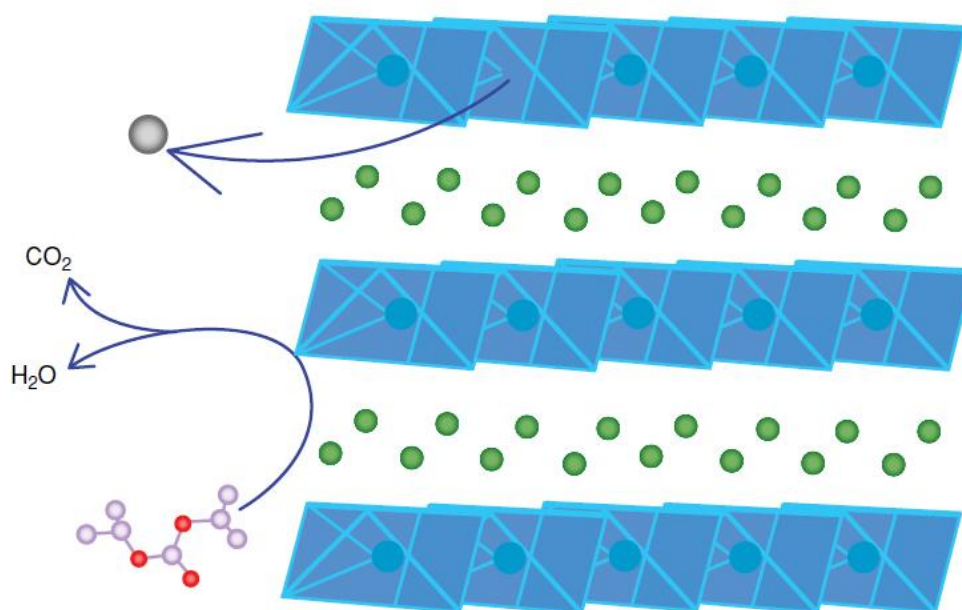


Рисунок 1.1 – Схема окисления электролита при высоких потенциалах [20]

### 1.2.2 Слоистые тройные оксиды марганца-никеля-кобальта

Один из распространенных вариантов высоковольтных материалов – это материалы общей формулы  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  ( $x + y + z = 1$ ), из которых наибольшее значение имеет материал  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (обозначаемый как NMC). Впервые такой материал упоминается в работе [24]. В этой работе слоистый  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  был

получен твердофазным синтезом при температуре 1000 °С. При циклировании в интервале потенциалов от 3,5 В до 5,0 В материал имел удельную ёмкость 200 мА ч/г. Как правило, NMC имеет хорошо выраженную слоистую структуру с гексагональной решеткой типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (пространственная группа  $R\bar{3}m$ ).

В работе [25] предложено две модели строения материала (рисунок 1.2), выбранные в качестве крайних случаев с точки зрения распределения Co, Ni и Mn в формуле  $\text{Li}_{1-x}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ . В исходном состоянии никель, кобальт и марганец находятся, соответственно, в состоянии 2+, 3+ и 4+ и при циклировании реализуются переходы  $\text{Ni}(2+/4+)$  и  $\text{Co}(3+/4+)$ , причем по мере анодного делиитирования вначале происходит переход  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  (при увеличении  $x$  в формуле  $\text{Li}_{1-x}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  от 0 до 1/3), затем переход  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  (при  $x$  в интервале  $1/3 < x < 2/3$ ), и наконец,  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  (при увеличении  $x$  от 2/3 до 1) [25]. Именно такая схема RedOx-процессов обеспечивает значение теоретической удельной ёмкости 277,5 мА ч/г.

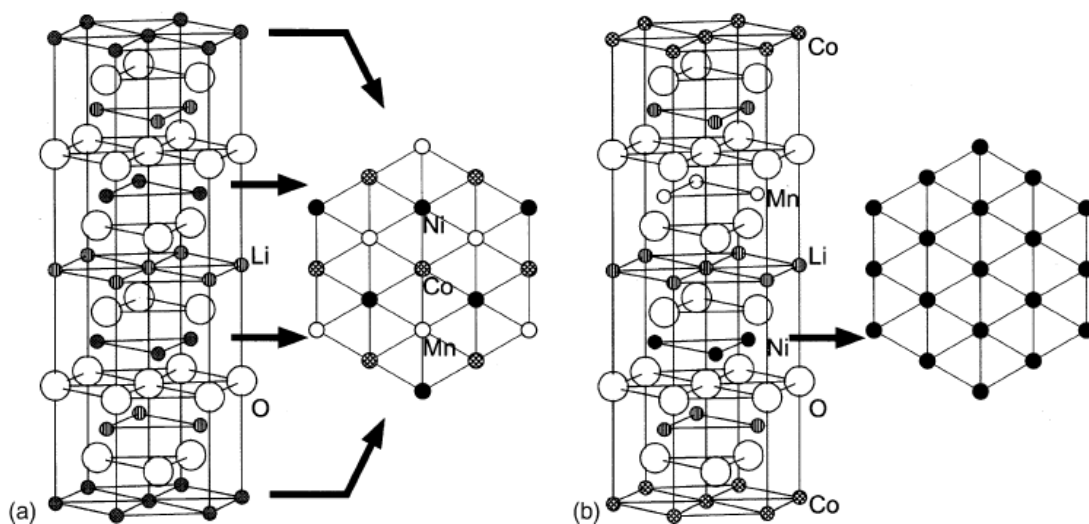


Рисунок 1.2 – Структурные модели строения  $\text{Li}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ : (a) состоящего из  $[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  пластин с пространственной сверхрешеткой  $[\sqrt{3} \times \sqrt{3}]R\bar{3}0^\circ$ ; (b) состоящего из чередующихся пластин  $\text{CoO}_2$ ,  $\text{NiO}_2$  и  $\text{MnO}_2$  [25]

Устойчивость NMC при циклировании показана в работах [26, 27]. Авторы объясняют это тем, что в кристаллической решетке происходят минимальные изменения. Так при извлечении Li из  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  при  $x = 2/3$  объём единичной кристаллической ячейки не изменяется и составляет  $100 \text{ \AA}^3$ , а при  $x = 1$  составляет  $95 \text{ \AA}^3$ .

Методы синтеза материала NMC очень разнообразны: синтез из расплавов [28], гидротермальный синтез [29], в том числе с использованием микроволнового излучения

[30], методы «сжигания» [31, 32], микроэмульсионные методы [33], методы термической полимеризации [34], методы «мягкой химии» [35], суспензионный метод [36, 37], золь-гель процесс, методы соосаждения, методы твердофазного синтеза,

В типичном золь-гель процессе [38 – 40] готовят раствор стехиометрической смеси  $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , в который добавляют лимонную кислоту в качестве хелатирующего агента. После корректировки pH раствор упаривают до получения прозрачного геля. Этот гель сушат на воздухе при температуре  $120\text{ }^\circ\text{C}$  и затем отжигают при температуре  $450\text{ }^\circ\text{C}$  до полной карбонизации органических компонентов. Полученный продукт размалывают в шаровой мельнице и спекают при температуре  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . Полученный таким способом материал по данным рентгенограмм (рисунок 1.3) идентифицирован как слоистый оксид на основе гексагональной структуры  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ .

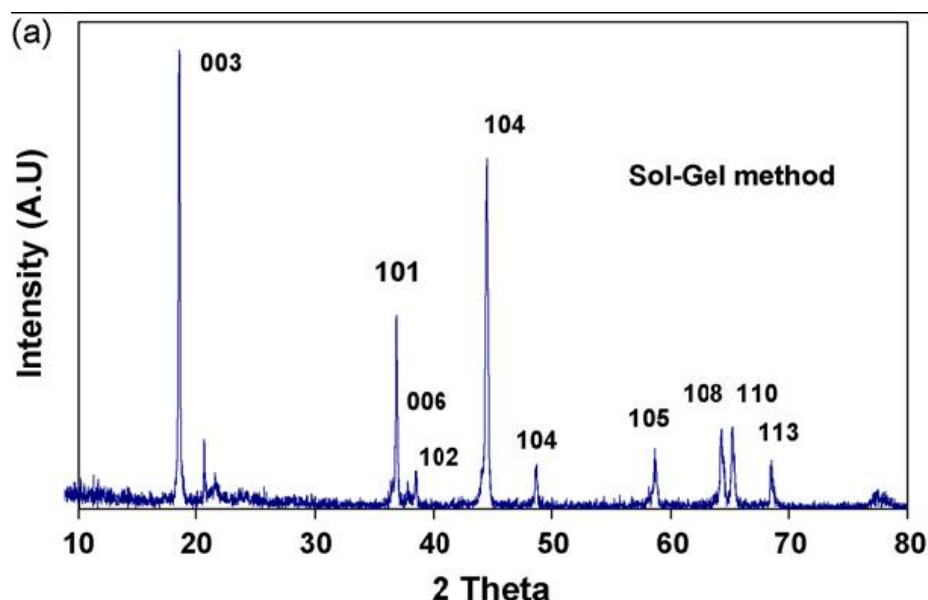


Рисунок 1.3 – Рентгенограмма материала  $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , полученная золь-гель методом [39]

В методе соосаждения обычно используют осаждение смеси гидроксидов  $\text{M}(\text{OH})_2$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) [41 – 48]. Типичная процедура выглядит следующим образом: стехиометрические количества растворов смеси ацетатов  $\text{Mn}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  осаждают раствором смеси гидроксидов натрия (или калия) и аммония при непрерывном перемешивании. После отделения и промывки осадка его высушивают при температуре от  $80\text{ }^\circ\text{C}$  до  $120\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 8 и более часов. Высушенный осадок пропитывают в стехиометрическом соотношении гидроксидом



лития  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  и отжигают при температурах  $400\text{ }^\circ\text{C}$  –  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , затем спекают при температуре  $900\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 20 часов.

Обычно в твердофазном синтезе [50 – 53] исходными веществами являются оксиды лития, никеля, марганца и кобальта либо их ацетаты. Стехиометрическую смесь этих компонентов с добавлением избытка щавелевой кислоты обрабатывают в шаровой мельнице, затем сушат при температуре  $120\text{ }^\circ\text{C}$  и сразу отжигают.

В работе [52] проведено сравнение материалов, полученных отжигом прекурсора при температурах  $700$ ,  $800$ ,  $900$  и  $950\text{ }^\circ\text{C}$ . На основании результатов рентгеноструктурного анализа было установлено, что материал, отожжённый при температуре  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , характеризуется минимальным катионным смешением (максимальным значением отношения интегральных интенсивностей пиков (003) и (104) –  $I_{(003)}/I_{(104)}$ ). Этот материал проявлял максимальную разрядную ёмкость и минимальную скорость деградации при циклировании (рисунок 1.4).

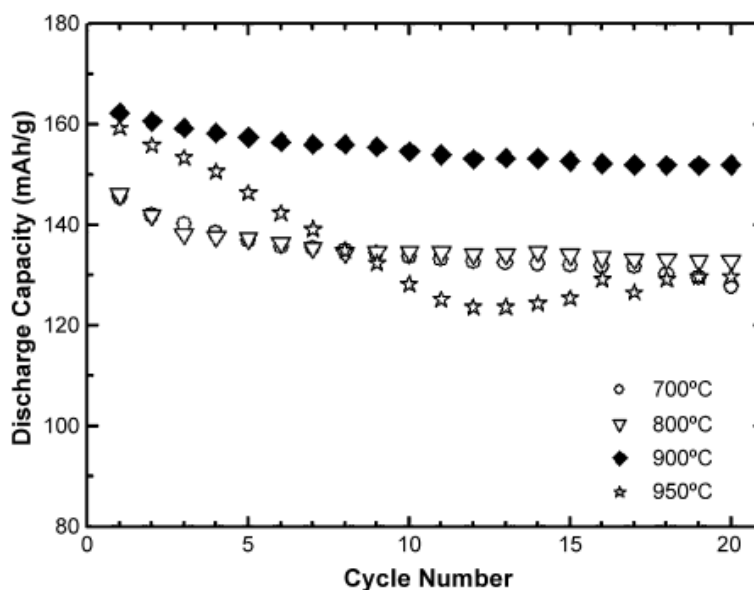


Рисунок 1.4 – Циклирование образцов материала  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  в диапазоне напряжений  $3 - 4,3\text{ В}$ , отожжённых при различных температурах [52]

В работе [41] отмечается заметное влияние условий осаждения гидроксидов (рН, концентрация ионов аммония, скорость перемешивания) на пикнометрическую плотность осадков (таблица 1.1), а также температуры отжига материала (рисунок 1.5) на разрядную емкость конечного продукта – лучшие результаты получены при температуре отжига  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  ( $168\text{ мА ч/г}$  после 25 циклов). В ряде других работ также

отмечается сильное влияние технологических параметров синтеза NMC на структуру и свойства полученного материала [36, 42].

Таблица 1.1 – Условия синтеза порошков  $(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{(OH)}_2$  [41]

Пример	pH	Концентрация $\text{NH}_4^+$ (моль $\text{дм}^{-3}$ )	Скорость перемешивания (об/мин)	Плотность ( $\text{г см}^{-3}$ )	
				$(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{(OH)}_2$	$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$
P1	11,0	0,24	1000	1,79	2,28
P2	11,5	0,24	1000	1,12	1,64
P3	12,0	0,24	1000	1,11	1,51
P4	11,0	0,12	600	1,42	2,04
P5	11,0	0,24	600	1,57	2,07
P6	11,0	0,36	600	1,70	2,23
P7	11,0	0,36	400	1,45	2,12
P8	11,0	0,36	600	1,68	2,35
P9	11,0	0,36	1000	1,79	2,39

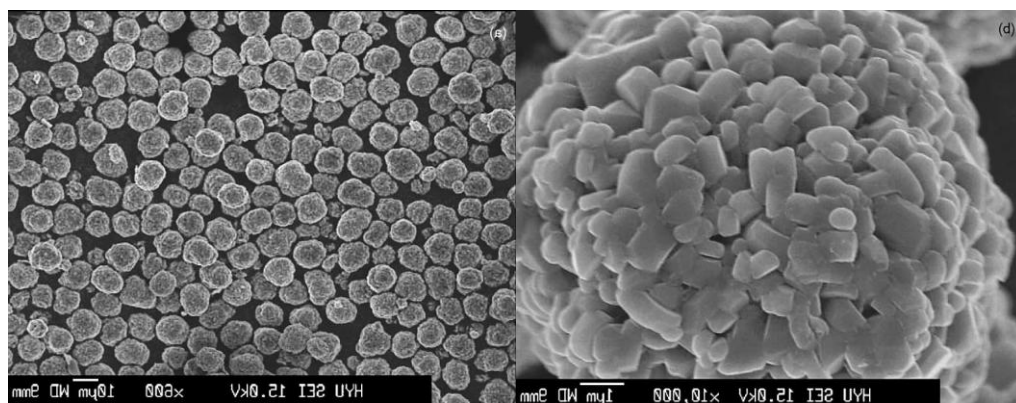


Рисунок 1.5 – СЭМ микрофотография  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , отожженного при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 10 часов, при низком (а) и высоком (б) увеличении [41]

Неоднократно предпринимались попытки улучшить характеристики NMC путём допирования, в частности, допирования алюминием [40, 54, 55]. В работе [55] изучен весь спектр составов  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Al}_{1/3-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1/3$ ) и также сделан однозначный вывод, что разрядная ёмкость увеличивается с ростом содержания кобальта и максимальную ёмкость имеет недопированный  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ . В [40] проведено сравнение недопированного  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  с аналогичным материалом, где алюминий замещает часть никеля:  $\text{Li}[\text{Ni}_{0,32}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Al}_{0,01}]\text{O}_2$ . Введение всего 1% алюминия взамен никеля привело к уменьшению катионного смешения. В результате, замещённый материал имел несколько меньшую ёмкость при малых токах (в режиме

C/5), но уже при разряде в режиме 1C различие в ёмкости исчезло, а в режиме 5C допированный материал имел ёмкость (110 мА ч/г) в полтора раза больше, чем исходный NMC (80 мА ч/г).

Проблема взаимодействия с электролитом стоит довольно остро, попытки решить её с помощью нанесения на поверхность частиц NMC различных защитных покрытий проводились различными авторами [32, 45, 47, 48, 53, 56 – 58].

Y. Kim, H. S. Kim, S. W. Martin [47] наносили покрытие  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на материал NMC следующим способом: порошок NMC и  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Al}$  перемешивали в течение 10 минут, затем смесь сушили при  $130\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10 часов и спекали при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 часов (рисунок 1.6). Было предположено, что слой покрытия Li – Al – O сформирован на поверхности между NMC и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в процессе заряда – разряда. Этот слой способен защитить материал катода от растворения в электролите, а также стабилизировать многоуровневую структуру  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ . Это основные причины увеличения циклируемости материала с покрытием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Материал с покрытием имел разрядную ёмкость 125 мА ч/г после 50 циклов, тогда как без покрытия – 110 мА ч/г.

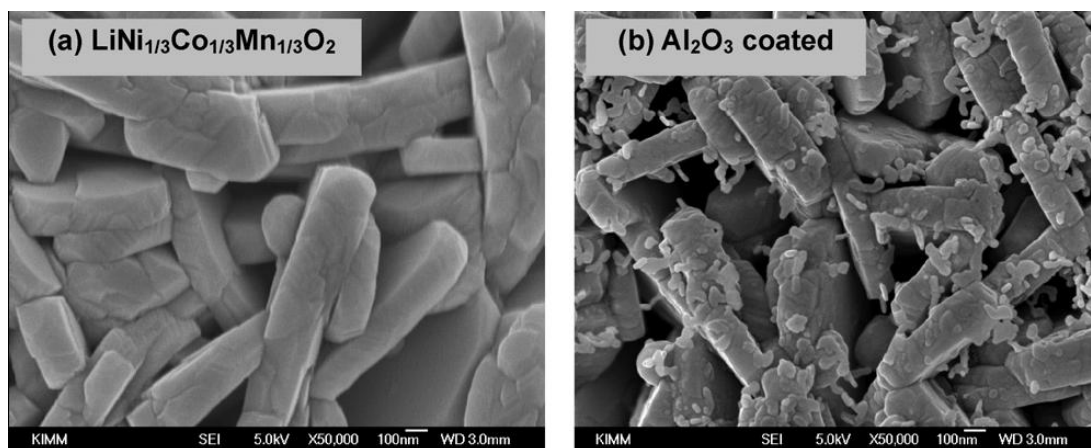


Рисунок 1.6 – СЭМ микрофотография  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  без покрытия (a) и с покрытием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b) [47]

В [59] описано защитное покрытие из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , нанесенное методом атомно-послойного осаждения. Показано, что уже четырёх мономолекулярных слоёв покрытия достаточно для некоторого повышения начальной ёмкости и существенного улучшения циклируемости. Увеличение толщины покрытия до 10 слоёв приводит к заметному снижению ёмкости до 40 мА ч/г и ускорению деградации при циклировании.

Также изучались материалы с покрытием из фторида кальция [48, 53]. Для этого в суспензию NMC в разбавленном растворе нитрата кальция при непрерывном

интенсивном перемешивании добавляли по каплям раствор фторида аммония, создавая при этом покрытие фторида кальция 1,0 % по массе; 3,0 % по массе и 5,0 % по массе [48]. После высушивания осадка его прокаливали на воздухе при температуре 600 °С в течение 6 часов. Начальные зарядно-разрядные характеристики электродов с образцами без покрытий и с покрытием отличаются незначительно. Однако скорость деградации образцов без покрытия оказалась больше, чем для покрытых образцов (рисунок 1.7). Предполагается, что эта деградация при циклировании связана, главным образом, с взаимодействием NMC с электролитом (точнее, со следами HF), приводящим к образованию пассивного слоя, имеющего повышенное сопротивление. Наличие фторидного покрытия, по мнению авторов, тормозит взаимодействие NMC с электролитом. В [48] отмечается, что существует некоторое оптимальное количество покрытия – около 1% от массы NMC.

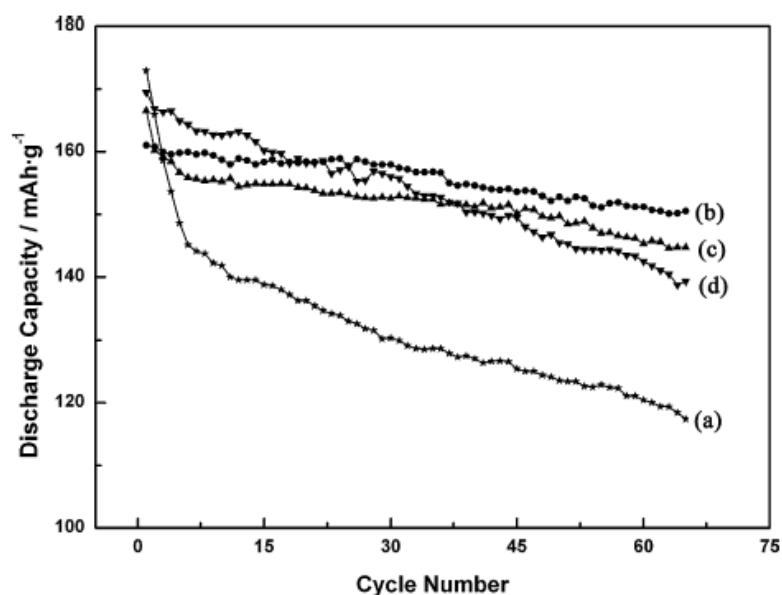


Рисунок 1.7 – Циклирование материала LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> без покрытия (a) и с покрытием CaF<sub>2</sub> 1,0% (b), 2,0% (c), 5,0% (d). Режим заряда – разряда: 2,5–4,6 В током 0,15C [48]

Покрытие поверхности NMC углеродом [45, 56] преследует цель повышения электропроводности активного слоя. Такие покрытия наносятся обычными методами карбонизации органических компонентов-прекурсоров (сахароза, крахмал, лимонная кислота). В работе [45] поверхностная модификация проведена с помощью сахарозы и крахмала, путем тщательного перемешивания NMC с прекурсорами и термической обработкой на воздухе при 600 °С в течение 30 минут. Разрядная емкость составила

выше 150 мАч/г в диапазоне напряжений 2,5 – 4,2 В против лития при плотности тока  $C/12$  –  $2C$  с увеличением на 8% для поверхностно-модифицированных NMC материалов положительного электрода (рисунок 1.8).

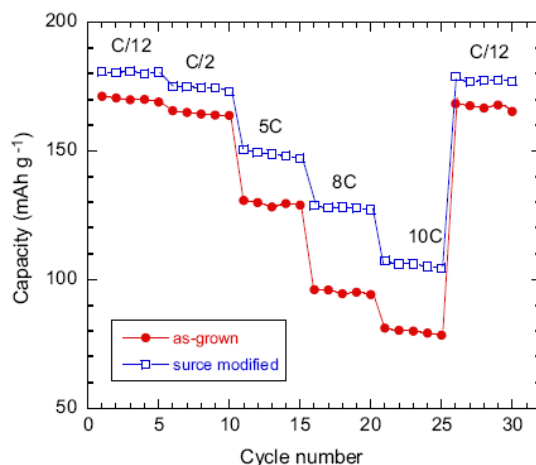


Рисунок 1.8 – Разрядная емкость при потенциалах 4,5 и 2,5 В против лития в зависимости от номера цикла для материалов без и с поверхностной модификацией [45]

### 1.2.3 Замещённые литий-марганцевые шпинели

В первоначальных вариантах литий-ионных аккумуляторов в качестве активного материала положительного электрода широко использовалась простая литий-марганцевая шпинель  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . При функционировании таких электродов реализуется RedOx-система  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ , обеспечивающая рабочий потенциал около 4 В относительно литиевого электрода и теоретическую емкость 148 мА ч/г. Однако, во время циклирования материал значительно ухудшает свои электрохимические характеристики (высокая скорость деградации удельной емкости), причиной этому является значительные изменения в объеме материала [61, 62]. Необратимая потеря емкости  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  связана с формированием тетрагональной шпинели  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ , которая известна плохой способностью к циклированию из-за наличия  $\text{Mn}^{3+}$ , образующегося при глубоком разряде. Деинтеркаляция / интеркаляция Li из материала  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  не является однородным процессом по всему положительному электроду, вызывает деформацию в некоторых частицах, в то время как другие остаются в первоначальном состоянии [63].

Замещение части атомов марганца на атомы никеля или железа позволяет реализовать другие RedOx-системы, в частности, систему  $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$ . При работе

положительных электродов со шпинелью состава  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  никелевая RedOx-система обеспечивает теоретическую удельную ёмкость 146,7 мА ч/г при рабочем потенциале 4,7 В. Марганец при этом остаётся в четырёхвалентном состоянии и при циклировании не возникают искажения Яна – Теллера [64].

В работе [65]  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  может существовать в двух пространственных кристаллических группах:  $\text{Fd}\bar{3}m$  гранецентрированная нестехиометрическая  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{4-\delta}$  шпинель и  $\text{P4}_3\text{32}$  примитивная кубическая стехиометрическая  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  шпинель. В первом случае в структуре шпинели марганец находится, главным образом, в состоянии  $\text{Mn}^{4+}$ , но некоторое количество ионов марганца находится в состоянии  $\text{Mn}^{3+}$ ; именно существование этих ионов компенсирует дефицит кислорода. В шпинели  $\text{P4}_3\text{32}$  весь марганец присутствует исключительно в четырёхзарядовом состоянии. Различие между этими двумя формами шпинели хорошо проявляется при рентгеноструктурном анализе (рисунок 1.9) и при электронномикроскопическом исследовании. Размер иона  $\text{Mn}^{3+}$  несколько больше, чем размер иона  $\text{Mn}^{4+}$ , так что параметр кубической решетки разупорядоченной шпинели (8,1733 Å) больше, чем аналогичный параметр упорядоченной шпинели (8,1677 Å).

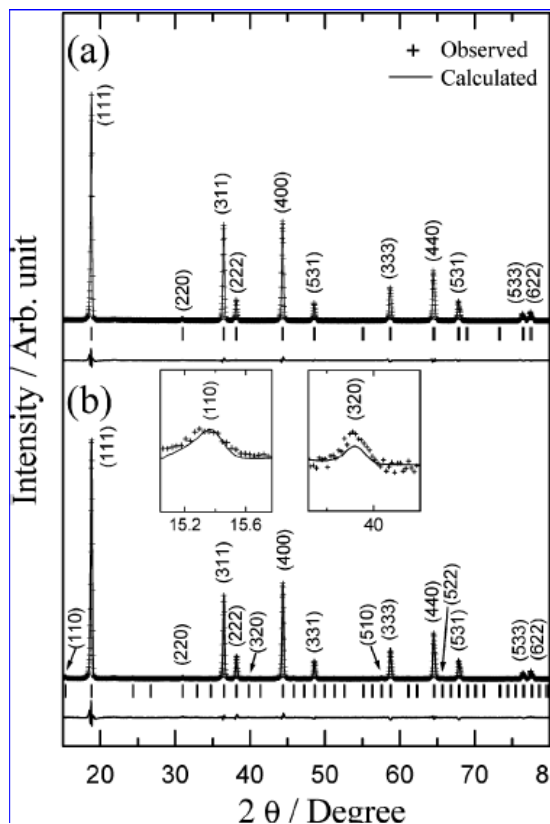


Рисунок 1.9 – Рентгенограммы порошков  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{4-\delta}$  (a) и  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  (b) [65]

Различие между разупорядоченной и упорядоченной формами шпинели  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  заметно проявляется в их электрохимическом поведении. При гальваностатическом циклировании электродов из упорядоченной  $\text{P4}_3\text{32}$  в наиболее распространенном электролите  $1\text{M LiPF}_6$  в смеси ЭК и ДМК или в аналогичных электролитах с алкиленкарбонатными смесевыми растворителями регистрируется одна почти горизонтальная ступень, соответствующая переходу никеля из четырехзарядового состояния в двухзарядовое и обратно при потенциале около  $4,7\text{ В}$  (рисунок 1.10) [65 – 71].

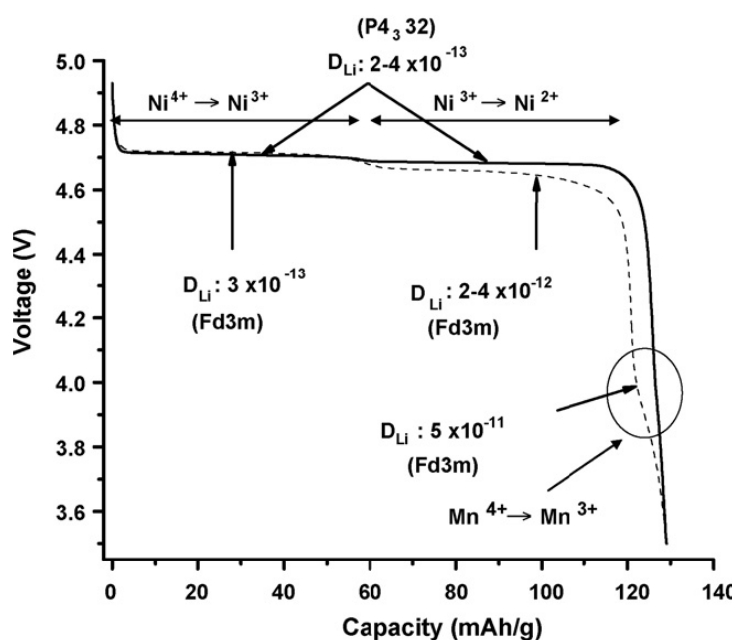


Рисунок 1.10 – Гальваностатический профиль для  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  шпинели со структурой  $\text{P4}_3\text{32}$  (сплошная линия) и  $\text{Fd}\bar{3}\text{3m}$  (прерывистая линия) [68].

При аналогичных экспериментах с электродами из разупорядоченной  $\text{Fd}\bar{3}\text{3m}$  нестехиометрической шпинели на разрядных и зарядных кривых регистрируются две хорошо выраженные площадки при потенциалах несколько положительнее и несколько отрицательнее  $4,7\text{ В}$ , соответствующих переходам  $\text{Ni}^{4+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ , а также небольшая площадка при потенциалах около  $4\text{ В}$ , соответствующая редокс-активности трёхзарядного марганца (рисунок 1.10) [68].

Описано множество разнообразных методов синтеза  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  и подобных соединений. Основные способы синтеза указаны в таблице 1.2. Оказалось, что существует некоторое определённое оптимальное время выдержки и температурный

режим, обеспечивающее наилучшие электрохимические характеристики полученного продукта.

Таблица 1.2 – Методы и условия синтеза  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

Метод синтеза	Условия синтеза	Ссылка
метод твердофазного синтеза	Смешивание $\text{NiCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 1:3 с избытком $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Высушенный при $400\text{ }^\circ\text{C}$ марганцево-никелевый прекурсор смешивают со стехиометрическим количеством $\text{Li}_2\text{CO}_3$ и отжигают при температурах от $700$ до $900\text{ }^\circ\text{C}$	[65, 67, 69, 72 – 76]
метод контролируемого отжига	Смесь $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , $\text{NiO}$ и $\text{MnO}_2$ тщательно размалывают в шаровой мельнице, затем нагревают до температуры $900\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $30$ град./мин, затем охлаждают до температуры $600\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $10$ град./мин	[77]
метод золь-гель	$\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде, раствор нагревают до температуры $50\text{ }^\circ\text{C}$ и добавляют хелатирующий агент – лимонную кислоту. Не прекращая перемешивания температуру раствора поднимают до $80 - 90\text{ }^\circ\text{C}$ , после чего образуется вязкий гель. Гель высушивают при постоянной температуре, полученный материал измельчают до достаточно тонкого порошка и отжигают в токе кислорода при температуре $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Получившийся продукт медленно охлаждают и повторяют процедуры измельчения и отжига	[76, 78 – 85]
метод соосаждения	Раствор $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ перемешивают с добавлением $\text{NaOH}$ или $\text{NH}_4\text{OH}$ . Получившийся прекурсор, смешивают с гидроксидом лития и отжигают при различных температурах	[71, 85 – 92]



Из других методов синтеза  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  следует отметить механохимический синтез [93], метод сжигания [76, 94, 95], синтез из расплавов [65, 72, 96]

Поскольку электрохимические свойства шпинелей  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  в значительной степени зависят от их структуры, предпринимались неоднократные попытки воздействовать на структуру таких шпинелей путём их допирования – замещения части никеля или марганца на иные элементы: Ti [73, 97, 98], Fe [99, 100], Cr [93, 101 – 106], Zn [107], Cu [108], Mo [109], W [110], Al [111].

Авторы Liu и Manthiram в работе [100] исследовали материал, в котором на атомы железа замещены как атомы марганца, так и атомы никеля. Материал  $\text{LiNi}_{0,42}\text{Fe}_{0,08}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  показал наилучшие результаты циклирования, после 100 циклов удельная разрядная емкость составила 135 мА ч/г (рисунок 1.11). Такое замещение способствует стабилизации разупорядоченной структуры, образованию поверхностного слоя, в котором снижено содержание никеля (что способствует повышению стойкости в отношении окисления электролита), повышению электропроводности материала и повышению коэффициента диффузии лития.

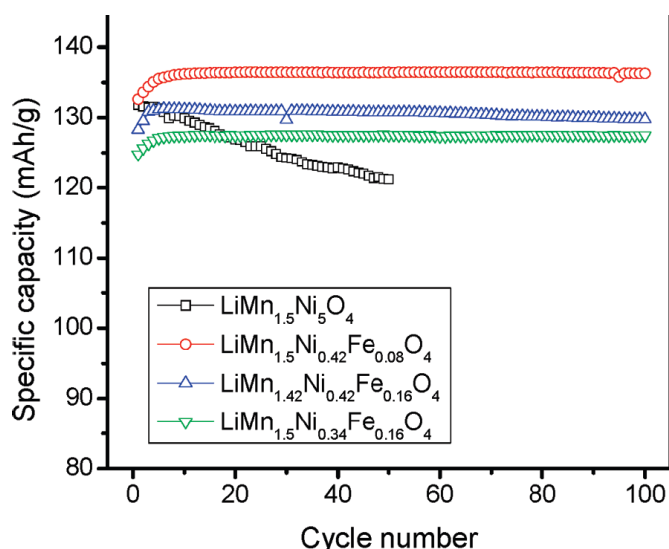


Рисунок 1.11 – Циклирование материала  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , допированного Fe [100]

При замещении хромом только никеля, т.е. при создании шпинелей  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$  ( $y < 0,2$ ), введение хрома приводит к росту содержания трехвалентного марганца, соответствующему росту четырехвольтовой площадки и сокращению высоковольтной площадки на разрядных кривых. В ряду замещенных шпинелей состава  $\text{LiMn}_{1,5-0,5y}\text{Ni}_{0,5-0,5y}\text{Cr}_y\text{O}_4$  повышение содержания хрома (увеличение

индекса  $y$ ) приводит к подавлению и без того небольшой четырехвольтовой площадки и увеличению ёмкости, отдаваемой при потенциале около 4,7 В. В ряду шпинелей  $\text{LiMn}_{1,5-0,33y}\text{Li}_{0,33y}\text{Ni}_{0,5-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$  увеличение содержания хрома вначале также приводит к подавлению четырехвольтовой площадки, а при  $y > 0,1$  вызывает обратный эффект. Лучшим составом признан  $\text{LiMn}_{1,45}\text{Ni}_{0,45}\text{Cr}_{0,1}\text{O}_4$ , обеспечивающий разрядную ёмкость 128 мА ч/г в диапазоне потенциалов от 5,0 до 4,2 В и деградацию ёмкости при циклировании всего 2% за 50 циклов. Кроме того, было обнаружено, что допирование хромом приводит к заметному снижению деградации электродов при их циклировании при повышенной (55 °С) температуре.

Общая проблема для всех высоковольтных материалов – это окисление электролита при высоких потенциалах. Решение этой проблемы ищут, с одной стороны, в создании более стойких к окислению электролитов (в частности, путём их модификации), а с другой стороны, в затруднении контакта поверхности высоковольтного сильного окислителя с электролитом за счёт нанесения покрытий на поверхность высоковольтного материала. Для шпинелей  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  эффективными защитными покрытиями оказались оксиды и фосфаты, в частности, оксиды цинка [81, 112, 113] и кремния [114], фосфат лития [115].

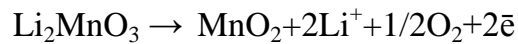
В литературе имеются указания на определенные зависимости между размером частиц и электрохимическими характеристиками. В работах [90] и [106] подтвержден тривиальный вывод о том, что уменьшение размеров частиц способствует улучшению характеристик электродов при повышенных токах разряда. В [116] описаны ажурные полые микросферы с нанометровыми структурными единицами. Электроды с таким материалом имели ёмкость 85 мАч/г при разряде в режиме 10С. Некоторое преимущество наноразмерного материала отмечено также в [117].

#### 1.2.4 Высоковольтные слоистые материалы $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiMO}_2$ и $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiM}_2\text{O}_4$

Моноклинный слоистый оксид  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ( $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ ) привлекает своей высокой теоретической разрядной ёмкостью, до 459 мА ч/г, низкой стоимостью, не токсичностью и безопасностью для окружающей среды по сравнению с коммерческими катодным материалом  $\text{LiCoO}_2$  [118]. Однако, такие факторы как плохая стабильность при циклировании, газовыделение и малая кулоновская эффективность, препятствуют

его применению в составе положительного электрода ЛИА. Для улучшения его электрохимических характеристик были использованы замещения части Co переходными металлами Mn, Ni.

Составы  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-x-y-z}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ , обогащенные марганцем и никелем, проявляют тенденцию принимать трехвалентное и четырехвалентное состояние. В этом случае катионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{Mn}^{4+}$  группируются локально, образуя нечто вроде структуры  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Поэтому такие материалы можно представить и в виде композитов  $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$ ), в которых плотно упакованные компоненты  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  и  $\text{LiMO}_2$  интегрированы в единую структуру.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  играет критическую роль, т.к. поставляет литий в слоистые области электрода, стабилизируя структуру при эксплуатации. Во время начального заряда экстракция лития происходит по следующей реакции [119 – 121]:



Предложена схема механизма реакции (рисунок 1.12), из которой видно, что в диапазоне напряжений 2,0 – 4,4 В происходит твердотельная окислительно-восстановительная реакция с участием ионов переходных металлов Ni и Co. В процессе заряда до 4,8 В образуется плато сопровождающееся потерей кислорода и выходом ионов металла из оксидного слоя.

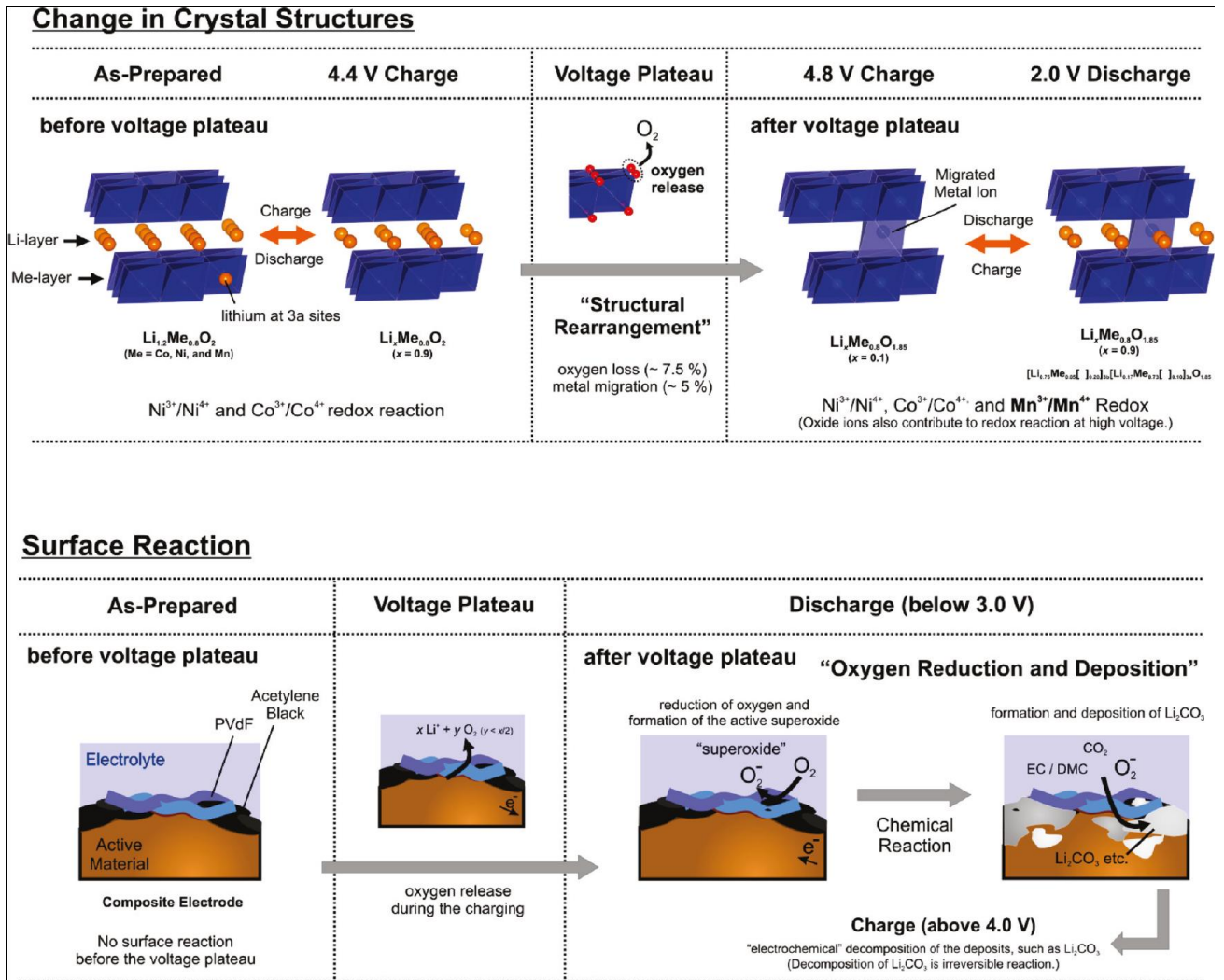


Рисунок 1.12 – Схемы предложенных механизмов реакций в материале

$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_{2-\delta}$  внутри материала и на поверхности [119]

Далее при 4,8 В происходит твердотельная окислительно-восстановительная реакция как с участием Ni и Co, так и Mn [119]. Выделяющиеся молекулы кислорода  $\text{O}_2$  на плато высокого напряжения (рисунок 1.12) в процессе разряда ниже 3 В электрохимически восстанавливаются на поверхности электрода. Электрохимическое восстановление  $\text{O}_2$  приводит к тому, что на поверхности электрода, в частности, на саже и оксидах образуется  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , который является побочным продуктом реакции восстановления компонентов электролита. Расход  $\text{O}_2$  с образованием  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , как раз и приводит к снижению обратимой емкости.

Таблица 1.3 – Состав и характеристики композитных материалов для ЛИА, циклируемых в диапазоне напряжений 2,0 – 4,8 В

Состав	Разрядная емкость, мА ч/г	Скорость (плотность тока, мА/г)	Воспроизводимость/ Кол-во циклов	$T_{\text{отжига}}$ , °С	ссылка
$0,5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	279,4	0,1С	–	850	[118]
$\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,133}\text{Mn}_{0,532}\text{Co}_{0,133}]\text{O}_2$	211,3	0,5С	196,6/50		
$0,4\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,6\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	325,6	0,1С	234,5/50	800	[1]
$\text{Li}[\text{Li}_{0,166}\text{Ni}_{0,166}\text{Mn}_{0,50}\text{Co}_{0,166}]\text{O}_2$					
$0,6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,4\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	270,4	0,1С	–	800	[1]
$\text{Li}[\text{Li}_{0,23}\text{Ni}_{0,102}\text{Mn}_{0,564}\text{Co}_{0,102}]\text{O}_2$					
$\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,54}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,13}]\text{O}_2$	290,1	20 мА/г	250/50	800	[2]
$0,4\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,39\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	286,2	20 мА/г	250/50	900	
$\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}]\text{O}_2$	265	20 мА/г	244/50	900	[122]
$\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,25}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_2$	272,9	20 мА/г	–	800	[123]
$\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$	266	0,1С	98%/50	900	[124]
	225,5	0,5С	91%/50		
$\text{Li}_{1,231}\text{Ni}_{0,154}\text{Mn}_{0,615}\text{O}_2$	261	20 мА/г	–	900	[125]

Материалы для ЛИА, формирующиеся в системах  $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiMO}_2$  или  $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiM}_2\text{O}_4$ , где  $M=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ , демонстрируют высокую удельную емкость, не менее 250 мАч/г при разряде током  $C/10$  и 220 мАч/г током  $C/2$  при заряде до напряжения 4,6 В относительно литиевого электрода [1 – 126]. Установлено, что кроме основной гексагональной фазы материал содержит в качестве второй фазы  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , по сути, являясь композитом. Тем не менее, в научных публикациях их состав часто приводят к условному брутто-составу, отвечающему стехиометрии твердого раствора на основе  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ . Например, материал  $0,5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  может быть представлен как твердый раствор  $\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,133}\text{Mn}_{0,532}\text{Co}_{0,133}]\text{O}_2$ . В таблице 1.3 представлены некоторые данные по характеристикам композитных материалов.

В работе [127] авторы исследовали состав  $0,5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ . Полученный материал показал первоначальную емкость 276,7 мА ч/г, а на втором и

третьем цикле заряда-разряда – 282,7 и 279,1 мА ч/г для плотности тока 25 мА/г. Проведенные испытания кулоновской эффективности были выполнены для 0,5С (125 мА/г) в диапазоне 2,0 – 4,8 В. Разрядные емкости 1 и 50 цикла были равны 211,31 и 196,64 мАч/г, т.е. потеря емкости за 50 циклов составила около 7% (рисунок 1.13). Разрядная емкость материала падает с увеличением скорости: для 0,1С она составила 279,4 мАч/г, а для 1С – 170,8 мАч/г.

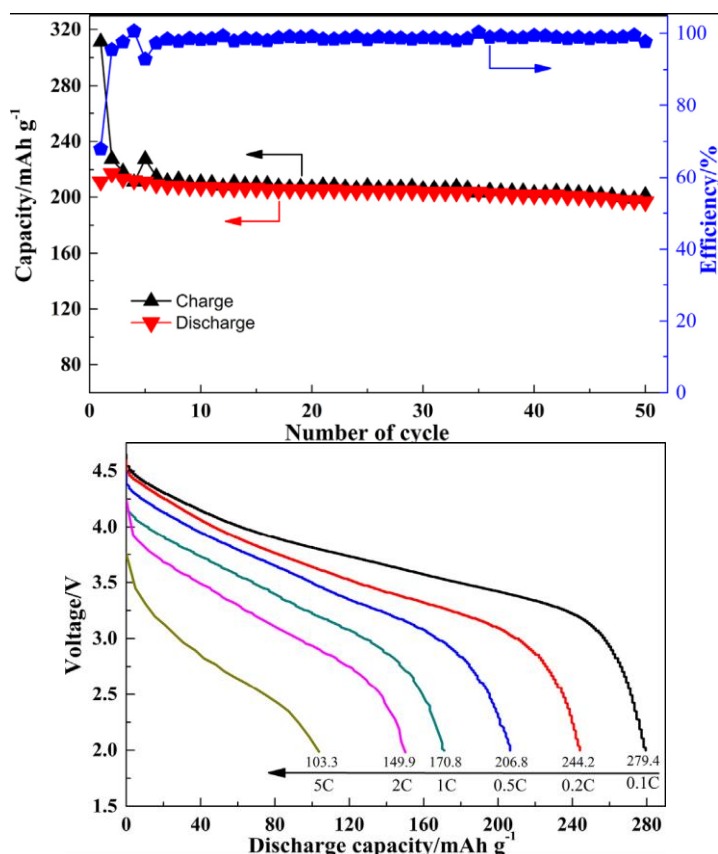


Рисунок 1.13 – Результаты циклирования материала  $0,5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  [127]

Исследование в широком диапазоне  $x = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$  материала из системы  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 - (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  приведено в [128]. Рентгенограммы (рисунок 1.14) указывают на доминирование фазы со структурой  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  с примесью моноклинной  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , чье относительно количество явно увеличивается от  $x = 0,6$  к  $x = 0,8$ .

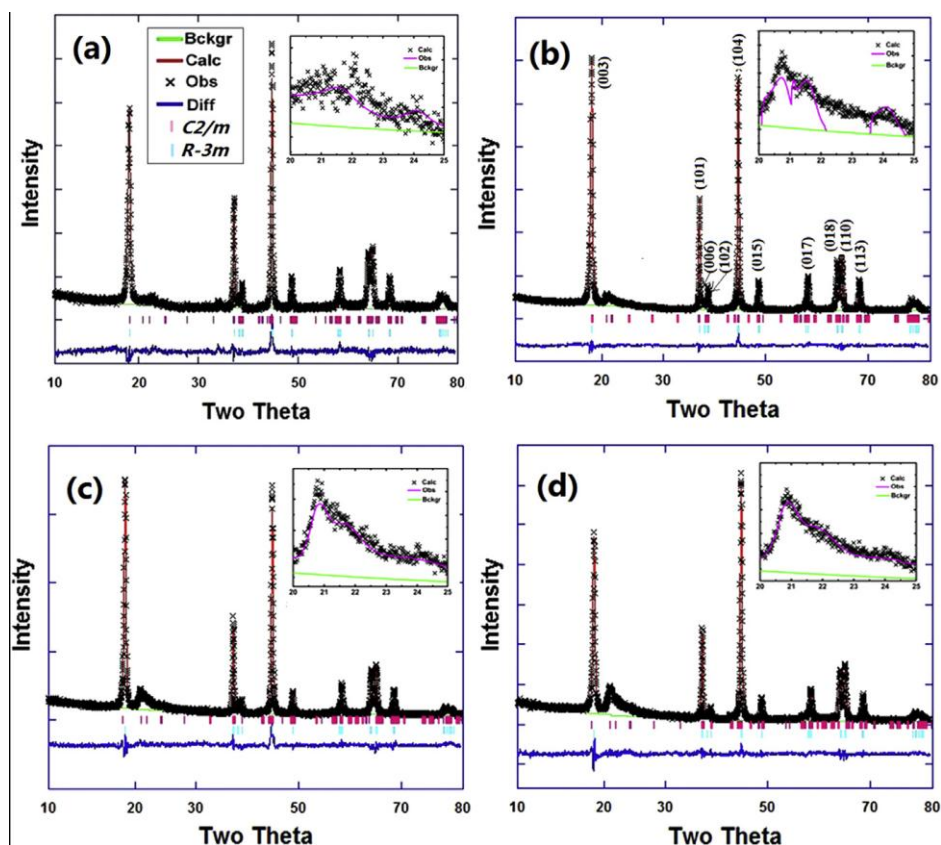


Рисунок 1.14 – Рентгенограммы материала  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 - (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  при  $x = 0,2$  (a);  $0,4$  (b);  $0,6$  (c);  $0,8$  (d) [128]

Электрохимические испытания показали, что начальная разрядная емкость образцов составила 134,9; 325,6; 270,4; 94 мА ч/г для  $x = 0,2$ ;  $0,4$ ;  $0,6$ ;  $0,8$ , соответственно. Образец  $0,8\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,2\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , с максимальным содержанием  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , продемонстрировал минимальную емкость и максимальную необратимость при циклировании. Авторы объясняют это большим содержанием  $\text{Mn}^{4+}$  и заметной экстракцией катиона лития. Образец  $0,2\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,8\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  с минимальным содержанием  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  также демонстрирует плохую циклируемость и низкую разрядную емкость вследствие перезаряда основного компонента  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  при верхней отсечке напряжения в 4,8 В. Емкость и стабильность композитных материалов зависят от синергического эффекта составляющих фаз  $\text{Li}_2\text{MnO}_3(\text{R-3m})$  и LNCM. Хотя последнюю фазу авторы рассматривают как  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (C2/m), это явно другой состав с измененным соотношением  $(\text{Ni}+\text{Co})/\text{Mn} > 2:1$ . В итоге лучшие показатели у образца  $0,4\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0,6\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , у него наибольшая емкость (325 мАч/г для 0,1С) и хорошая циклируемость, остаточная емкость после 50 циклов 234,5 мАч/г.

Изучению подвергались материалы  $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiMO}_2$  и  $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiM}_2\text{O}_4$ , синтезированные разными способами, наиболее распространенные из которых, метод осаждения [2, 125, 127, 129], комбинация осаждения с последующей микроволновой обработкой [128], твердофазное горение [122, 123, 130].

Кроме влияния методов синтеза исследовалось и влияние условий синтеза на материал. В работе [131] выполнили синтез  $\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Mn}_{0,54}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,13}]\text{O}_2$ , который продемонстрировал разрядную емкость в 290,1 мАч/г при плотности тока 20 мА/г. Материал получен растворением лития азотнокислого, никеля азотнокислого, кобальта ацетата и марганца ацетата в спирте. Кроме основной фазы со структурой  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  в них присутствует  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Полученные порошки подвергали термообработке при различных температурах 700 °С, 800 °С и 900 °С. Электрохимические испытания материала при напряжении 2,0–4,8 В показали, что LMNCO – 800 обладает максимальной начальной зарядной и разрядной емкостью, 364,2 и 290,1 мА ч/г, соответственно. Зарядная емкость приближается к теоретическому значению 377,1 мА ч/г. Однако начальная кулоновская эффективность низка и составляет около 79,7%. Потерю емкости можно отнести на счет необратимых потерь оксида лития из области  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , деградации электролита и прочих причин. Электрохимически неактивная область  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  становится активной после потери  $\text{Li}_2\text{O}$  его кристаллической решеткой при активации процесса примерно при 4,5 В. Однако, начальная разрядная емкость превышает теоретическое значение (276 мА ч/г, вычисленное после активации  $\text{LiMO}_2$ ,  $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ). Образец LMNCO – 900 продемонстрировал максимальную начальную зарядную и разрядную емкости, 352,7 и 286,2 мА ч/г, соответственно, при плотности тока 20 мА/г. Разрядная емкость обоих составов уменьшается медленно и стабилизируется при 250 мА ч/г.

Активно изучалось допирование материалов фтором [132], алюминием [133], хромом [134], магнием [135, 136], молибденом [137], рутением [138] и оловом [139]) и нанесением защитных покрытий на поверхность материала [140 – 146].

### 1.3 Требования к материалам положительного электрода для космического применения

Штатная эксплуатация литий-ионных аккумуляторных батарей (ЛИАБ) космического назначения имеет ряд специфических особенностей. Суммарный срок



службы ЛИАБ, требуемый изготовителем КА, составляет около 20 лет при циклическом ресурсе не менее 1500 циклов для геостационарной орбиты и 60000 циклов для низких околоземных орбит [147]. При работе на геостационарной орбите (ГСО) в течение 15 лет периоды хранения в заряженном состоянии (140 суток) чередуются с периодами циклирования (45 суток, 1 цикл в сутки, глубина разряда изменяется примерно по круговому закону) (рисунок 1.15). Для низких околоземных орбит (НОО) характерно непрерывное циклирование с длительностью цикла около 1,5 часа (заряд 0,9 часа, разряд 0,6 часа) в течение от 7 до 10 лет (рисунок 1.15).

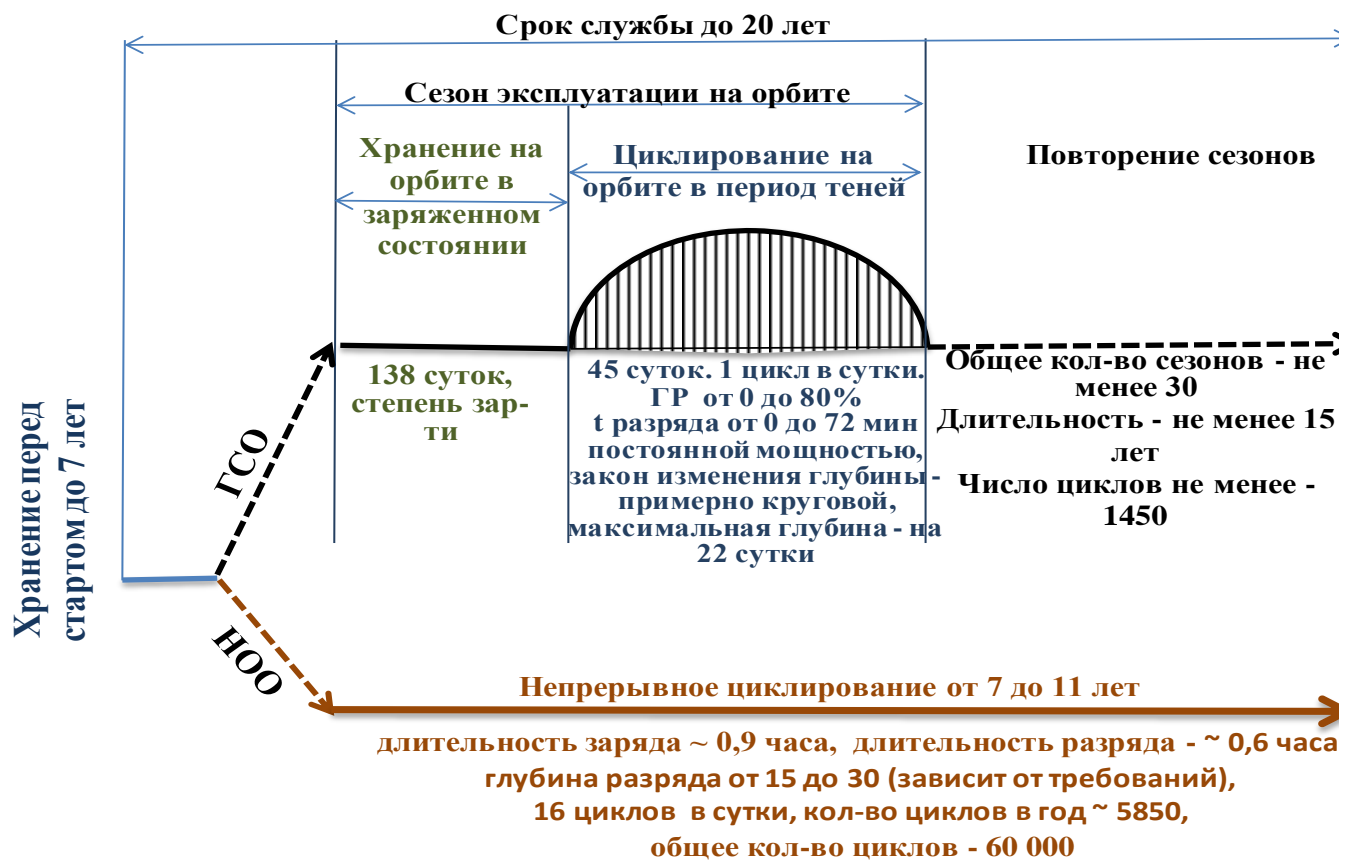


Рисунок 1.15 – Диаграмма штатной эксплуатации аккумуляторных батарей космического назначения

До настоящего времени при проведении ускоренных испытаний на циклический ресурс используется следующий подход:

1. Предполагается, что реальное циклирование в режимах ГСО, где циклы чередуются с периодами хранения ЛИА в заряженном состоянии на солнечных участках орбиты, эквивалентно непрерывному циклированию.

2. Предполагается, что циклический ресурс ЛИА имеет экспоненциальную зависимость от глубины разряда [148]. Это предположение позволяет заменять большее количество циклов с малой глубиной – эквивалентным меньшим количеством циклов большой глубины разряда, что значительно сокращает время набора эквивалентного количества циклов

Эти предположения позволяют значительно ускорить набор необходимого количества циклов, но остается вопрос об их правомерности применения, что подтверждается следующим. Результаты испытаний на сохраняемость [149] показывают, что при хранении в заряженном состоянии наблюдается деградация характеристик (без циклирования). Данные фирмы SAFT [148, 150] по определению циклического ресурса в режимах НОО показывают, что при увеличении глубины разряда наблюдается более резкое увеличение скорости деградации, чем описывается экспоненциальным законом.

Такие требования однозначно определяют необходимость ускоренного подтверждения, как циклического ресурса литий-ионного аккумулятора, так и прогнозирования его ресурсоспособности. Разработчики литий-ионных аккумуляторов космического применения не имеют единого способа ускоренного подтверждения циклирования ресурса, а в открытой печати не удается найти данные для конкретных предприятий. Для прогнозирования ресурсоспособности аккумулятора предпочтительны неразрушающие методы диагностики, позволяющие определить состояние аккумулятора без потери энергии. В качестве диагностических параметров может использоваться: НРЦ, сопротивление, реакция на тестовый электрический сигнал.

Требования длительного циклического ресурса к материалам положительного электрода ЛИА влечет за собой и требования к микроструктурным параметрам активного материала. Микроструктурные характеристики, такие как гексагональная упорядоченность материала ( $R$ -фактор) и степень катионного смещения ( $I_{(003)}/I_{(104)}$ ) слоистых материалов  $\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$  и  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Al}_{0,05}\text{O}_6$ , а также их влияние на электрохимические свойства положительного электрода хорошо известны [3, 7, 52]. В этих работах показано, что для достижения высоких электрохимических характеристик положительного электрода значение  $I_{(003)}/I_{(104)}$  должно быть больше чем 1,2, однако предельное значение этого параметра не приводится, как не приводятся и

количественные зависимости электрохимических характеристик электрода от структурных параметров материала. Также не следует исключать, что на отношение интенсивностей может влиять текстура порошка [151].

Литий-обогащенные слоистые композиты, с общей формулой  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiMeO}_2$  (Me = Co, Ni, Mn т.д.) – перспективные материалы, так как они обладают емкостью уровня 300 мА·ч/г, тогда как для других слоистых оксидов это величина составляет 150 – 180 мА·ч/г [152]. Однако существует ряд ограничений при работе с этими материалами, это и электролит, применяемый при работе при высоких напряжениях, и структура этих композитов. Химический состав этих катодных материалов влияет на электрохимические свойства положительного электрода ЛИА. Так в работе [153] показано, что для материалов с разным химическим составом  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,13}\text{Mn}_{0,54}\text{Co}_{0,13}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,16}\text{Mn}_{0,56}\text{Co}_{0,08}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,18}\text{Mn}_{0,58}\text{Co}_{0,04}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,48}\text{Co}_{0,12}\text{O}_2$ , и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,52}\text{Co}_{0,08}\text{O}_2$  увеличение содержания ионов никеля приводит к снижению сопротивления переноса заряда, которое увеличивает разрядную емкость положительного электрода.

Из литературы известно как влияет содержание ионов лития в материалах типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  в процессе заряда или разряда на напряжение [154], а также как составляющие внутреннего сопротивления зависят от напряжения [155]. В работе [156] показано, что на электрохимические свойства положительного электрода влияет содержание кобальта в материале  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  и определено что при  $x = 0,3$  материал обладает наибольшей электронной проводимостью. Однако влияние содержания ионов кобальта на электрохимические характеристики положительного электрода на основе других материалов в группе  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  неизвестно.

#### 1.4 Электрохимические методы исследования материалов положительного электрода

Среди электрохимических методов, нашедших широкое применение для исследования протекания электрохимического процесса интеркаляции / деинтеркаляции, распространены следующие методы: хронопотенциометрия, хроноамперометрия, циклическая вольтамперометрия, электрохимический импеданс [154]. Для определения кинетических и диффузионных параметров процесса интеркаляции применяются различные электрохимические релаксационные методы

[157, 158]. Среди них распространены следующие методы: потенциометрическое прерывистое титрование (PITT), гальваностатическое прерывистое титрование (GITТ), электрохимический импеданс (EIS) и циклическая вольтамперометрия (CV). Однако, электрохимические методы имеют ряд недостатков. Так, например, метод CV не позволяет найти зависимость коэффициента диффузии иона лития в катодном материале от концентрации иона лития. При использовании методов PITT, GITТ и EIS возникает сомнение в корректности применения соотношений линейной диффузии к композитным электродам, которые дают искаженный электрохимический отклик из-за пористой структуры и присутствия в них связующих веществ и электропроводной добавки [159]. Несмотря на то, что электрод имеет сложную микроструктуру, его можно представить, как комбинацию идентичных микроэлектродов (сферических частиц, окруженных электролитом и имеющих контакт с токоотводом). В работе [160] протекание диффузии рассматривается в сферическом слое, прилегающем к поверхности частицы, и такой слой принимается довольно тонким в области достаточно высоких частот по сравнению с радиусом частицы. Такое предположение и позволяет применять соотношения линейной диффузии к сферическому слою. Еще одним мешающим фактором, который невозможно исключить при использовании PITT, GITТ и CV методов при определении коэффициента диффузии иона лития в материале является наличие пленки на поверхности активного материала, которая вносит дополнительное сопротивление в измеряемые значения. Таким образом, для определения коэффициента диффузии лития в катодном материале необходимо использовать такой метод, который бы позволял выделять вклад поверхностной пленки. В дальнейшем будут рассмотрены методы GITТ и EIS, поскольку они дают возможность достаточно точно разделять вклады различных составляющих электрохимической системы в ее суммарный отклик.

#### 1.4.1 Метод электрохимического импеданса

Метод электрохимического импеданса основан на анализе частотного спектра комплексного сопротивления электрохимической системы. Спектр импеданса содержит исчерпывающую информацию об изучаемом объекте. Зарегистрированный в широком диапазоне частот, он содержит участки, отвечающие процессам с различными характерными временами. Вместе с тем, главной проблемой остается его правильная интерпретация. Возможным путем ее осуществления является математическое

моделирование или подбор эквивалентной схемы и определение с ее помощью основных кинетических параметров процессов. И в одном и в другом способе возникает проблема неоднозначности выбора уравнений или схемы с их соотношениями к реальной физической картине. Далее в работе будет рассмотрен способ аппроксимации спектров с помощью эквивалентной схемы.

#### *Аппроксимация спектров катодных материалов*

На рисунке 1.16 показаны электрохимические процессы на положительном электроде литий-ионного аккумулятора и частотный спектр его электрохимического импеданса. Интеркаляционные процессы в материалах положительного электрода сходны с процессами в материалах отрицательного [161]. К ним относятся (на рисунке 1.16 справа) [162]: электронная проводимость в частице и ионная в электролите в полостях между частицами. На поверхности каждой частицы происходит перенос заряда через границу фаз, включающий в себя сопротивление поверхностной пленки и сопротивление переноса заряда на границе электронной / ионной проводимости. Кроме того, ионы диффундируют в объем частицы. Прочие последующие процессы, такие, как образование новых кристаллических структур, также могут стать ограничивающим кинетическими процессами на частотах ниже 1 мГц. На рисунке 1.16 не указано сопротивление электролита и пористого сепаратора, сопротивление проводов, которые доминируют в высокочастотной области выше 10 кГц.

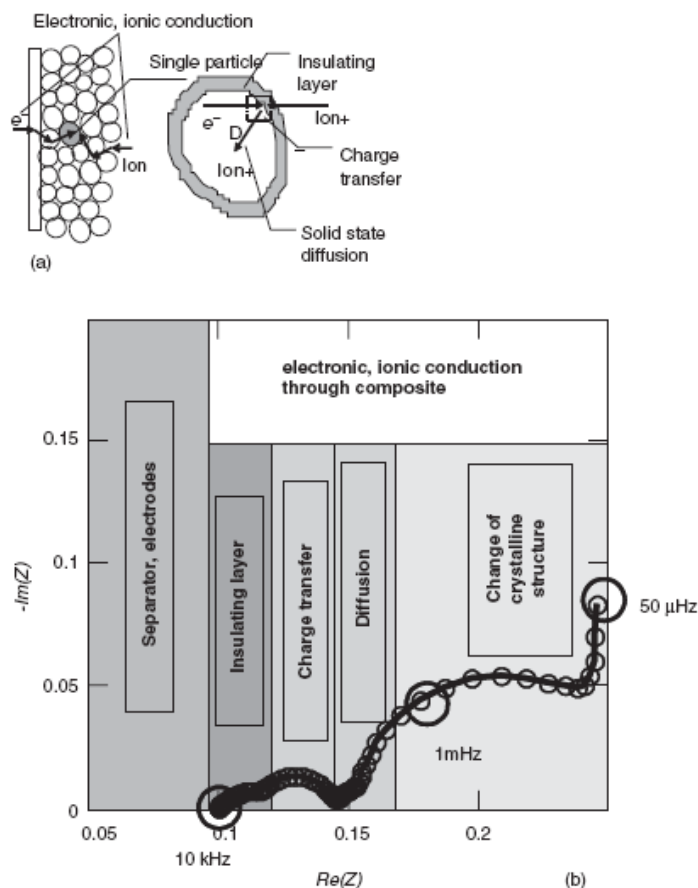


Рисунок 1.16 – Кинетические процессы для типичного литий-ионного аккумулятора (a) и спектр импеданса (b) [162]

Чаще всего для аппроксимации спектров применяются эквивалентные схемы, основанные на упрощениях и допущениях. Самым основным допущением является то, что описание кинетических процессов происходит с помощью электрических элементов:  $L$  – индуктивности,  $R$  – сопротивления,  $CPE$  – элемента постоянной фазы,  $C_{dl}$  – емкости двойного электрического слоя. Использование математических моделей для описания получаемых результатов сопряжено со сложностью привлечения большого количества параметров, которые необходимо получить из дополнительно проведенных исследований. Описание таких моделей для положительного электрода ЛИА подробно рассмотрено в работах [163, 164]. В дальнейшем будут рассмотрены различные варианты эквивалентных схем, предложенных для моделирования кинетических процессов в материалах.

Многочисленные работы Levi и Aurbach [161, 165, – 169], посвящены глубокому анализу результатов, полученных методом импеданса для электродных материалов как положительного, так и отрицательного электродов ЛИА. В этих работах применяется

эквивалентная схема, указанная на рисунке 1.17. В высоко- и среднечастотной областях авторы предлагают использовать цепочку из последовательно соединенных  $RC$ -элементов и соотносить эту комбинацию с переносом заряда через многослойную структуру SEI. На практике используют столько  $RC$ -элементов, сколько будет достаточно для хорошего описания экспериментального спектра. Для нахождения сопротивления SEI используют сумму сопротивлений во всех этих  $RC$ -элементах.

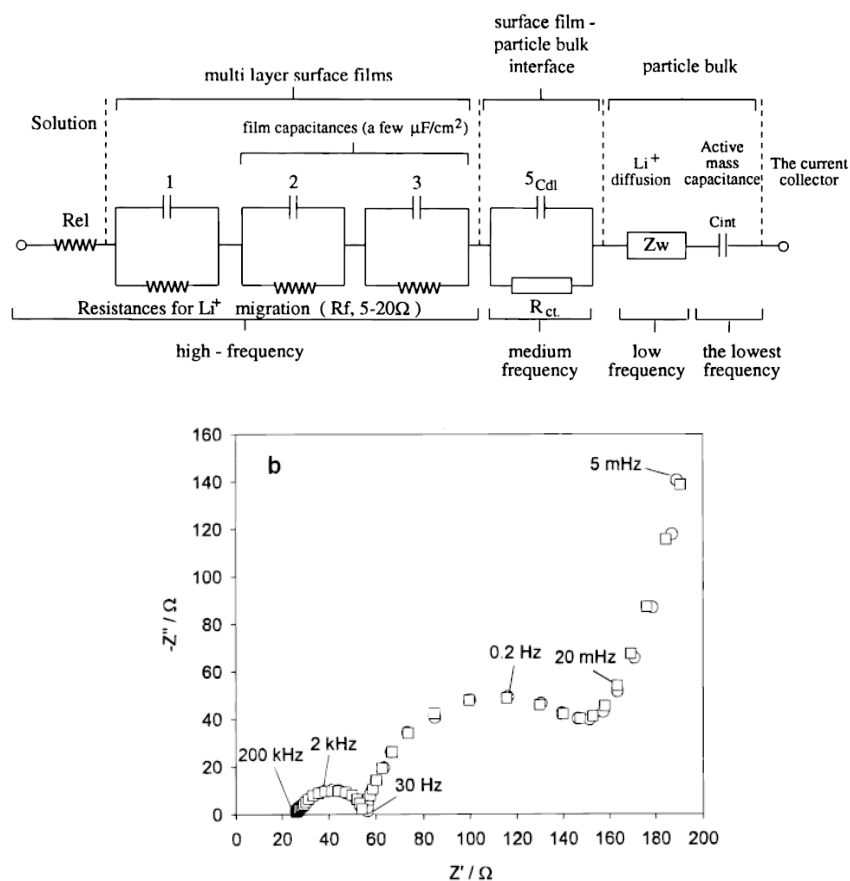


Рисунок 1.17 – Эквивалентная схема и спектр импеданса материала положительного электрода [161]

Среднечастотная область моделируется введением  $RC$ -элемента, в состав которого входит емкость двойного слоя и сопротивление переноса заряда через границу электрод | раствор  $R_{ct}$ . Замедленная диффузия, область характерных времен которой находится в диапазоне низких частот, моделируется последовательно включенным импедансом Варбурга  $W$ . В области сверхнизких частот спектр в схему последовательно включена емкость активного материала.

Еще один подход для моделирования спектра с помощью эквивалентных схем был рассмотрен в работах [170 – 177] основанный на том, что материалы

положительного электрода являются плохими проводниками и для улучшения электропроводности в качестве компонента активной массы добавляется сажа.

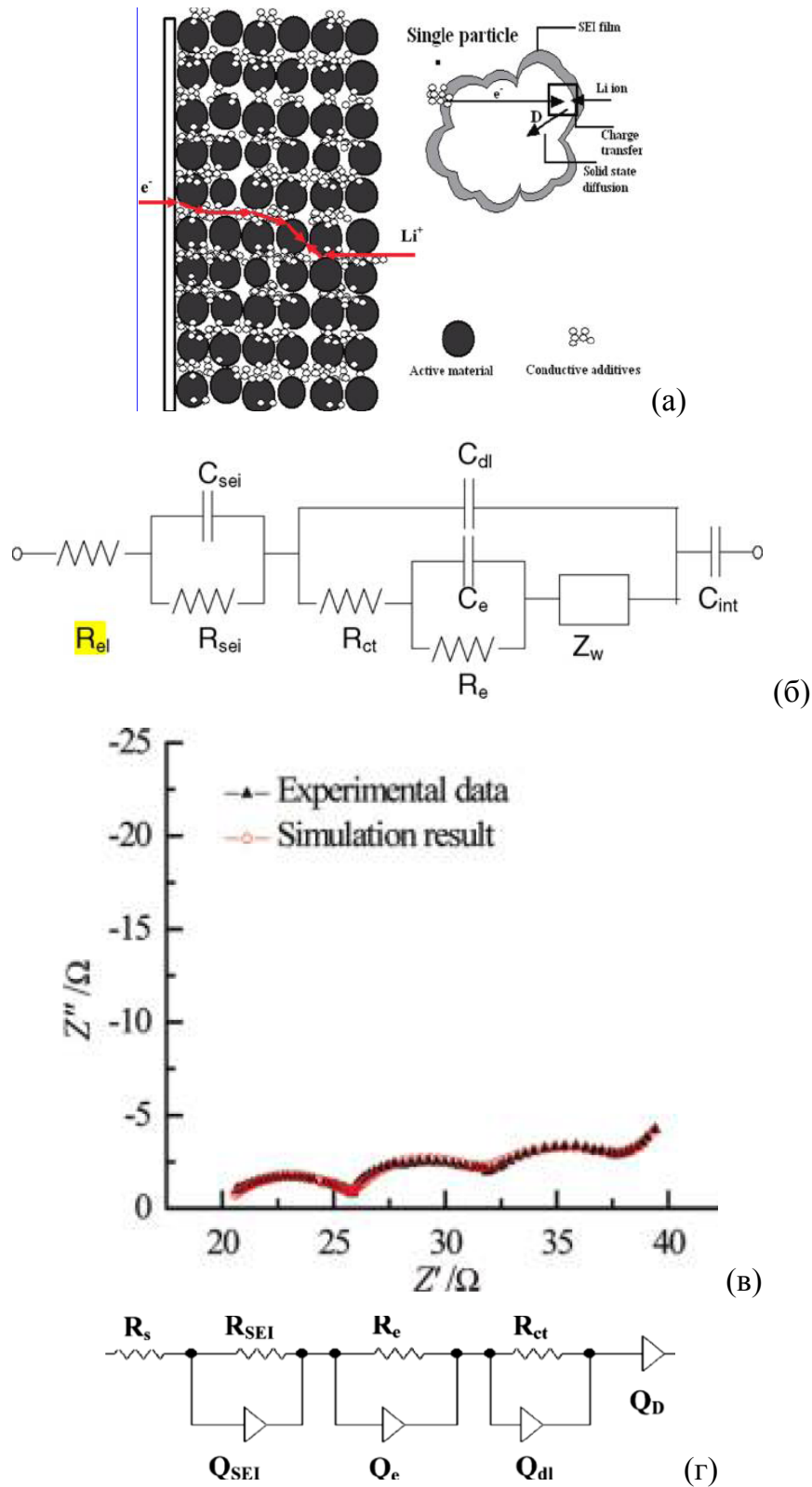


Рисунок 1.18 – Графическое представление модели кинетических процессов (а) [176], спектр импеданса (в) [176] и эквивалентные схемы, предложенные для его описания (б) [174], (г) [176]



В таких случаях электрохимическая реакция может происходить только в точках, где встречаются активный материал, токопроводящей добавка и электролит (рисунок 1.18 а). Nobili и соавторы [171 – 175] предположили, что спектрах импеданса  $\text{LiCoO}_2$  должна возникать третья полуокружность, относящаяся к электронной проводимости материала и соответствующий ей элемент на эквивалентной схеме (рисунок 1.18 б). Однако в своих экспериментах они ее не обнаружили. В работе [176] были получены спектры с тремя полуокружностями и предложены схемы для их интерпретации (рисунок 1.18 в, г).

Высокочастотную область авторы предлагают относить к сопротивлению переноса  $\text{Li}^+$  через пленку, а среднечастотную – к электронной проводимости материала  $R_e$ . Области низких и сверхнизких частот относят к сопротивлению переноса заряда и твердотельной диффузии. Следует отметить, что эквивалентные схемы работ [174, 176] отличаются тем что, в первом случае эквивалентная схема состоит из  $RC$ -элементов, а во втором из  $RQ$ -элементов, где  $Q$  элемент постоянной фазы CPE. Из-за сложности спектров импеданса материалов в области высоких и средних частот (центр полуокружности сильно понижен) применяется элемент постоянной фазы CPE. В этом случае удается описать спектр с искаженными полуокружностями очень хорошо. Однако, физический смысл этого элемента не до конца определен и используется чаще всего как накопление заряда на поверхности. Также элемент CPE может использоваться вместо  $W$ .

#### *Сопротивление поверхностной пленки*

К условиям, которые влияют на параметр  $R_{sf}$ , можно отнести потенциал электрода, определяющий концентрацию лития в интеркаляте. Многие работы [121, 161, 179 – 182] посвящены исследованию материалов на первом цикле заряда – разряда методом электрохимического импеданса с выделением параметра  $R_{sf}$ , который остается постоянным при изменении потенциала. В работе [179] приводится зависимость сопротивления поверхностной пленки в диапазоне потенциалов 2,0 – 4,8 В для материала  $\text{Li}_{1,12}[\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}]_{0,89}\text{O}_2$  из которой видно, что значение параметра слабо зависит от потенциала до значений 4,5 В. Выше напряжения 4,5 В происходит резкое возрастание  $R_{sf}$ . Этот результат свидетельствует о том, что пленки, которые покрывают

поверхность катодного материала стабильны до 4,5 В, выше этого напряжения происходит потеря  $O_2$ , что приводит к разрушению пленки и резкому возрастанию сопротивления.

При изменении еще одного внешнего условия, температуры, можно определить значения энергетического барьера  $W_b$  для прыжка  $Li^+$  при миграции по решетке катионных дефектов в поверхностной пленке из температурной зависимости сопротивления поверхностной пленки. Вывод уравнения (1.4) подробно описан в работе [177].

$$R_{sf} = RTl / (4z^2 F^2 a^2 c v) \exp(W_b / RT), \quad (1.4)$$

где  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура,  $l$  – толщина пленки,  $z$  – валентность иона,  $a$  – расстояние половины прыжка иона,  $c$  – концентрация катионов в дефектах решетки,  $v$  – частота колебаний иона,  $W_b$  – энергетический барьер для прыжка  $Li^+$  при миграции по решетке катионных дефектов в поверхностной пленке,  $F$  – константа Фарадея.

Уравнения (1.4) описывают перенос ионов в твердых кристаллах под действием внешнего поля [177]. Предполагается, что толщина  $l$  больше длины пространственного электрического заряда в пленке и нет никаких изменений в концентрации или подвижности дефектов кристаллической решетки в пленке. Уравнение (1.4) было получено в [183] из [183, уравнение (5)] при условии слабого поля.

#### *Сопротивление переноса заряда через границу электрод | раствор*

Основным параметром эквивалентной схемы в области средних частот является сопротивление переноса заряда  $R_{ct}$  через границу электрод | раствор и емкость двойного слоя  $C_{dl}$ . В большинстве работ отмечается, что  $R_{ct}$  имеет большой вклад в суммарное сопротивление [179 – 182]. Этот факт хорошо показан в работе [179], где приведены зависимости в широком диапазоне потенциалов (от 2,0 В до 4,8 В) параметров эквивалентной схемы (рисунок 1.19). С увеличением потенциала значение сопротивления переноса заряда уменьшается, но после потенциала 4,5 В происходит его постепенное увеличение. Зависимость сопротивления от потенциала в диапазоне 2,0 В до 4,5 В является типичным для традиционных материалов, а особенность, указанная в работе [179], связана с процессом активации  $Li_{1,12}[Ni_{0,5}Co_{0,2}Mn_{0,3}]_{0,89}O_2$  после 4,5 В. Одними из первых в своей работе [161] авторы сделали предположение, что вид

зависимости  $R_{ct}$  от  $E$  связан с проводящими свойствами материала – переход от плохого проводника в области низких значений потенциалов к полупроводнику в области высоких значений.

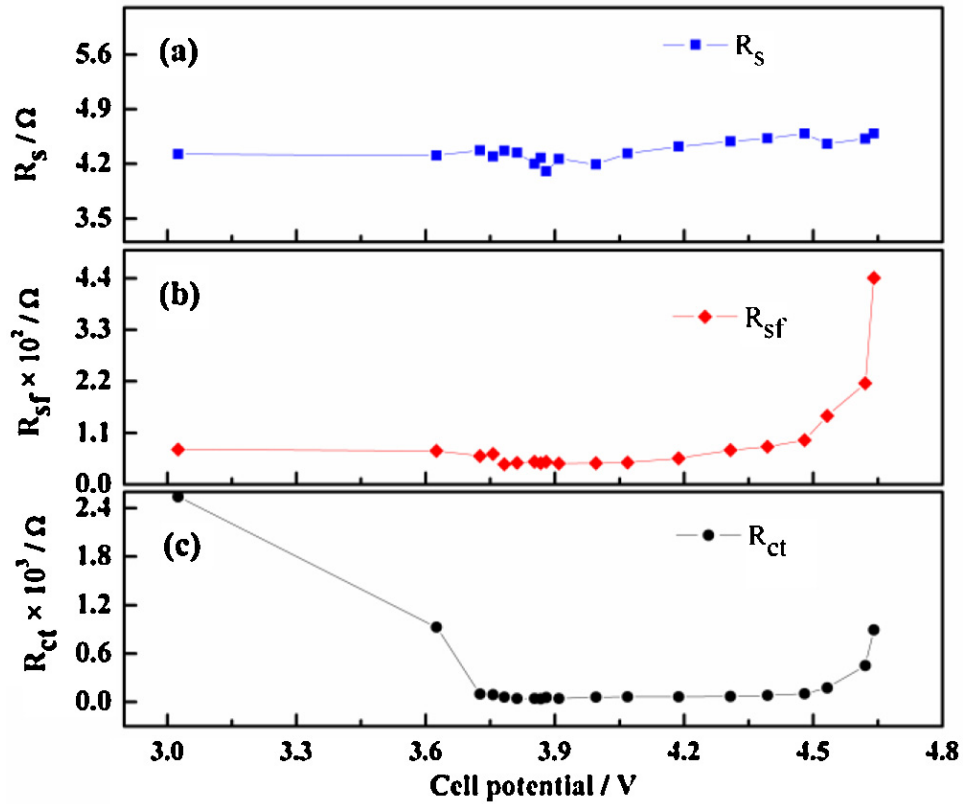


Рисунок 1.19 – Значения сопротивления электролита  $R_s$  (a), сопротивления поверхностной пленки  $R_{sf}$  (b) и сопротивления переноса заряда  $R_{ct}$  (c) на первом цикле заряда – разряда [179]

Так же, как и на сопротивление поверхностной пленки, на сопротивление переноса заряда влияет температура. Для оценки энергии активации реакции интеркаляции / деинтеркаляции  $\Delta G$  используется температурная зависимость сопротивления переноса заряда. Вывод уравнения (1.5) для температурной зависимости  $R_{ct}$  подробно описан в работе [177].

$$R_{ct} = \frac{RT}{n_e^2 F^2 c_{\max} A_f (M_{Li^+})^{(1-\alpha)} (1 - x_{\text{int}})^{(1-\alpha)} x_{\text{int}}^\alpha} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right), \quad (1.5)$$

где  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура,  $F$  – константа Фарадея;  $n_e$  – число электронов которые участвуют в процессе интеркаляции / деинтеркаляции,  $c_{\max}$  – максимальная концентрация ионов лития в интеркалированном электроде,  $A_f$  – константа уравнения Аррениуса,  $M_{Li^+}$  – концентрация ионов лития в электролите,  $\alpha$  –

коэффициент симметрии электрохимической реакции,  $x_{\text{int}}$  – уровень внедрения,  $\Delta G$  – энергия активации реакции интеркаляции / деинтеркаляции.

Уравнения (1.5) описывают зависимость сопротивления переноса заряда  $R_{\text{ct}}$  от  $T$ , энергии активации реакции интеркаляции / деинтеркаляции  $\Delta G$ , концентрации  $\text{Li}^+$  в электролите  $M_{\text{Li}^+}$ , максимальной концентрации  $\text{Li}^+$  в интеркалированном электроде  $c_{\text{max}}$  и уровня внедрения  $x_{\text{int}}$ . Уравнение (1.5) было получено [177] для равновесного состояния с помощью теории активированного комплекса.

### *Коэффициент диффузии иона лития в материалах, определенный методом EIS*

Как уже ранее отмечалось, метод электрохимического импеданса позволяет разделить различные вклады сопротивлений в общий отклик системы. Параметр, который в эквивалентной схеме интерпретируется, как диффузионный элемент Варбурга  $W$ , позволяет рассчитать коэффициент диффузии  $\text{Li}^+$  ( $D_{\text{Li}^+}$ ). Одной из первых работ в этом направлении была работа [184], в которой приведен вывод уравнения (1.6):

$$W = \frac{V_m(dE/dx)}{Z_i F S \sqrt{D_{\text{Li}^+}} \sqrt{2}}, \quad (1.6)$$

где  $V_m$  – молярный объем катодного материала ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ),  $F$  – константа Фарадея (96485 А с/моль),  $S$  – истинная площадь поверхности электрода ( $\text{см}^2$ ),  $W$  – параметр Варбурга ( $\text{Ом}/\text{с}^{0.5}$ ),  $dE/dx$  – производная потенциала по мольной доле лития (В).

Работы, в которых определялся коэффициент диффузии лития в материалах различного состава и структуры, являются одними из самых многочисленных. Нами был выбран цикл работ авторов Levi и Aurbach [161, 165 – 169], так как в этих работах выполнено весьма детальное исследование особенностей массопереноса в интеркаляционных соединениях лития. Общей и впервые установленной Levi с сотрудниками особенностью зависимостей  $D_{\text{Li}^+}$  от  $x$  является их форма с глубокими минимумами, соответствующими максимумам дифференциальной интеркаляционной емкости (или пикам на циклической вольтамперограмме). Этот факт объясняется сильными межчастичными взаимодействиями притяжения и описываются в рамках изотермы интеркаляции Фрумкина [165].

Рассмотрим подробнее работы, в которых определяется коэффициент диффузии лития методом электрохимического импеданса в катодных материалах  $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiMO}_2$  и  $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiM}_2\text{O}_4$ . Авторы [180] провели определение  $D_{\text{Li}^+}$  методом EIS

для материала  $\text{Li}_{1,12}[\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}]_{0,89}\text{O}_2$  (рисунок 1.20). Значения коэффициентов диффузии  $\text{Li}^+$  меньше, чем для типичных слоистых материалов ( $\text{LiCoO}_2 - 10^{-7} \div 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2 - 10^{-9} \div 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ ). Это можно объяснить тем, что в процессе заряда – разряда происходит значительные трансформации материала, сопровождающиеся появлением всевозможных дефектов.

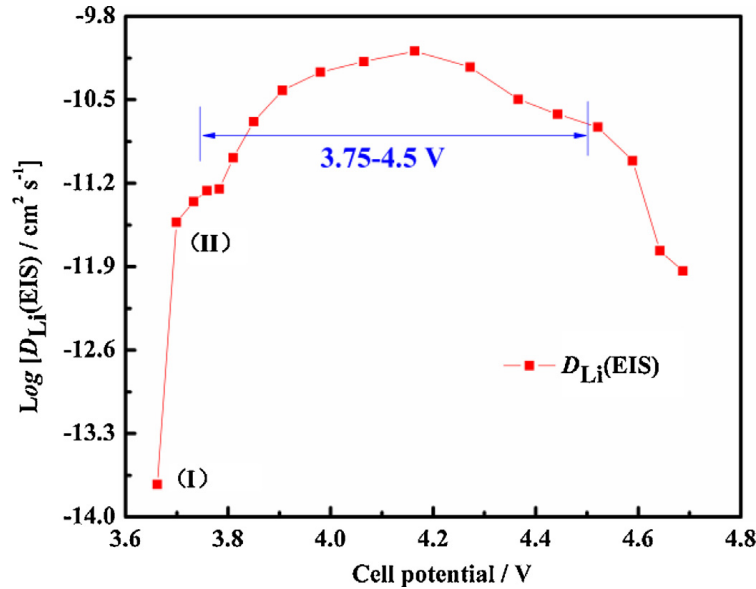


Рисунок 1.20 – Коэффициент диффузии  $\text{Li}^+$  для материала  $\text{Li}_{1,12}[\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}]_{0,89}\text{O}_2$ , полученных из данных EIS как функция потенциала [180]

#### 1.4.2 Метод хронопотенциометрии

##### *Импульсная хронопотенциометрия*

Метод основан на импульсном протекании постоянного тока в течение короткого промежутка времени с регистрацией зависимости потенциала от времени [185]. В нашей работе этот метод применен для определения одного из диагностических параметров ЛИА – внутреннего сопротивления [186]. По отклику на импульсный сигнал (рисунок 1.21) можно определить омическую и поляризационную составляющие внутреннего сопротивления. Метод прост в интерпретации и позволяет без предварительной обработки качественно охарактеризовать аккумулятор.

В общем виде напряжение ЛИА под токовой нагрузкой имеет вид  $U = U_{\text{НРЦ}} - IR = U_{\text{НРЦ}} - I(R_{\text{ом}} + R_{\text{пол}})$ . Омическое сопротивление включает в себя контактное сопротивление, сопротивление токоотводов, активных масс и электролита в момент

включения импульса тока. Поляризационное сопротивление характеризует процессы, связанные с появлением концентрационных изменений на границе электрод – раствор.

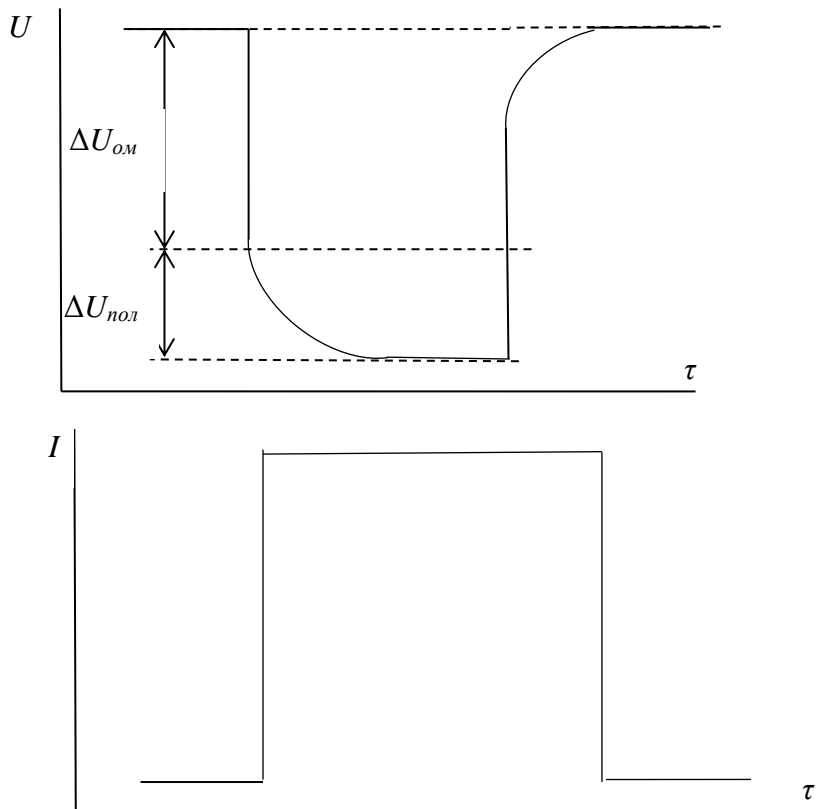


Рисунок 1.21 – Схема отклика ЛИА на импульс постоянного тока

### *Метод гальваностатического прерывистого титрования*

Применение гальваностатического импульсного метода в варианте прерывистого титрования для исследования ионного транспорта в интеркаляционных соединениях было детально описано в работах [165, 187, 188]. Процесс прерывистого титрования состоит из последовательности чередующихся токовых и бестоковых (релаксационных) периодов. В большинстве случаев исследователи пользуются решением диффузионных уравнений с краевыми условиями полубесконечной диффузии. При этом основное уравнение (1.7) метода имеет следующий вид:

$$D_{Li^+} = \frac{4}{\pi} \left( \frac{V_m}{SFz_i} \right)^2 \left[ I_0 \left( \frac{dE_x}{dx} \right) / \left( \frac{dE_x}{d\sqrt{t}} \right) \right]^2 \quad (1.7)$$

при  $\tau \ll L^2/D$ , где  $V_m$  – мольный объем интеркалята,  $S$  – площадь поверхности электрода,  $F$  – постоянная Фарадея,  $z_i$  – заряд иона,  $I_0$  – высота ступеньки тока,  $dE_x/dx$  –

производная потенциала по составу интеркалята  $x$  (из формулы  $A_xB$ ),  $dE_x / d\sqrt{t}$  – угловой коэффициент хронопотенциограммы в координатах  $E_x - \sqrt{t}$ .

Как уже отмечалось ранее, метод ГИТТ имеет возможность простого разделения составляющих поляризации – перенос через поверхностную пленку и через интеркалят. Для этого разделения в работе [189] проведена оценка переходных времен в пленках на литии и составляет при обычных условиях  $10^{-4} - 10^{-3}$  секунд, а для диффузионной релаксации внедренного в матрицу иона лития  $10^1 - 10^3$  секунд. Это позволило автором сделать вывод, что роль поверхностной пленки сводится к появлению независимой от  $t$  постоянной поляризации  $\Delta E_{sf}$  и предложить уравнение для хронопотенциограммы:

$$\Delta E = \Delta E_{sf}(i) - \frac{2j}{nF} \frac{dE}{dx} \sqrt{\frac{t}{\pi D_{Li^+}}} \quad (1.8)$$

где  $i$  – плотность тока,  $F$  – постоянная Фарадея,  $n$  – число электронов,  $dE/dx$  – производная потенциала по составу интеркалята,  $t$  – время.

Авторы [165] при анализе экспериментальных данных с помощью этого уравнения предлагают ограничиваться определением величины перепадов потенциала под током и в бестоковом состоянии электрода, считая токовый участок линейным в координатах  $E_x - \sqrt{t}$ , а бестоковую релаксацию завершённой к моменту запуска следующего импульса. Как правило, в токовом периоде требуется выделение чисто диффузионного фрагмента, поэтому в каждом отдельном импульсе выделяют лишь необходимое для линеаризации количество точек. Авторы работ [190, 191] предлагают прогнозировать изменение потенциала во времени, используя координаты  $E_x - \sqrt{t}$ , основываясь, том, что релаксация потенциала без тока не заканчивается за время эксперимента.

В работе [179] авторы методом ГИТТ определили коэффициенты диффузии в  $\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}]\text{O}_2$  в процессе заряда и разряда на 1-ом, 2-ом, 3-ем и 50-ом циклах (рисунок 1.22). В процессе первого заряда до 4,4 В коэффициент диффузии имеет стабильные значения на уровне  $10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с. При дальнейшем заряде происходит резкое уменьшение значений  $D_{Li^+}$  до  $10^{-18}$  см<sup>2</sup>/с. Наиболее низкое значение  $D_{Li^+}$  равно  $5,36 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>/с имеет при потенциале 4,5 В на первом заряде, что соответствует процессу активации данного типа материала. Активация компонента  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  связана со сложным

процессом – извлечением иона лития, выделением кислорода и структурной реорганизацией материала.

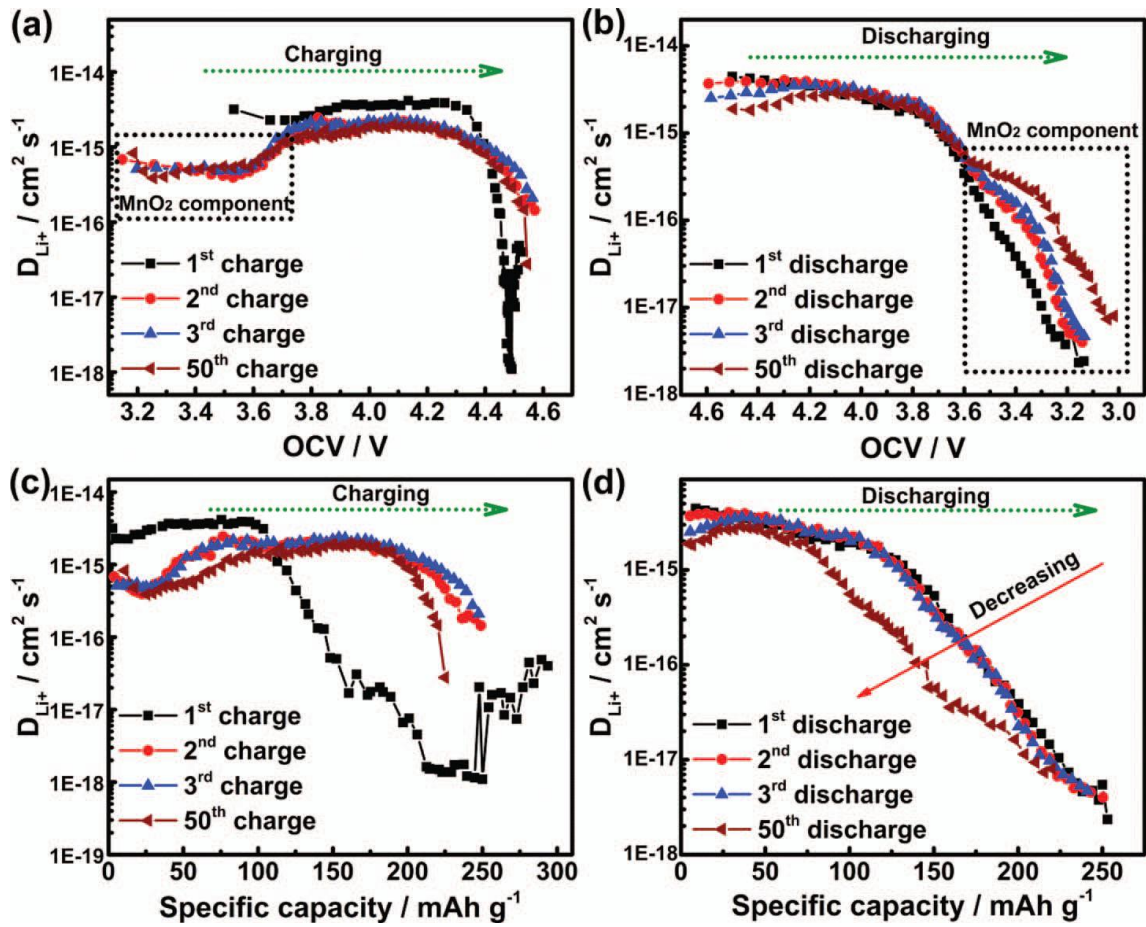


Рисунок 1.22 – Зависимость коэффициента диффузии лития в  $\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}]\text{O}_2$  от потенциала в процессе заряда (a) и разряда (b) и от удельной емкости в процессе заряда (c) и разряда (d) [179]

Во время разряда до потенциала 3,7 В коэффициент диффузии мало изменяется и остается стабильным в диапазоне от  $3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$  до  $2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$ , что указывает на относительно низкий кинетический барьер внедрения иона лития в  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ . Далее  $D_{\text{Li}^+}$  резко уменьшается до  $10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$  при потенциалах 3,15 В. Авторы предполагают, что это связано с тем что, кинетический барьер в композиционных материалах во время разряда может быть отнесен к замедленной диффузии ионов лития в компоненте  $\text{MnO}_2$ . Это подтверждается еще и низкими значениями  $D_{\text{Li}^+}$  ниже 3,6 В во время 2-го и 3-го циклов разряда. Особенность является то, что коэффициенты диффузии иона лития в  $\text{MnO}_2$  весьма различны между процессом заряда и разряда.

Низкие значения  $D_{\text{Li}^+}$  могут быть объяснены сильной концентрационной поляризацией в конце процесса разряда. В начале процесса заряда, материал



положительного электрода полностью литирован, поэтому, ионы лития могут быть легко удалены с поверхности положительного электрода. В противоположность этому, в конце процесса разряда, большая часть участков объема частиц были делитированы и гораздо труднее найти вакансии  $\text{Li}^+$  в катоде, перенос иона лития затрудняется. Кроме того, авторы установили, что во время циклирования, материал  $\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}]\text{O}_2$ , показывает небольшое увеличение  $D_{\text{Li}^+}$  во время разряда при диффузии ионов лития. В работе [179] показано отрицательное влияние сформированной слабо проводящей фазы шпинели, которая затрудняет полное и обратимое внедрение  $\text{Li}^+$  в процессе интеркаляции / деинтеркаляции во время заряда/разряда.

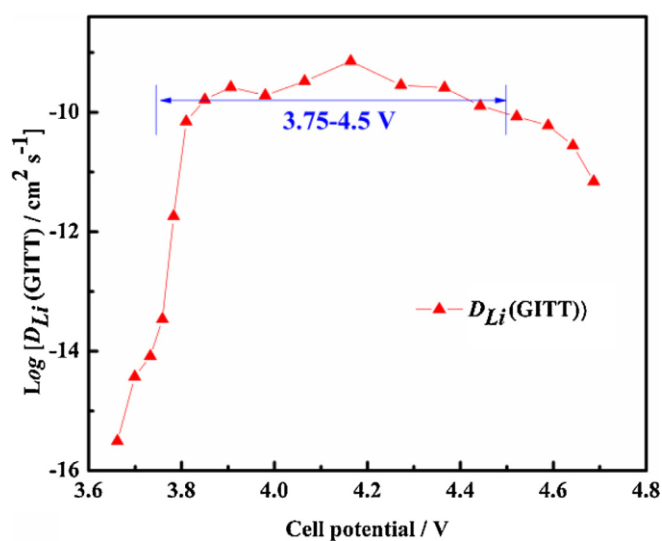


Рисунок 1.23 – Зависимость коэффициента диффузии лития в  $\text{Li}_{0,141+x}[\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}]_{0,885}\text{O}_2$  от потенциала [180]

Коэффициенты диффузии лития в материалах  $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiMO}_2$  [180, 192] имеют значения близкие к значениям для материалов  $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiM}_2\text{O}_4$ . Причиной низких значений  $D_{\text{Li}^+}$  является также наличие шпинели в составе материала.

#### Заключение к литературному обзору

В разделах обзора были представлены сведения об основных классах высоковольтных материалов положительного электрода. В качестве перспективного материала можно выделить высоковольтные материалы состава  $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiMO}_2$  и  $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiM}_2\text{O}_4$ . Отмечен основной аспект практической значимости этих соединений, среди которых находится электрохимическая энергетика для космических целей. Основным направлением мировых исследований по созданию материала

положительного электрода с высокой удельной энергией является создание материала  $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiMO}_2$  и  $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiM}_2\text{O}_4$  причем под данным типом рассматриваются материалы разных составов: химических, структурных, фазовых. Общим для этих типов является наличие в составе материала фазы  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , которая активируется при потенциале (относительно лития) выше 4,6 В. По химическому составу материалы могут различаться по входящим в состав металлам  $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$  и др. По структуре материалы могут быть слоисто-слоистыми, слоисто-шпинелевыми, либо в различных сочетаниях слоистыми-слоисто-шпинелевыми. Различие по фазовому составу определяется содержанием  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , т.е. индексу  $y$ .

Данные типы материалов характеризуются относительно низкой (в сравнении с используемыми на данный момент) эффективностью на первом (формировочном) цикле  $\sim 80\%$  (зарядная емкость  $\sim 350$  мА·ч/г, разрядная емкость  $\sim 280$  мА·ч/г), высокой разрядной емкостью (на первом цикле около 280 мА·ч/г при потенциале заряда относительно лития 4,8 В, потенциале разряда 2,2 В) и быстрым снижением характеристик в процессе циклирования. Высокие разрядные характеристики по литературным источникам достигаются при потенциалах заряда относительно лития выше 4,6 В. Проблема разработки данных материалов, включая их всесторонние электрохимические исследования, является на сегодняшний момент одной из важнейших.

Материалы положительного электрода с хорошо образованной слоистой структурой обладают меньшей скоростью деградации, однако эта зависимость исследована на малом (менее 150) числе циклов. Тогда как требования, предъявляемые к материалам положительного электрода космического применения, включают в себя стабильную циклируемость на протяжении более 1500 циклов. Электрохимические характеристики (удельная ёмкость, разрядная характеристика) положительных электродов  $\text{LiMO}_2$  ( $M - \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ), типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (пространственная группа  $R\bar{3}m$ ) в значительной степени зависят от степени идеальности кристаллической решётки, то есть от микроструктуры, о которой можно судить по параметрам, определенным рентгенофазовым анализом. Влияние микроструктурных параметров положительного электрода литий-ионного аккумулятора на длительность циклического ресурса изучено в меньшей степени. Расширяющаяся сфера применения литий-ионных аккумуляторов, например, в космических аппаратах и авиационной технике, где необходимы высокие

удельные характеристики и длительный ресурс, требует более углубленного изучения влияния микроструктурных параметров материалов положительного электрода на деградацию характеристик аккумулятора при его циклировании.

Рассмотрены также особенности применения современных электрохимических методов исследования транспортных процессов в интеркаляционных материалах. Обсуждаются основные результаты, полученные с помощью указанных методов. Однако применение этих методов к неоднородным системам сомнительно. Так определение коэффициентов диффузии различными методами приводят к различным значениям и их зависимостям. Значительное влияние на кинетику внедрения лития в твердотельный электрод из электролита оказывает твердоэлектролитный поверхностный слой. Для малых времен перенос в пленке становится лимитирующей стадией и полностью определяет транспортные свойства электрода. Однако его вклад нельзя игнорировать и в масштабе больших времен, который проявляется в виде постоянного активного сопротивления протекающему току. Наилучшими методами, позволяющим разделить вклады объема и поверхности электрода в суммарный электроаналитический отклик системы, является метод спектроскопии электродного импеданса (EIS) и гальваностатическое прерывистое титрование (GITТ).

Целью диссертационной работы являлось установление закономерностей транспортных процессов в перспективных высоковольтных материалах  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ , определение взаимосвязи микроструктурных параметров и электрохимических характеристик материалов типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  положительного электрода и диагностика ресурсных характеристик материалов  $\text{LiCoO}_2$  и  $\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$  с целью улучшения энергоемкостных и ресурсных характеристик аккумуляторов.

## 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Материалы положительного электрода ЛИА

Объектами исследования являлись материалы, используемые при изготовлении положительного электрода ЛИА, которые были синтезированы в ИХТТ УрО РАН (таблица 2.1) или приобретены у фирм-изготовителей (таблица 2.2).

Таблица 2.1 Материалы положительного электрода, изготовленные в ИХТТ УрО РАН

Материал	Тип материала / Условное обозначение	Примечание
$\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$	LMR- NMC	Описание метода синтеза в разделе 2.1.1
$\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$		
$\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$	NMC I	Способ синтеза I
$\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$	NMC II	Способ синтеза II
$\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$	NMC III	Способ синтеза III
$\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6 + 2\% \text{ масс.}$ $\text{Al}_2\text{O}_3$	NMC + $\text{Al}_2\text{O}_3$ A	Способ нанесения A на образец NMC III
$\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6 + 2\% \text{ масс.}$ $\text{Al}_2\text{O}_3$	NMC + $\text{Al}_2\text{O}_3$ B	Способ нанесения B на образец NMC III
$\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6 + (1-2)\% \text{ масс.}$ F	NMC + F	Нанесение на образец NMC III
$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	NCA I	Способ синтеза I
$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	NCA II	Способ синтеза II

Таблица 2.2 – Материалы положительного электрода, приобретенные у фирм – изготовителей

Материал	Изготовитель
$\text{LiCoO}_2$	Россия
$\text{LiCoO}_2$	Китай
$\text{LiCoO}_2$	США
$\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$	ИХТТ УрО РАН, Россия

Детальные характеристики исследуемых материалов положительного электрода ЛИА приведены в соответствующих разделах главы 2.

Испытания материалов, синтезированных в ИХТТ УрО РАН, проводились в составе ЭХГ в ламинированном корпусе, а материалов, приобретенных у фирм-изготовителей в составе готовых аккумуляторов производства ПАО «Сатурн».

### 2.1.1 Метод синтеза материалов положительного электрода $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$

Материалы  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  синтезировали методом сжигания (SCS) в ИХТТ УрО РАН [193, 194]. Для синтеза прекурсоров  $\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_x$  и  $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_x$  использовали  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Уральский завод химреактивов, 99,0%),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Уральский завод химреактивов, 99,0%) и  $\text{MnCO}_3 \cdot m\text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  («Балтийская мануфактура», квалификация «ч»). Первоначально готовили растворы  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в дистиллированной воде. Полученные растворы содержали  $113 \text{ г/дм}^{-3} \text{ Ni}^{2+}$  и  $159 \text{ г/дм}^{-3} \text{ Co}^{2+}$ . Раствор нитрата марганца получали растворением  $\text{MnCO}_3 \cdot m\text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в азотной кислоте в количестве, необходимом для синтеза образцов катодного материала. В раствор нитрата марганца затем вносили стехиометрическое количество растворов нитратов кобальта и/или никеля, и далее в нем растворяли глицин и лимонную кислоту. Отношение органического топлива и исходных нитратов металлов было выбрано таким образом, чтобы обеспечить протекание процесса горения при температуре не выше  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  (рисунок 2.1). Объем растворов нитратов d-металлов был рассчитан на получение 500 г смешанных оксидов.

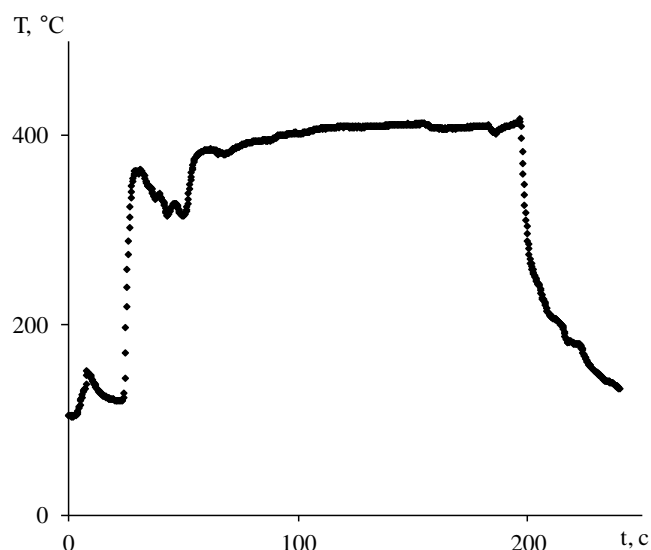


Рисунок 2.1 – Изменение температуры горения в процессе синтеза смешанного оксида  $\text{Ni}^{2+}_{0,17}\text{Co}^{2+}_{0,1}\text{Mn}^{3+}_{0,53}\text{O}_x$

Порцию исходного раствора, эквивалентную 50-60 г смешанного оксида, вносили в 5 дм<sup>3</sup> алюминиевый реактор. Реакционный раствор нагревали на электрическом нагревателе мощностью 1 кВт до формирования ксерогеля и его возгорания. Порошки смешанных оксидов d-металлов, полученные сжиганием исходного реакционного раствора, подвергали помолу в шаровой мельнице и пропитывали раствором нитрата лития. После пропитки прекурсор катодного материала сушили и отжигали на воздухе в две стадии: при 750°C в течение 5–6 ч, а затем при 850°C в течение 15 ч. Полученный катодный материал после отжига при 750 – 850°C подвергали помолу в специальной мельнице из поликарбоната в течение 1 ч.

#### 2.1.2 Методы определения структуры и морфологии материалов положительного электрода $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$

Рентгенограммы порошков снимали в  $\text{Cu}_{K\alpha 1}$  излучении на автодифрактометре STADI-P в геометрии «на прохождение», оснащенном mini-PSD, с шагом сканирования  $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$  в интервале углов  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $120^\circ$  с шагом 0,021. В качестве внешнего стандарта использовали поликристаллический кремний ( $a = 5,43075(5) \text{ \AA}$ ). Для идентификации возможных примесных фаз использовали «Базу порошковых стандартов – ICDD PDF2» (ICDD, USA, Release 2009). Уточнение кристаллической структуры

проводили с использованием рентгеновских данных по программе «GSAS». Профиль линии аппроксимировали функцией псевдо-Войта:

$$I(2\theta) = \eta \cdot L(2\theta) + (1-\eta) \cdot G(2\theta), \quad (2.1)$$

где:  $L$  и  $G$  - функции Лоренца и Гаусса, соответственно, а угловую зависимость ширины линий – соотношением:

$$(FWHM)^2 = Utg^2\theta + Vtg\theta + W, \quad (2.2)$$

где:  $FWHM$  – полная ширина линии на половине максимума. Уровень фона задавали в виде комбинации из тридцати шести полиномов Чебышева. Поглощение в образце было скорректировано с использованием функции для плоского образца в геометрии «на прохождение» [200]. Морфологию и микроструктуру образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6390 LA. Удельную поверхность порошков определяли по методу БЭТ десорбции азота при нагревании, используя установку Tri Star 3000V 6,03A. Температуры горения при сжигании ксерогеля в процессе получения смешанных оксидов фиксировали с помощью графического регистратора Sh932.9A 29.015/1 с периодичностью  $0,12 \pm 0,2$  с и двух термодпар типа S, R, установленных на высоте 10 мм от дна реактора. Седиментационный анализ выполняли на лазерном анализаторе Horiba LA-950 в водной среде. Плотность материалов определяли на гелиевом пикнометре AccuPyc II 1340 (Micromeritics, США) с программным обеспечением в среде Windows.

Характеристики структуры и морфологии материалов  $Li_{1,2}Ni_{0,17}Co_{0,10}Mn_{0,53}O_2$  и  $Li_{1,2}Ni_{0,2}Mn_{0,6}O_2$  определены этими методами в ИХТТ УрО РАН и представлены в разделах главы 3.

### 2.1.3 Характеристика материалов положительного электрода $Li_3CoMnNiO_6$ (без и с покрытиями $Al_2O_3$ , F), $LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$

Материалы положительного электрода – смешанные оксиды Li, Ni, Co, Mn и Al, получены смешиванием солей этих металлов и затем их спеканием, как без дополнительного покрытия, так и с покрытиями, содержащими оксид алюминия или фториды (таблица 2.1). Образцы материалов  $Li_3CoMnNiO_6$  отличались условиями синтеза (способ синтеза I – III) и способом нанесения  $Al_2O_3$  (способ нанесения А, В). Образцы материалов  $LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$  отличались условиями синтеза (способ синтеза

I – II). Характеристики материалов получены в ИХТТ УрО РАН, представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Характеристика материалов  $\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$  (без и с покрытиями  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , F),  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$

Материал	Форма частиц	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Средний диаметр частиц, $\mu\text{м}$	Насыпная масса, $\text{г}/\text{см}^3$	Степень катионного смешения
NMC I	агрегаты частиц	1,34	8,6	0,81	1,54
NMC II	овальная	0,41	8,6	1,94	1,54
NMC III	агрегаты частиц	0,45	7,8	1,48	1,64
NMC + $\text{Al}_2\text{O}_3$ A	агрегаты частиц	0,98	7,0	1,97	1,64
NMC + $\text{Al}_2\text{O}_3$ B	агрегаты частиц	0,45	7,8	1,48	1,64
NMC + F	агрегаты частиц	0,39	7,2	2,09	1,51
NCA I	агрегаты частиц	1,72	8,9	2,42	–
NCA II	агрегаты частиц	1,27	9,5	2,14	–

При обсуждении результатов исследования (разделы главы 4) этих материалов использовались данные рентгенофазового анализа, который проводили в ИХТТ УрО РАН г. Екатеринбурга (дифрактометр Дрон-3М). Микрофотографии материалов были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа (JEOL JSM 7500) в НОЦ «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» – Центре коллективного пользования г. Краснодара.

#### 2.1.4 Характеристика материалов положительного электрода, приобретенных у фирм – изготовителей

В таблице 2.4 представлены характеристики материалов. Определение размера частиц и исследование с помощью сканирующей электронной микроскопии образцов материалов  $\text{LiCoO}_2$  России и Китая проводилось в ИХТТ УрО РАН, образцов материала  $\text{LiCoO}_2$ , США – в НОЦ "Диагностика структуры и свойств наноматериалов" Центра коллективного пользования, г. Краснодар. Удельную поверхности материалов определяли на оборудовании ПАО «Сатурн» методом БЭТ по адсорбции азота. Значение удельной поверхности образца материала  $\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$  взято из сертификата качества на материал.



Таблица 2.4 – Характеристика материалов, приобретенных у фирм-изготовителей

Материал		Размер частиц, мкм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
LiCoO <sub>2</sub> , Россия		4,9	0,83
LiCoO <sub>2</sub> , Китай	1 партия	9,6	2,52
	2 партия	9,2	2,28
LiCoO <sub>2</sub> , США		4; 15	0,33
Li <sub>3</sub> CoMnNiO <sub>6</sub> , Россия		–	0,9

## 2.2 Положительные электроды ЛИА

Электроды с активным материалом для исследований готовились по прокатной технологии [195], технологическая цепочка которой представлена на рисунке 2.2.

В процессе подготовки пасты активный материал (более 80 вес. %) смешивали с ацетиленовой сажей «Timcal», мелкодисперсным графитом «Timcal» и поливинилиденфторидом (раствор в N-метил-2-пирролидоне). В вакуумном сушильном шкафу проводили сушку подготовленной пасты с возвратом конденсата. После этого проводили протирку пасты с ее последующей прокаткой. Полученный прокат активной массы, после контроля заданной толщины и массы активного материала (таблица 2.5), наносили на алюминиевую подложку толщиной 10 мкм. Готовые электроды (рисунок 2.3) с активной массой сушили в динамическом вакууме при 130°C в течение 1 часа.

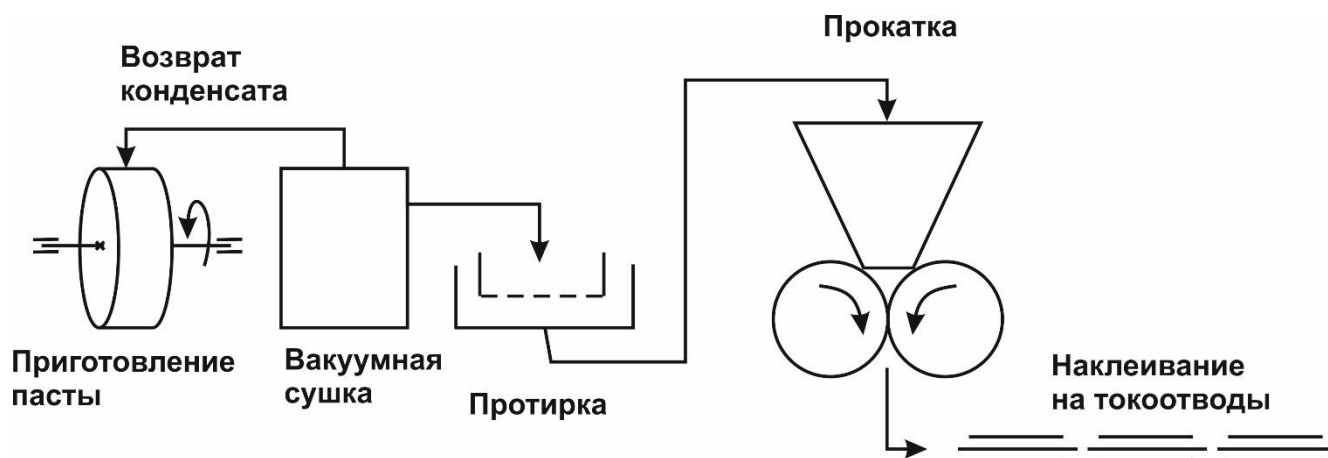


Рисунок 2.2 – Технологическая цепочка изготовления электродов ПАО «Сатурн»

Таблица 2.5 – Характеристика электродов с исследуемыми активными материалами в составе ЭХГ. Геометрическая площадь всех объектов составляла 42,24 см<sup>2</sup>

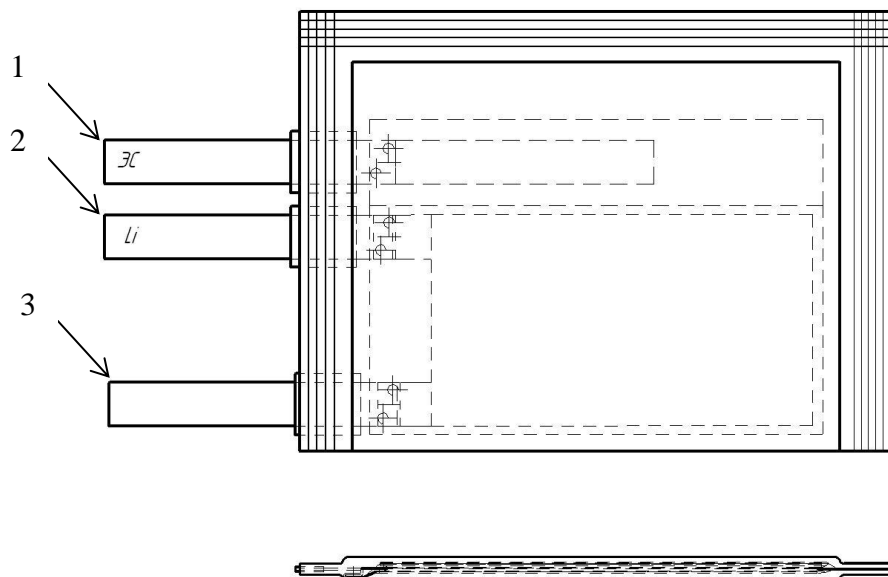
Активный материал	Толщина слоя активной массы, мкм	Удельная масса активного вещества, мг/см <sup>2</sup>
$\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$	70	12,4
$\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$	70	11,8
NMC I	123	27,8
NMC II	132	29,2
NMC III	129	29,8
NMC + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> A	130	31,7
NMC + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> B	133	30,3
NMC + F	130	30,0
NCA I	102	24,2
NCA II	102	24,0



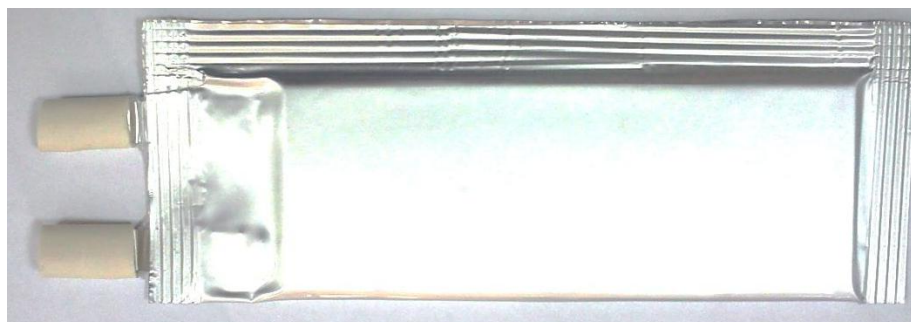
Рисунок 2.3 – Внешний вид электрода, изготовленного по технологии ПАО «Сатурн»

### 2.3 Конструкция ячеек для исследования материалов в составе ЭХГ

Электрохимические исследования материалов в составе ЭХГ проводили в ячейках ламинатного типа двух- и трех-электродных (рисунок 2.4).



(а)



(б)

Рисунок 2.4 – Схема: 1 – токовывод электрода сравнения, 2 – токовывод литиевого противоэлектрода, 3 – токовывод исследуемого электрода (а) и внешний вид (б) ламинатного типа ячейки для электрохимических испытаний

Перед сборкой электрохимической ячейки к электроду с помощью УЗ сварки приваривали алюминиевый токовывод с полимерной лентой (TabLead, производство Япония). Противоэлектродом и электродом сравнения служил металлический литий, накатанный на никелевую сетку. К противоэлектроду и электроду сравнения приваривали медные токовыводы с полимерной лентой (TabLead, производство Япония). Для корпуса ячейки использовали трехслойный ламинат (производство Япония), представляющий собой алюминиевую фольгу с полимерным покрытием. В

качестве сепаратора использовался материал фирмы Celgard (США) толщиной 18 мкм. Все сборочные элементы конструкции ячейки (рабочий электрод, сепаратор, ламинатный корпус) подвергали сушке в динамическом вакууме при 60 °С в течение 12 часов.

В процессе сборки электрохимической ячейки рабочий электрод, противоэлектрод (Li) и электрод сравнения (Li) помещали в плоские корпуса из ламината в сухой (менее 0,5 ppm H<sub>2</sub>O) атмосфере аргона, где проводили заправку электролитом и герметизацию электрохимической ячейки с помощью вакуумного запайщика. Контроль содержания H<sub>2</sub>O в боксе осуществляли с помощью измерителя влажности ИВГ-1 МК-С. В качестве электролита использовали 1 М раствор LiPF<sub>6</sub> в смеси органических растворителей ЭК:ДМК (1:1 по объему), производства ПАО «Сатурн» (таблица 2.6).

Таблица 2.6 – Характеристики использованного электролита

Показатель	Значение	Метод контроля
Содержание H <sub>2</sub> O, ppm	30	Метод Фишера ГОСТ 24614
Содержание HF, ppm	100	Кислотно-основное титрование ГОСТ 27025
Удельная электропроводность (25°C), мСм/см	12	Кондуктометрия (Кондуктометр YSI Model 3200)
Цвет (Pt-Co), ед	20	ГОСТ 14871
Плотность (20°C), г/см <sup>3</sup>	1,29	ГОСТ 18995.1

#### 2.4 Конструкция литий-ионного аккумулятора производства ПАО «Сатурн»

ПАО «Сатурн» производит параметрический ряд литий-ионных аккумуляторов емкостью от 10 А·ч до 120 А·ч призматической формы и батарей на их основе (рисунок 2.5). Все аккумуляторы состоят из жесткого металлического корпуса с положительными и отрицательными токовыводами. Внутри корпуса аккумулятора находится блок электродов, состоящий из положительных и отрицательных электродов, помещенных в

сепаратор. Количество групп в аккумуляторе варьируется в зависимости от номинала аккумулятора. Весь процесс изготовления аккумуляторов от сборки блока электродов до герметизации происходит в сухой (менее 0,5 ppm H<sub>2</sub>O) инертной атмосфере.

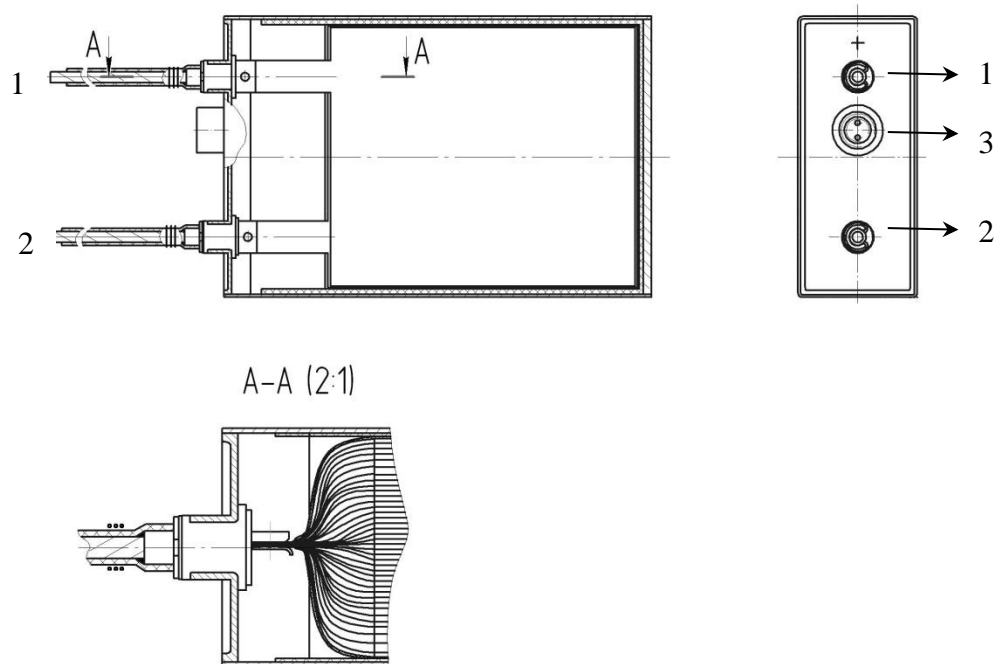


Рисунок 2.5 – Схема : 1 – отрицательный борн аккумулятора, 2 – положительный борн аккумулятора, 3 – заправочный клапан и внешний вид аккумуляторов, производимых ПАО «Сатурн»

В качестве положительных электродов использовались материалы (таблица 2.2), нанесенные на алюминиевую подложку по технологии ПАО «Сатурн» (рисунок 2.2). В качестве отрицательных электродов использовался чешуйчатый графит, нанесенный на

медную подложку по технологии ПАО «Сатурн» (рисунок 2.2). Сепарационный материал – фирмы Celgard. Электролит – 1 М раствор  $\text{LiPF}_6$  в смеси органических растворителей ЭК:ДМК (1:1 по объему), производства ПАО «Сатурн» (таблица 2.6).

## 2.5 Гальваностатическое циклирование

Гальваностатическое циклирование проводили на зарядно-разрядных стендах производства ПАО «Сатурн». Зарядно-разрядные стенды предназначены для испытаний химических источников тока различного номинала. В состав зарядно-разрядного стенда входит:

- зарядно-разрядное устройство (УЗР);
- устройство контроля (регистрации) информации (УРИ);
- средство отображения в количественной и графических формах данных, программы испытаний (циклограммы) текущих и аварийных сообщений;
- средства документальной регистрации процессов испытаний на любых этапах с привязкой по времени к моментам определенных событий (выдача команд, превышения норм и т.д.);
- комплект прикладного программного обеспечения (ПО) с переводом полученных результатов измерений в Excel или другую удобную для пользователя форму;
- средства контроля температуры аккумуляторов с автоматическим отключением при тепловом разгоне (разогрев ячейки свыше  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Технические характеристики зарядно-разрядных стендов электрохимических испытаний аккумуляторов и ЭХГ (таблица 2.7) аналогичны, отличаются только токовыми диапазонами.

Режимы проведения гальваностатического циклирования объектов исследования подробно описаны в разделах глав 3, 4 и 5.

Таблица 2.7 – Технические характеристики зарядно-разрядного стенда для электрохимических испытаний ЭХГ

Характеристика	Значение
Количество каналов	8, функционально полностью независимых
Ток заряда (разряда)	2 мА – 500 мА
Диапазон напряжений источника тока	2150 мВ – 4250 мВ
Относительная погрешность измерения тока	$\pm 1,0 \%$
Относительная погрешность измерения напряжения	$\pm 1 \%$
Абсолютная погрешность измерения температуры	$\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$
Погрешность измерения времени	$\pm 1,0 \text{ с}$
Дискретность задания тока	0,1 мА

## 2.6 Электрохимический импеданс

### *Аппаратура и методика измерения электрохимического импеданса*

Электрохимические исследования с помощью метода электрохимического импеданса проводили на потенциостате / гальваностате / анализаторе частотного отклика PARSTAT 2273 (PARSTAT) (2.6).

Некоторые технические характеристики прибора указаны в таблице 2.8.

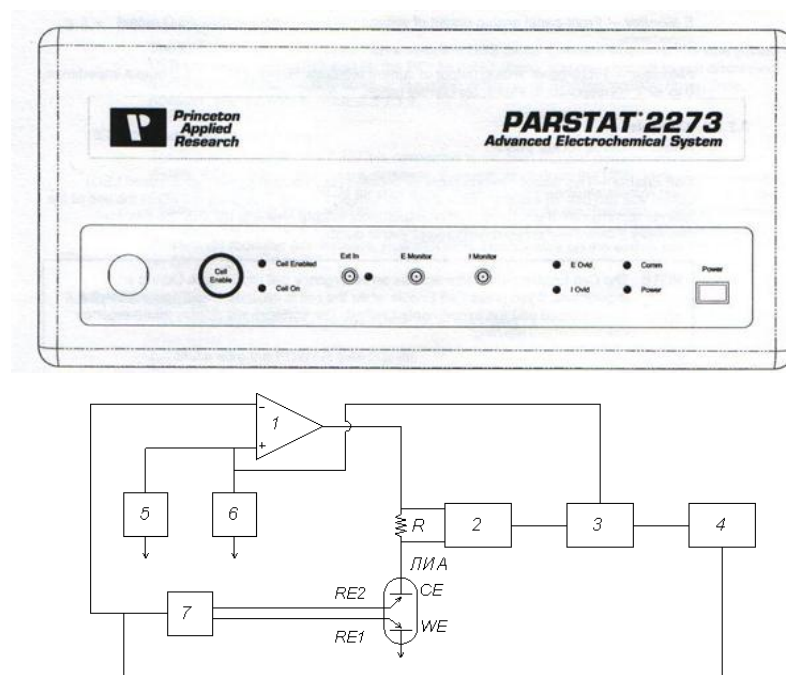


Рисунок 2.6 – Внешний вид (а) и схема (б) потенциостата / гальваностата / анализатора частотного отклика PARSTAT 2273, где 1 – потенциостат, 2 – усилитель, 3 – анализатор переменного тока, 4 – перекодировщик, 5 – источник постоянного тока, 6 – источник переменного тока, 7 – усилитель

Таблица 2.8 – Характеристики потенциостата / гальваностата / анализатора частотного отклика PARSTAT 2273

Характеристика	Значение
Диапазон изменения выходного напряжения стабилизированного источника тока	$\pm 100$ В
Максимальный ток	$\pm 2$ А
Относительная погрешность измерения постоянного тока	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 20 мкА до 2А: &lt;0,4% полной шкалы</li> <li>• Диапазоны 20 нА и 1 мкА: &lt;0,5%</li> <li>• 2 нА: &lt;0,75%</li> </ul>
Частотный диапазон	10 мкГц– 1 МГц

При измерении спектров импеданса электрохимических ячеек и аккумуляторов использовался диапазон частот 3 мГц ÷ 1 МГц переменного напряжения с амплитудой 5 мВ при температуре 25°C. Для определения температурной зависимости спектров импеданса электрохимических ячеек измерения проводились при различных



температурах в диапазоне от 5°C до 40°C. Термостатирование объектов исследования осуществляли с помощью криотермостата жидкостного LOIP FT-211-25. Контроль температуры и регистрацию режима осуществляли с помощью преобразователя термоэлектрического ТХК(L) и прибора Термодат-14Е2.

*Методика обработки результатов измерения спектров электрохимического импеданса*

Для аппроксимации спектров импеданса материалов как в составе ЭХГ, так и в составе аккумуляторов применялся метод эквивалентных схем. Для этого был осуществлен подбор эквивалентных схем и вычисление их элементов. Далее описан пример подбора эквивалентной схемы на примере частотного спектра импеданса аккумулятора. Аппроксимация спектров импеданса материалов в составе ЭХГ описана в разделе главы 3.

Из анализа литературных данных, представленных в разделе 1, была предложена упрощённая эквивалентная схема (рисунок 2.7) и уравнение (2.3).

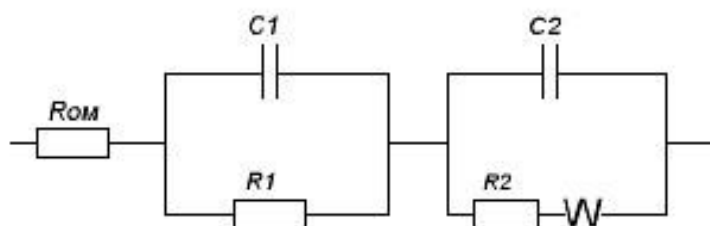


Рисунок 2.7 – Эквивалентная схема, использованная для аппроксимации частотного спектра аккумулятора

$$Z = R_{om} + \frac{1}{\frac{1}{R_1} + j\omega C_1} + \frac{1}{j\omega C_2 + \frac{1}{R_2 + (1-j)\frac{W}{\sqrt{\omega}}}}, \quad (2.3)$$

где  $R_{om}$  – омическое сопротивление,  $R_1$  и  $R_2$  – сопротивления,  $C_{1,2}$  – емкость двойного электрического слоя,  $W$  – импеданс Варбурга.

После упрощения уравнения (2.3), было получено уравнение (2.4), которое позволяет аппроксимировать измеренные спектры импеданса.

$$Z = R_{\text{ом}} + \frac{R_1^{-1}}{R_1^{-2} + \omega^2 C_1^2} - j \frac{\omega C_1}{R_1^{-2} + \omega^2 C_1^2} + \frac{A}{A^2 + B^2} - j \frac{B}{A^2 + B^2} \quad (2.4)$$

где

$$a = R_2 + \frac{W}{\sqrt{\omega}} \quad (2.5)$$

$$b = \frac{W}{\sqrt{\omega}} \quad (2.6)$$

$$A = \frac{a}{a^2 + b^2} \quad (2.7)$$

$$B = \frac{b}{a^2 + b^2} \quad (2.8)$$

На рисунке 2.8 представлен спектр импеданса с аппроксимирующей (расчетной) линией. Элементы эквивалентной схемы находили путем минимизации остаточного среднеквадратичного отклонения  $S$  модуля измеренного импеданса от модуля импеданса, вычисленного для эквивалентной схемы. Типичное значение остаточного среднеквадратичного отклонения составляло 0,0025 Ом.

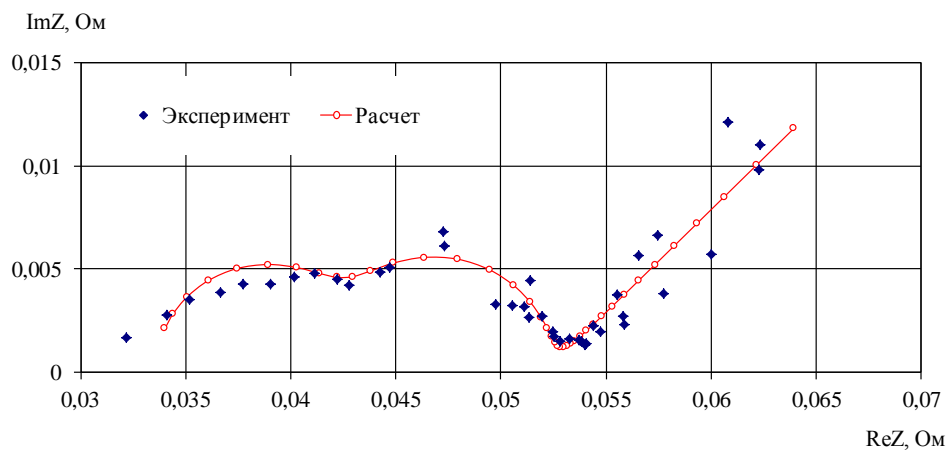


Рисунок 2.8 – Спектр импеданса и его аппроксимация с помощью эквивалентной схемы

## 2.7 Гальваностатическое прерывистое титрование

Использование современной аппаратуры позволяет комбинировать различные методы в одном эксперименте. Так при использовании PARSTAT 2273 в ходе эксперимента были применены метод EIS и ГИТ. Для этого в течение 60 минут включали заряд или разряд ЭХГ током 20 мА/г, после оставляли ЭХГ в бестоковом

режиме на 60 минут (рисунок 2.9). Так проводили чередование 10 процессов заряда и 10 – разряда. Все экспериментальные данные получали при температуре 25°C.

Для каждого заряда или разряда находили зависимость потенциала электрода от  $\sqrt{t}$  (рисунок 2.10). Обработку зависимости  $E$  от  $\sqrt{t}$  осуществляли методом наименьших квадратов. Временной промежуток при обработке подбирался таким образом, чтобы зависимость  $E$  от  $\sqrt{t}$  была линейной, тогда основным процессом, определяющим фрагмент хронопотенциограммы, была диффузия, условие  $\tau \ll L^2/D_{Li^+}$  удовлетворялось и выполнялись уравнения (1.7) и (1.8). Тогда в соответствии с уравнением прямой её угловой коэффициент равен  $dE_x/d\sqrt{t}$ . При экстраполяции на нулевое время можно легко определить величину поляризации поверхностной пленки в соответствии с уравнением хронопотенциограммы (1.8).

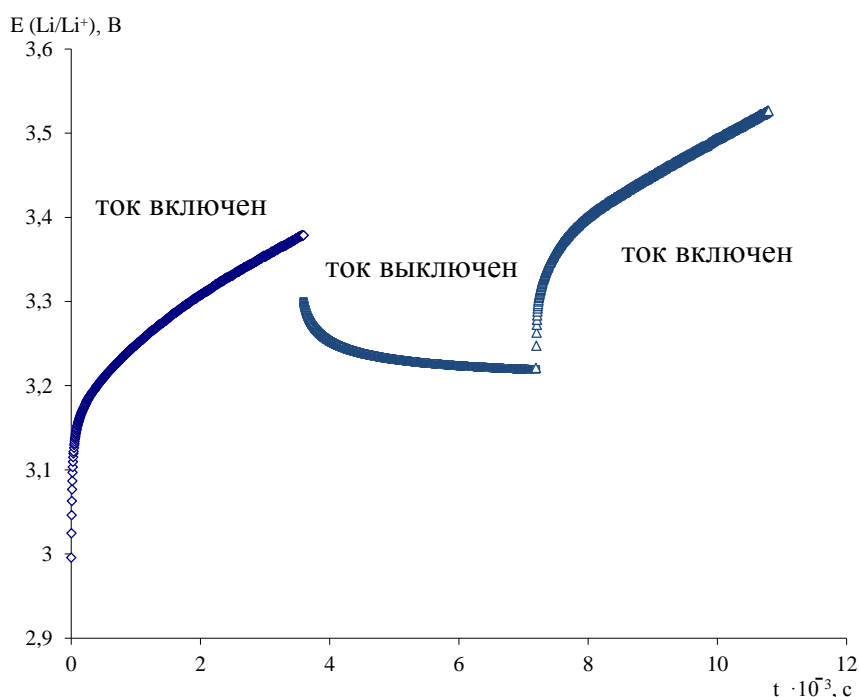


Рисунок 2.9 – Зависимость потенциала положительного электрода относительно от литиевого электрода сравнения от времени в процессе «заряд-релаксация» при гальваностатическом прерывистом титровании ГИТТ

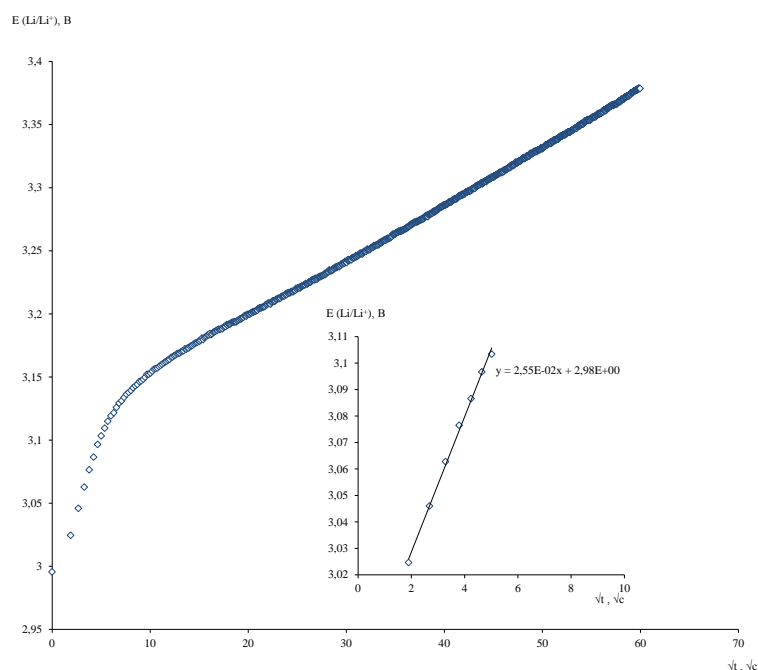


Рисунок 2.10 – Зависимость потенциала положительного электрода относительно от литиевого электрода сравнения от корня квадратного из времени

## 2.8 Импульсная хронопотенциометрия

*Аппаратура и методика измерения внутреннего сопротивления методом импульсной хронопотенциометрии*

Для измерения внутреннего сопротивления аккумуляторов применялись в зависимости от номинала аккумулятора два прибора, отличающихся по своим техническим характеристикам (таблица 2.9). Технические характеристики потенциостата / гальваностата / анализатора частотного отклика PARSTAT 2273 указаны в таблице 2.8.

Таблица 2.9 – Соответствие номинала аккумулятора измерительному прибору

Номинал аккумулятора	Прибор
$\leq 3 \text{ А} \cdot \text{ч}$	PARSTAT 2273
$\geq 10 \text{ А} \cdot \text{ч}$	Блок формирования импульса тока (БФИТ)

Блок формирования импульса тока (БФИТ) является испытательным оборудованием и предназначен для оценки внутреннего сопротивления ЛИА методом импульсной хронопотенциометрии разработки ПАО «Сатурн». БФИТ обеспечивает установку и регистрацию разрядного тока в ручном режиме от 10,0 до 100,0 А, с дискретностью 1,0 А. Погрешность регистрации разрядного тока не превышает 1% от максимального значения тока. БФИТ воспроизводит установленный разрядный ток в течение от двух до пятнадцати секунд. Погрешность регистрации напряжения ЛИА не превышает 0,1%.

Результатом работы БФИТ является информация о напряжении на ЛИА и о значении разрядного тока в течение воздействия тока на ЛИА.

БФИТ состоит из установки измерительной LTR, ПК и кабелей, соединяющих составные части изделия. Схема соединения составных частей представлена на рисунке 2.11, где А1 – БФИТ; А2 – установка измерительная LTR; А3 – сетевой адаптер ~220V; А4 – ПК; 1 – кабель силовой; 2 – кабель «+ЛИА»; 3 – кабель «-ЛИА»; 4 – кабель SYNC; 5 – кабель сетевого адаптера ~220V; 6 – кабель USB 2.0.

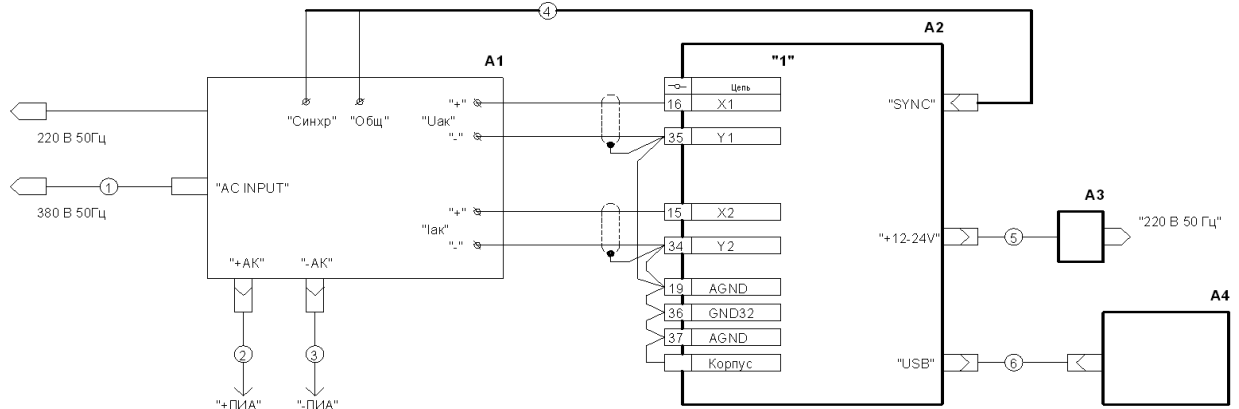


Рисунок 2.11 – Схема соединения составных частей БФИТ

Исследования хронопотенциометрических кривых ЛИА проводили с помощью импульса стабильного тока ( $I = 0,5C; 0,8C$ ) длительностью 3 – 5 с в режиме разряда исследуемого ЛИА при напряжении конца заряда ( $U_{к.з}$ ) 3,7 В при температуре 20 °С и токами ( $I = 0,5C; C$ ) при  $U_{к.з} = 3,8$  В при комнатной температуре [196].

*Методика обработки результатов, полученных методом импульсной хронопотенциометрии для определения внутреннего сопротивления ЛИА*

Анализ данных, полученных методом хронопотенциометрии, осуществляли графоаналитическим способом с применением линейной аппроксимации. На хронопотенциометрической кривой находили линейный участок  $cd$ , а затем аппроксимировали его уравнением прямой, используя метод наименьших квадратов. Экстраполяцией этой прямой на вертикальную прямую  $ef$ , соответствующую моменту включения импульса тока, находили скачок напряжения (рисунок 2.12 а).

Поляризационное перенапряжение находили по разнице хронопотенциометрической кривой и прямой, проведённой через участок  $cd$  (рисунок 2.12 а) и точке излома на ней (рисунок 2.12 б). Использование в этом расчёте аппроксимации линейного участка  $cd$  уравнением прямой позволяет исключить вклад разряда аккумулятора в процессе измерения хронопотенциограммы в поляризационное перенапряжение.

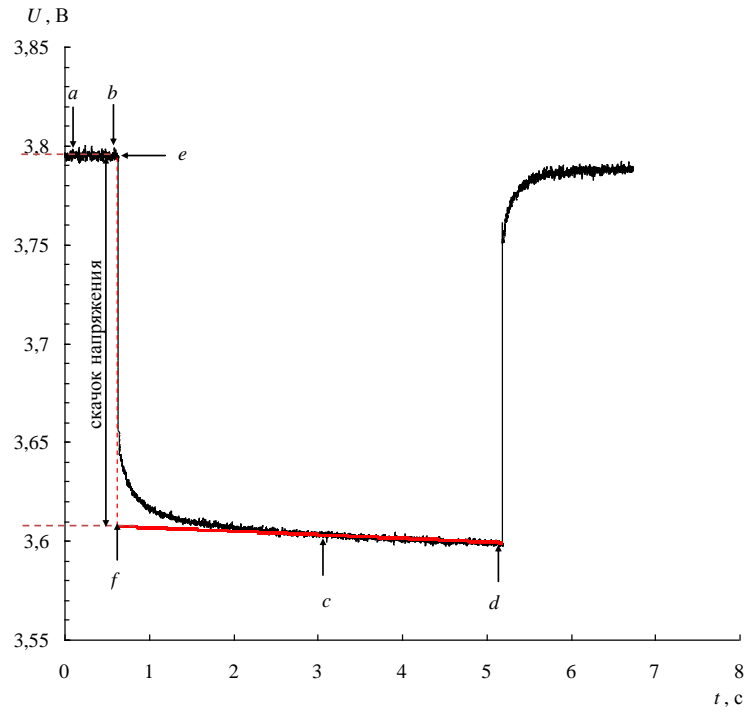
Омический скачок в момент включения импульсного тока  $\Delta U_{ом}$  определялся по разнице значений всего скачка напряжения и поляризационного перенапряжения.

По формулам (2.9) и (2.10) рассчитывали составляющие внутреннего сопротивления аккумулятора – омическое сопротивление в момент включения импульса тока и поляризационное сопротивление при данной силе тока.

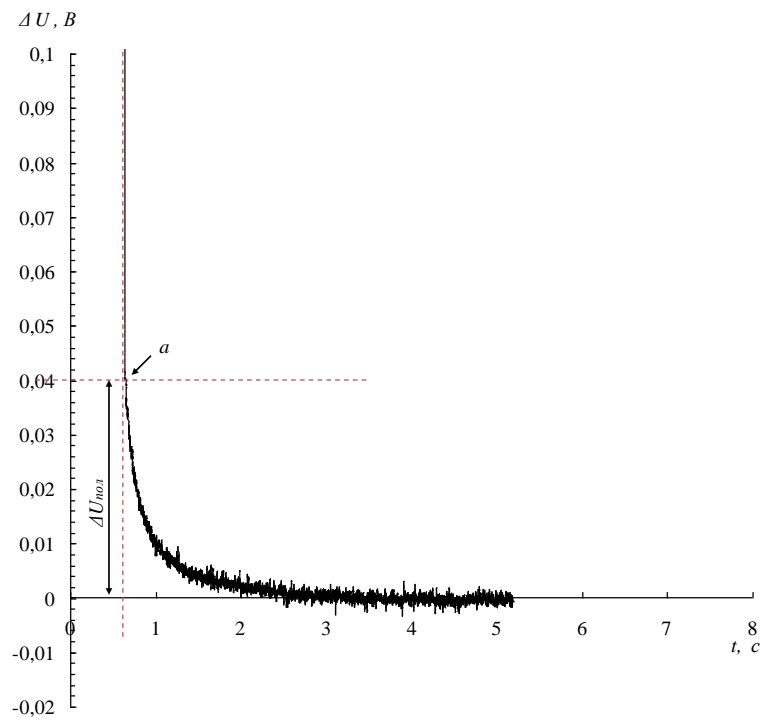
$$R_{ом} = \frac{\Delta U_{ом}}{I_{имп}}, \quad (2.9)$$

$$R_{пол} = \frac{\Delta U_{пол}}{I_{имп}}, \quad (2.10)$$

где  $R_{ом}$  и  $R_{пол}$  – омическое и поляризационное сопротивления,  $I_{имп}$  – сила тока



(a)



(б)

Рисунок 2.12 – Типичный вид хронопотенциометрической кривой (а) для ЛИА (импульс тока 0,5С) и определение поляризационного перенапряжения (б)

## 3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1 Морфология и структура композитных материалов  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ 

Проведенный рентгеноструктурный анализ (РСТА) (рисунок 3.1) позволил уточнить относительное содержание фаз (таблица 3.1), входящих в состав композитов. В материале  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  доминирует слоистая фаза со структурой  $\text{NaFeO}_2$ , её доля в 1,9 раза выше теоретического значения. В материале  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  преобладает фаза на основе  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Кроме того, в этом материале найдено ~8 масс. % фазы со структурой шпинели. Эти данные расходятся с расчетным содержанием фаз в составе исследованных материалов (таблица 3.1).

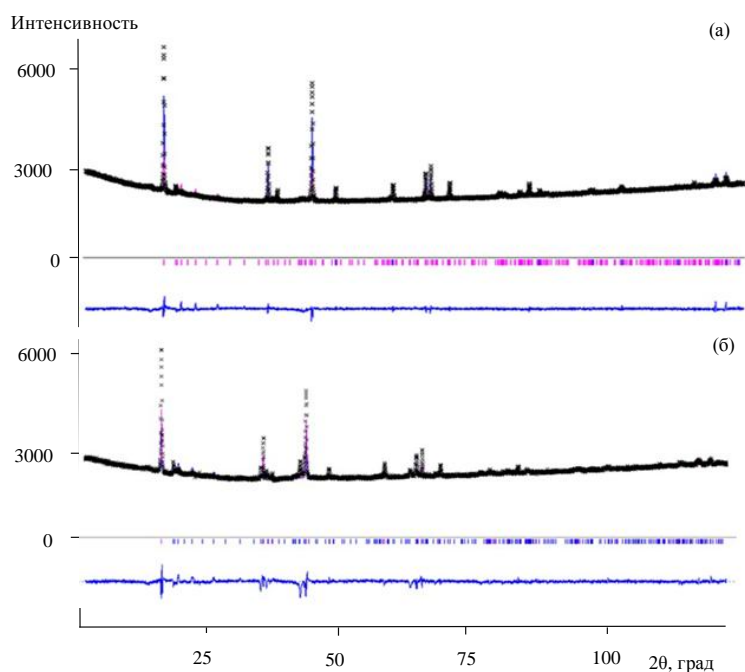


Рисунок 3.1 – Рентгенограммы материалов:  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  (а) и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  (б)



Таблица 3.1 – Фазовый состав материалов

Материал	фаза NaFeO <sub>2</sub> , масс.%		фаза Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> , масс.%		фаза LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , масс.%
	РСТА	Расч.	РСТА	Расч.	
Li[Li <sub>0,2</sub> Ni <sub>0,17</sub> Co <sub>0,1</sub> Mn <sub>0,53</sub> ]O <sub>2</sub>	87,7	45,2	12,3	54,8	–
Li[Li <sub>0,2</sub> Ni <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,6</sub> ]O <sub>2</sub>	20,5	35,3	71,2	64,7	8,3%

Структуры как Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>, так и LiMO<sub>2</sub> (M = Co, Mn, Ni) являются производными от структурного типа каменной соли и различаются группой симметрии вследствие различного способа упорядочения катионов лития и переходного металла в слоях катионов [197, 198]. Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> можно записать как соединение Li[Li<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub>, принадлежащее моноклинной сингонии с пр. гр. *C2/m*, тогда как LiMO<sub>2</sub> принадлежит к группе тригональных кристаллов с пр. гр. *R3m* [199]. В Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> (Li[Li<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub>) часть катионов Li<sup>+</sup> входит в слои катионов марганца. В LiMO<sub>2</sub> атомы щелочного металла и 3d-элемента расположены отдельно в чередующихся плоскостях базовой решетки, что обеспечивает высокую внутрислоевую подвижность щелочного элемента. Обе структуры имеют одинаковую кубическую плотную упаковку с расстоянием между слоями около 4,7 Å, что допускает смешение этих структур на атомном уровне. Такая фаза переменного состава может быть записана как Li[Li<sub>x</sub>M<sub>1-x</sub>]O<sub>2</sub> (M = Co, Mn, Ni). Т.е. в системах типа Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> – LiMn<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> – LiMn<sub>0,325</sub>Ni<sub>0,425</sub>Co<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> – LiMn<sub>0,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> и т.п. могут формироваться первичные твердые растворы со слоистой структурой на основе исходных соединений. Однако, различие кристаллических структур делает полное взаимозамещение атомов невозможным. Вследствие этого в приведенных выше бинарных системах при  $x \approx 0,3 - 0,6$  существуют неоднородные области. Фазы в этой области должны представлять собой твердые растворы, изоструктурные Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> и LiMO<sub>2</sub> (M = Co, Mn, Ni) в случае материала Li[Li<sub>0,2</sub>Ni<sub>0,17</sub>Co<sub>0,1</sub>Mn<sub>0,53</sub>]O<sub>2</sub> или Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>, LiMO<sub>2</sub> (M = Mn, Ni) и LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в случае Li[Li<sub>0,2</sub>Ni<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,6</sub>]O<sub>2</sub>. Косвенно на это указывает изменение параметров кристаллических решеток фаз типа α-NaFeO<sub>2</sub> и Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> в исследованных образцах (табл. 3.2, 3.3) по сравнению с кристаллографическими характеристиками чистых исходных соединений.

Таблица 3.2 – Параметры кристаллической решетки фаз типа  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  в исследованных образцах

Фаза	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$I_{003}/I_{104}$
$\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,53}]\text{O}_2$	2,8542	14,2599	100,61	1,32
$\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}]\text{O}_2$	2,8508	14,2721	101,25	1,36

Таблица 3.3 – Параметры кристаллической решетки фаз типа  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  в исследованных образцах

Материал	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\beta$ , град
$\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,53}]\text{O}_2$	4,9522	8,5557	9,6407	99,51
$\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}]\text{O}_2$	4,9399	8,5484	9,6371	99,64

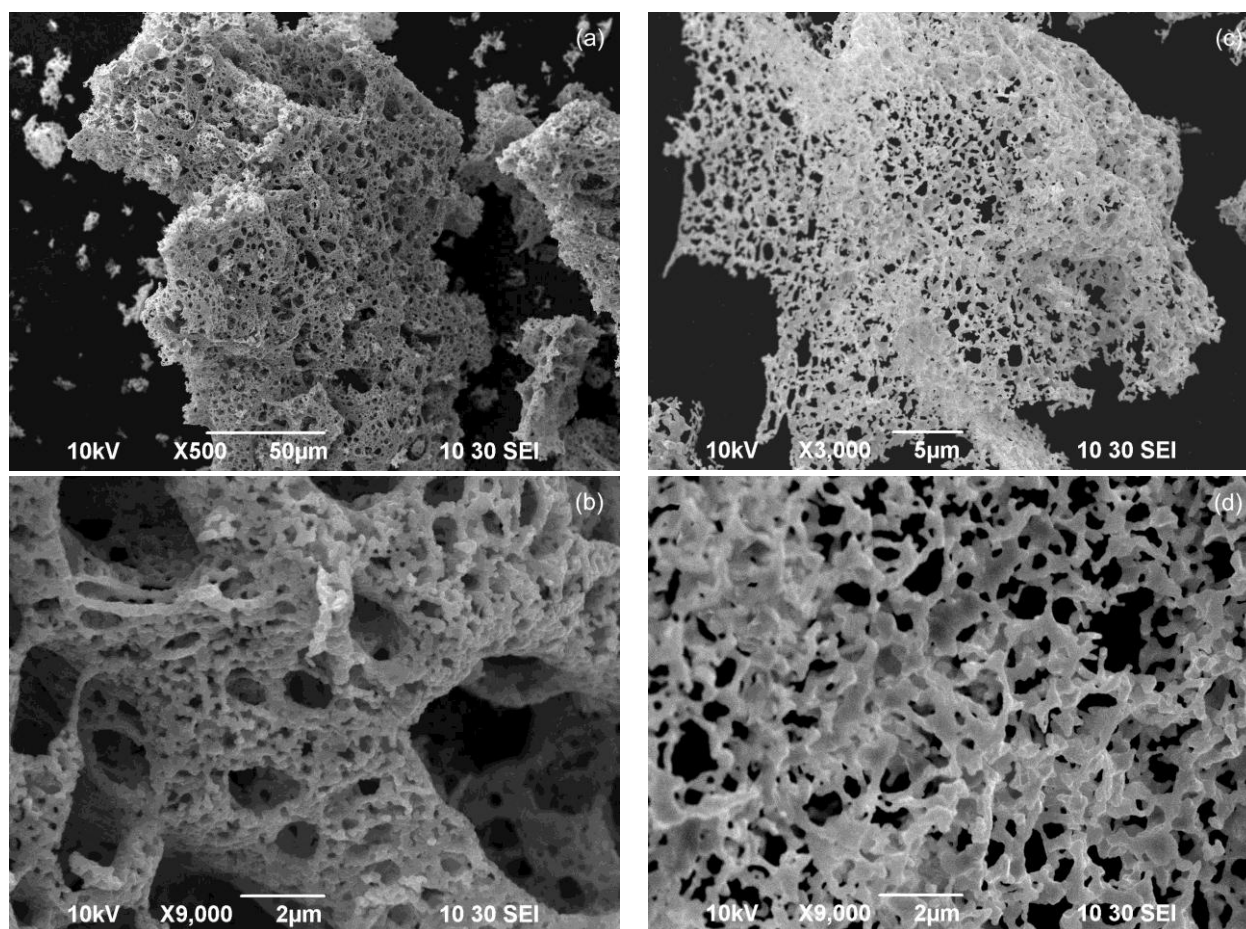


Рисунок 3.2 – СЭМ фотографии неизмельченных оксидов  $\text{Ni}_{0,175}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,525}\text{O}_x$  (a, b) и  $\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_x$  (c, d)

Исследование морфологии смешанных оксидов d-металлов показало, что порошки безлитиевых оксидов представляют собой ажурные агломераты субмикронных частиц (рисунок 3.2) с развитой поверхностью и полуморфной кристаллической структурой, обеспечивающей их высокую химическую активность. Это способствует ускорению процесса синтеза материала после пропитки раствором лития азотнокислого и проведения твердофазных отжигов.

После завершения процессов твердофазного синтеза при 850°C порошки обоих материалов становятся более дискретными (рисунок 3.3). Средний размер агрегатов частиц материалов составляет 5,9-6,5 мкм, удельная поверхность – 5,0-5,9 м<sup>2</sup>/г (таблица 3.4). Оба материала имеют достаточно узкое распределение агрегатов частиц по диаметру и практически одинаковую насыпную массу *m* (таблица 3.4).

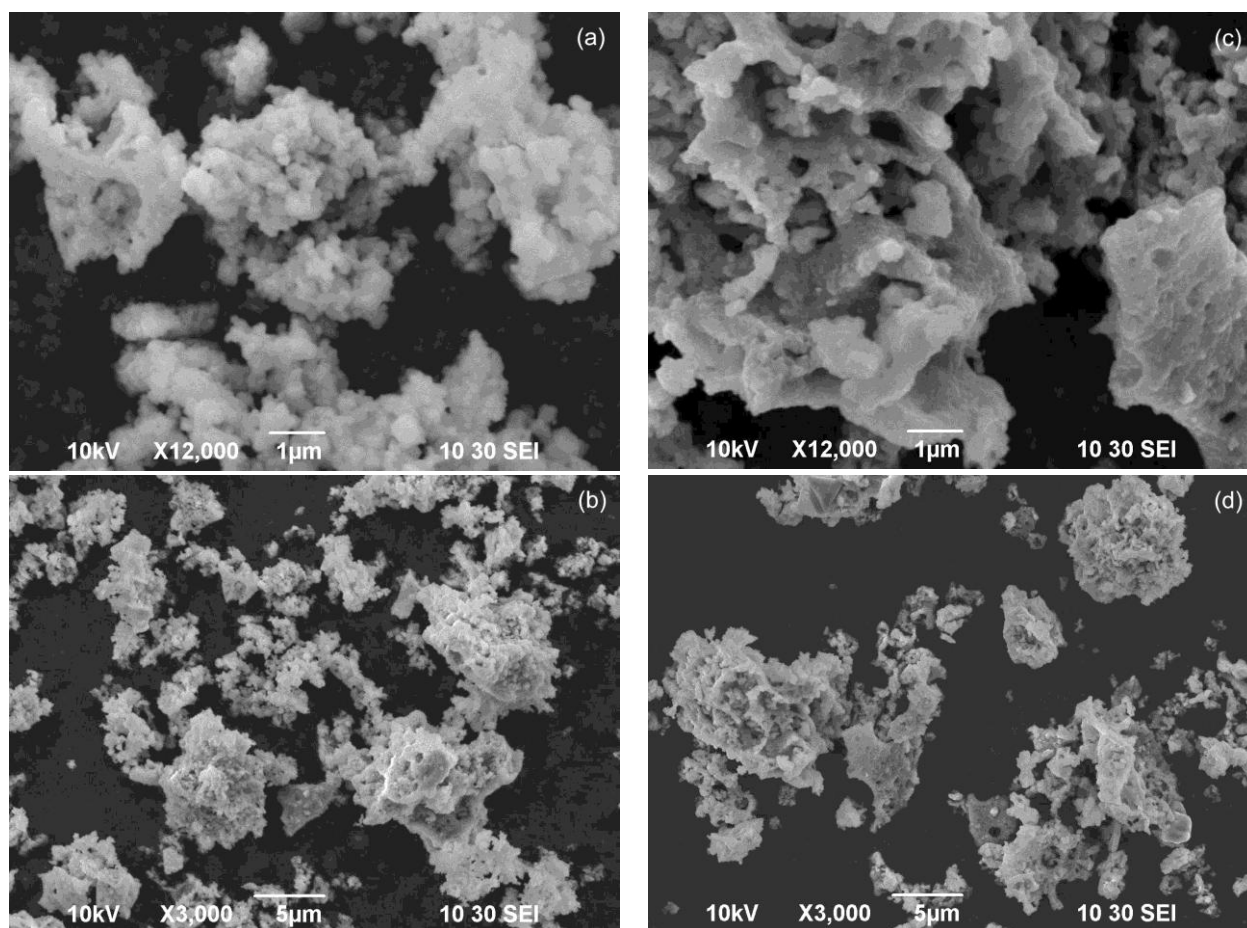


Рисунок 3.3 – СЭМ фотографии измельченных образцов  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_2$  (a, b) и  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  (c, d)

Таблица 3.4 – Физико-химические характеристики композитных материалов

Катодный материал	Массовая доля фракции, %		$D_{\text{ср}}$ , мкм	$\rho$ , м <sup>2</sup> /г	$m$ , г/см <sup>3</sup>
	$D < 4$ мкм	$D = 4-12$ , мкм			
$\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,53}]\text{O}_2$	7,6	90	6,48	5,69	0,96
$\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}]\text{O}_2$	15	80	5,93	5,07	1,02

### 3.2 Результаты гальваностатического циклирования композитного материала $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$

Исследование поведения материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  при циклировании свидетельствует о высоком значении начальной зарядной емкости (312,6 мА·ч/г) и разрядной емкости (256 мА·ч/г), при этом значение кулоновской эффективности составило 81,9 % (рисунок 3.4 а, в).

Процесс первого заряда композитных материалов можно разделить условно на обратимый при потенциалах 3,8 В – 4,4 В и необратимый при потенциалах выше 4,4 В. К обратимому процессу относится извлечение иона лития из структуры пр. гр.  $R3m$ , сопровождающееся окислением  $\text{Ni}^{2+}$  в  $\text{Ni}^{4+}$  и  $\text{Co}^{3+}$  в  $\text{Co}^{4+}$  [120, 121]. При потенциалах более 4,4 В происходит активация  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , т.е. извлечение  $\text{Li}^+$  с образованием  $\text{MnO}_2$  и потерей  $\text{O}_2$  [120, 121]. Первый разряд вызывает частичное восстановление  $\text{Mn}^{4+}$  до  $\text{Mn}^{3+}$  в  $\text{MnO}_2$ , который образовался в процессе заряда в первом цикле [121]. Реакция окисления  $\text{Mn}^{3+}$  до  $\text{Mn}^{4+}$  при потенциалах 3,0 В – 3,5 В становится заметной при дальнейшем циклировании (рисунок 3.4 в, г). В последующих циклах ионы переходных металлов ( $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$ ) принимают участие в окислительно-восстановительном процессе. При дальнейшем циклировании кулоновская эффективность достигает 95 % (рисунок 3.4 б).

Значения удельной разрядной емкости на контрольных циклах (4, 20, 31) снижается с 249,7 мА·ч/г до 216,2 мА·ч/г, что составляет потерю емкости за 30 циклов в разных режимах циклирования на 13,4%. При токах разряда 0,1С с повышением напряжения до 4,8 В материал проявляет стабильные значения удельной емкости более 210 мА·ч/г. При увеличении разрядных токов до 0,5С удельная емкость снижается до значений около 160 мА·ч/г. Так при циклировании в режимах  $I_{\text{заряд}} = I_{\text{разряд}} = 0,5\text{C}$  и  $U_{\text{ЕОС}} = 4,6$  В емкость снижается на 17,3% за 10 циклов и не превышает 140 мА·ч/г.

Таким образом, материал  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  имеет высокие начальные значения удельной емкости, довольно хорошую емкость на всех циклах при заряде до напряжений 4,4 В, 4,6 В, 4,8 В и разряде токами 0,1С и 0,5С. При этом материал значительно снижает емкость и среднюю устойчивость при циклировании при токах 0,5С.

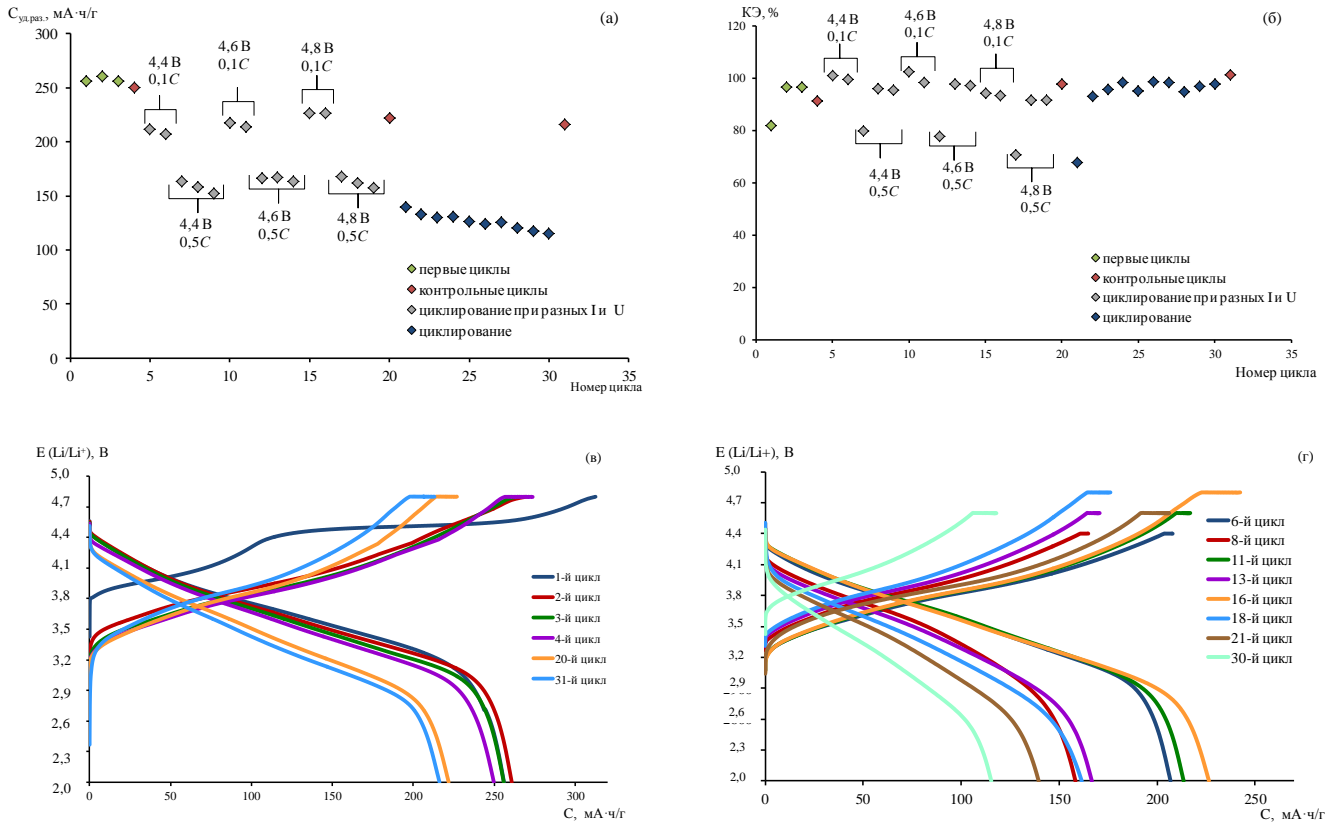


Рисунок 3.4 – Результаты гальваностатического циклирования первых 3-х циклов при  $I_{\text{заряд}} = I_{\text{разряд}} = 0,05C$  и  $U_{\text{ЕОС}} = 4,8$  В (зеленые точки), контрольных циклов (4, 20, 31 циклы) при  $I_{\text{заряд}} = I_{\text{разряд}} = 0,1C$  и  $U_{\text{ЕОС}} = 4,8$  В (красные точки), циклирования при разных напряжениях и токах при  $I_{\text{заряд}} = 0,1C$  (серые точки), циклирование при  $I_{\text{заряд}} = I_{\text{разряд}} = 0,5C$  и  $U_{\text{ЕОС}} = 4,6$  В (синие точки) (а); зависимость кулоновской эффективности (КЭ) от номера цикла\* (цвета точек такие же, как в (а)) (б); профили зарядно-разрядных кривых первых 3-х циклов и контрольных циклов (в); профили зарядно-разрядных кривых при разных напряжениях и токах (г) для  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$

\* Низкие значения КЭ на 7, 12, 17, 21 циклах связаны с изменением  $I_{\text{разряд}}$  в этих циклах от 0,1С до 0,5С. На 9, 14, 19, 30 циклах использовался доразряд током 0,1С

### 3.3 Результаты гальваностатического циклирования композитного материала $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$

Исследование поведения материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  при циклировании свидетельствует о значении начальной зарядной емкости (101,9 мА·ч/г) и разрядной емкости (97,2 мА·ч/г), при этом значение кулоновской эффективности составило 95,4 % (рисунок 3.5 а, в). Такие значения являются критически низкими для данного типа материала. Однако после первых 3-х циклов удельная разрядная емкость увеличивается до 130 мА·ч/г.

Процессы первого заряда и разряда композитного материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  не отличаются от процессов, происходящих на первом цикле материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  (раздел 3.2). Следует отметить различный вид разрядных кривых материалов — появление плато при потенциалах ниже чем 2,7 В для материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  (рисунок 3.4 в, 3.5 в, г). Такое поведение характерно для шпинельного типа материалов, в которых происходят фазовые перестроения в процессе циклирования материала [201]. Наличие фазы шпинели в материале  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  подтверждено данными РСТА, как показано в разделе 3.1.

Значения удельной разрядной емкости на контрольных циклах (4, 20, 31) увеличивается с 168,3 мА·ч/г до 217,8 мА·ч/г, что практически равно значениям удельной емкости в конце циклирования материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ . При токах разряда 0,1С с повышением напряжения до 4,8 В значения удельной емкости также увеличиваются от 123,4 мА·ч/г до 203,7 мА·ч/г. При циклировании в режимах  $I_{\text{заряд}} = I_{\text{разряд}} = 0,5\text{С}$  и  $U_{\text{ЕОС}} = 4,6$  В емкость снижается на 4,9% за 10 циклов и составляет около 140 мА·ч/г. При токах разряда 0,5С материал демонстрирует высокую емкость и стабильность их значений (рисунок 3.5 а) относительно материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ .

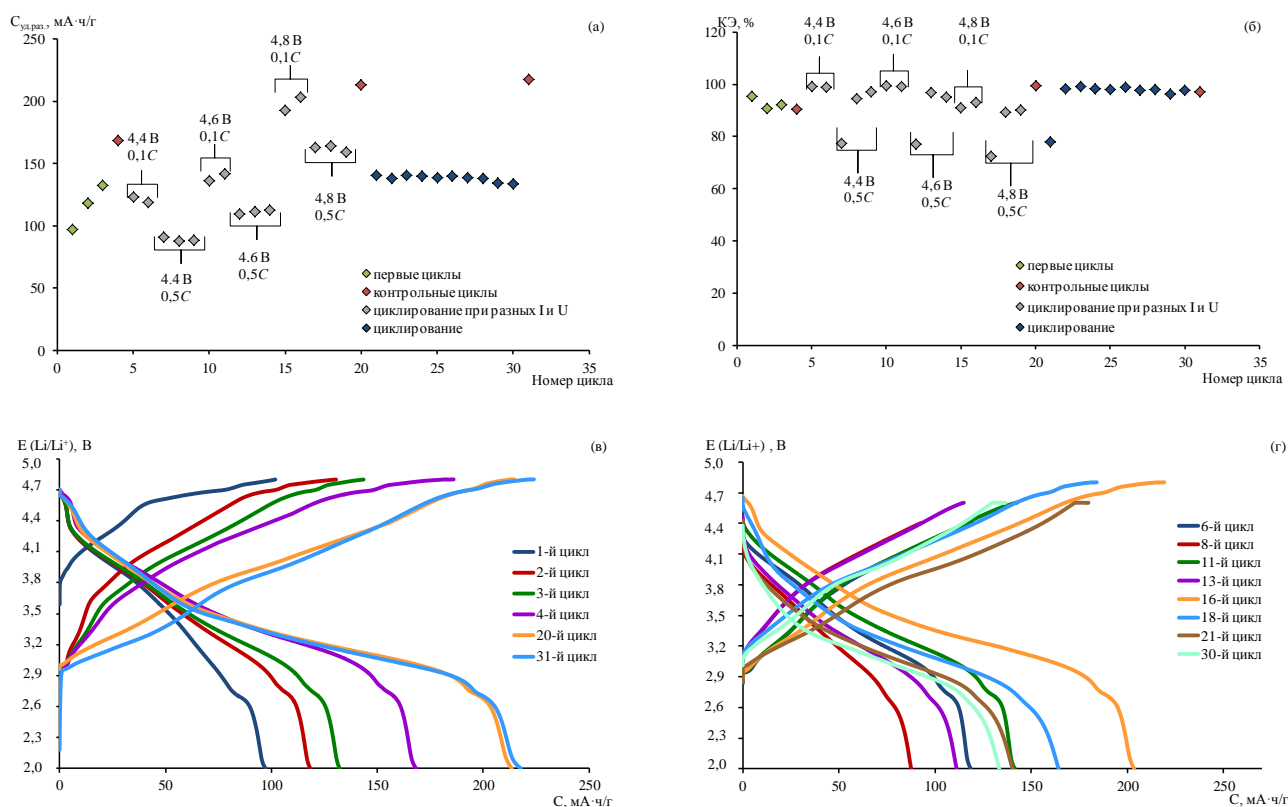


Рисунок 3.5 – Результаты гальваностатического циклирования в первых 3-х циклах при  $I_{\text{заряд}} = I_{\text{разряд}} = 0,05C$  и  $U_{\text{ЕОС}} = 4,8$  В (зеленые точки), в контрольных циклах (4, 20, 31 циклы) при  $I_{\text{заряд}} = I_{\text{разряд}} = 0,1C$  и  $U_{\text{ЕОС}} = 4,8$  В (красные точки), циклирования при разных напряжениях и токах при  $I_{\text{заряд}} = 0,1C$  (серые точки), циклирования при  $I_{\text{заряд}} = I_{\text{разряд}} = 0,5C$  и  $U_{\text{ЕОС}} = 4,6$  В (синие точки) (а); зависимость кулоновской эффективности (КЭ) от номера цикла\* (цвета точек такие же, как в (а)) (б); профили зарядно-разрядных кривых первых 3-х циклов и контрольных циклов (в); профили зарядно-разрядных кривых при разных напряжениях и токах (г) для  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$

\* Низкие значения КЭ на 7, 12, 17, 21 циклах связаны с изменением  $I_{\text{разряд}}$  в этих циклах от 0,1С до 0,5С. На 9, 14, 19, 30 циклах использовался доразряд током 0,1С

### 3.4 Исследование электрохимического поведения материалов методом электрохимического импеданса во время циклирования

Увеличение емкости материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  во время циклирования может быть связано с изменениями в фазовом составе композита. Это предположение согласуется с сопротивлением, рассчитанным с использованием эквивалентной схемы от частоты спектров электрохимического импеданса, измеренного во время

циклирования. При аппроксимации спектров эквивалентными схемами всегда возникает вопрос неоднозначности их выбора. В работах M. D. Levi и D. Aurbach [161] на основе процессов, происходящих на электроде, предложена схема, которая содержит сопротивление  $R$ , относящееся к сопротивлению раствора электролита, три  $RC$  цепочки, относящиеся к поверхностным плёнкам,  $RC$  цепочку, относящуюся к границе поверхностная плёнка – объем частицы и два элемента, относящиеся к объёму частицы: импеданс Варбурга и емкость. Иной вид имеет эквивалентная схема, которая предложена в работах Q.-C. Zhuang и соавторов [176, 177]. Она содержит сопротивление раствора  $R$ ; три пары параллельно включённых сопротивлений и элементов постоянной фазы, первая из которых соответствует импедансу плёнки SEI, вторая – импедансу переноса электронов в материале, а третья – импедансу границы раствор – электродный материал, а также элемент постоянной фазы, описывающий диффузию ионов лития в материале. В нашей работе для аппроксимации спектров электрохимического импеданса использовалась эквивалентная схема, содержащая омическое сопротивление  $R_{om}$ , сопротивления поверхностных пленок  $R_{sf1}$ ,  $R_{sf2}$ , параллельно которым включены емкости плёнок  $C_{sf1}$ ,  $C_{sf2}$ , и цепочку Рэндлса – Эршлера, содержащий сопротивление переноса заряда через границу  $R_{ct}$ , емкость двойного электрического слоя  $C_{dl}$  и импеданс Варбурга  $W$  (рисунок 3.6 а).

Эта эквивалентная схема и его интерпретация аналогична эквивалентной схеме M. D. Levi и D. Aurbach [161], однако, существует некоторое отличие. По сравнению с [161] частотный спектр плёнки SEI в высокочастотной области моделируется двумя  $R_{sf2}$   $C_{sf1}$  и  $R_{sf1}$   $C_{sf2}$  цепочками. В дальнейших расчетах были использованы суммарные сопротивления плёнок  $R_{sf} = R_{sf1} + R_{sf2}$ . Такой эквивалентной схеме в частотном спектре импеданса соответствуют две полуокружности в области высоких и средних частот и наклонная линия в области низких частот (рисунок 3.6 б).

Омическое сопротивление электролита во время циклирования (рисунок 3.7 а) возрастает незначительно, значения сопротивления поверхностной пленки вносят небольшой вклад в суммарное сопротивление (рисунок 3.7 б), тогда как сопротивление переноса заряда материала  $Li_{1,2}Ni_{0,17}Co_{0,10}Mn_{0,53}O_2$  возрастает более чем на порядок (рисунок 3.7 в). Сопротивление электролита резко возрастет в первые три цикла, это может быть вызвано расходом электролита на формирование пленки SEI, скорость роста которой во время циклирования снижается.



Сопротивление переноса заряда материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  увеличивается в два раза после 3 цикла и далее остается практически постоянным (рисунок 3.7 в). Такая зависимость сопротивления переноса заряда материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  может быть связана с изменением фазового состава (фазовых равновесий) в материале в начале циклирования. После 3 цикла происходит установление новых фазовых равновесий, которые не приводят к дальнейшим изменениям сопротивления переноса заряда.

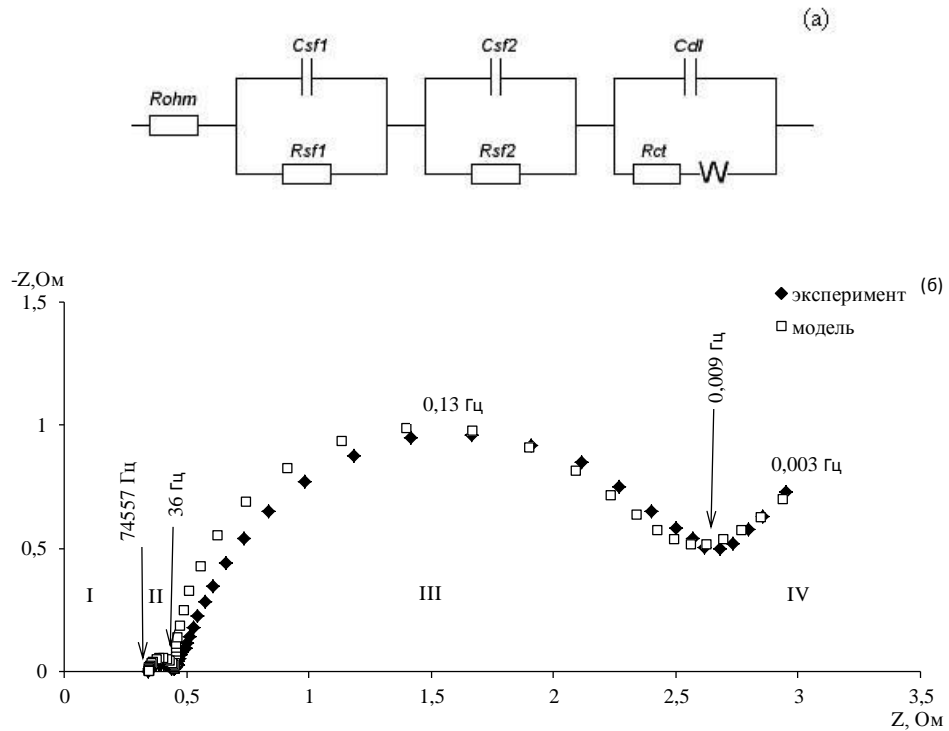


Рисунок 3.6 – Эквивалентная схема (а), измеренный частотный спектр электрохимического импеданса  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  при  $U = 3,857$  В при температуре  $25^\circ\text{C}$  и его аппроксимация с использованием эквивалентной схемы (б)

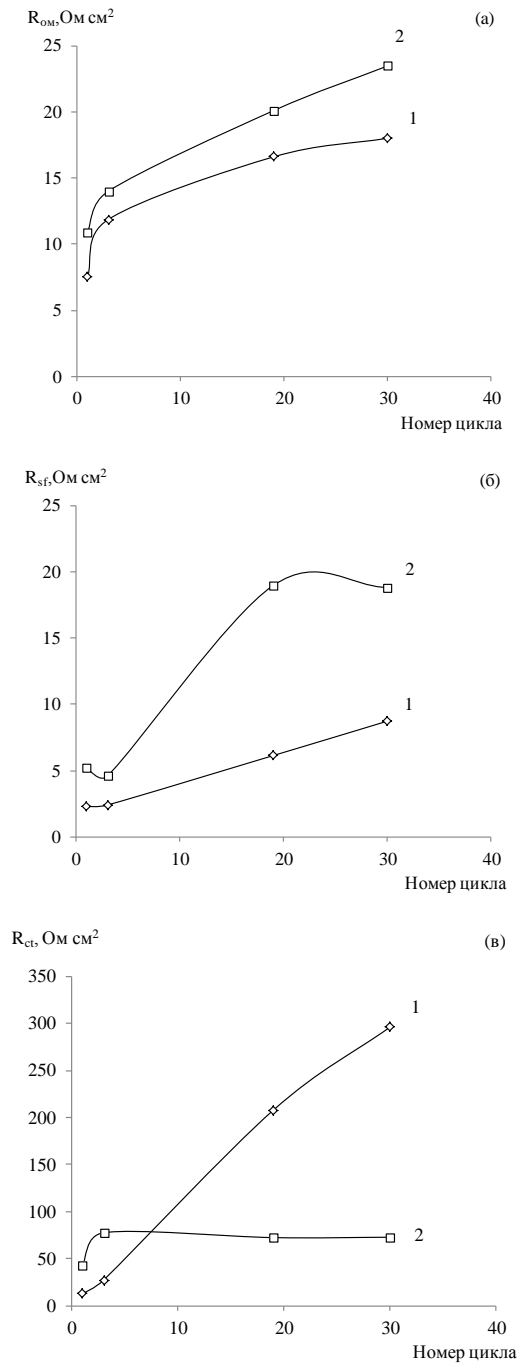


Рисунок 3.7 – Зависимость омического сопротивления  $R_{om}$  (а), сопротивления поверхностной пленки  $R_{sf}$  (б) и сопротивления переноса заряда  $R_{ct}$  (в) от номера цикла при температуре  $25^{\circ}C$  и напряжении конца заряда  $U_{EOC} = 4,29$  В для материалов: 1 –  $Li_{1,2}Ni_{0,17}Co_{0,10}Mn_{0,53}O_2$  и 2 –  $Li_{1,2}Ni_{0,2}Mn_{0,6}O_2$

### 3.5 Зависимость составляющих внутреннего сопротивления, определенных методом частотных спектров электрохимического импеданса, от потенциала

Частотные спектры электрохимического импеданса  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  (рисунок 3.8) и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  (рисунок 3.9), измеренные в процессе заряда после завершения гальваностатического циклирования, имели вид идентичный, представленному на рисунке 3.6 б. При повышении напряжения заряда вид частотного спектра материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  существенно не меняется. В случае материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  при потенциалах 4,286 В и 4,425 В вторая полуокружность в области средних частот становится слабо выраженной.

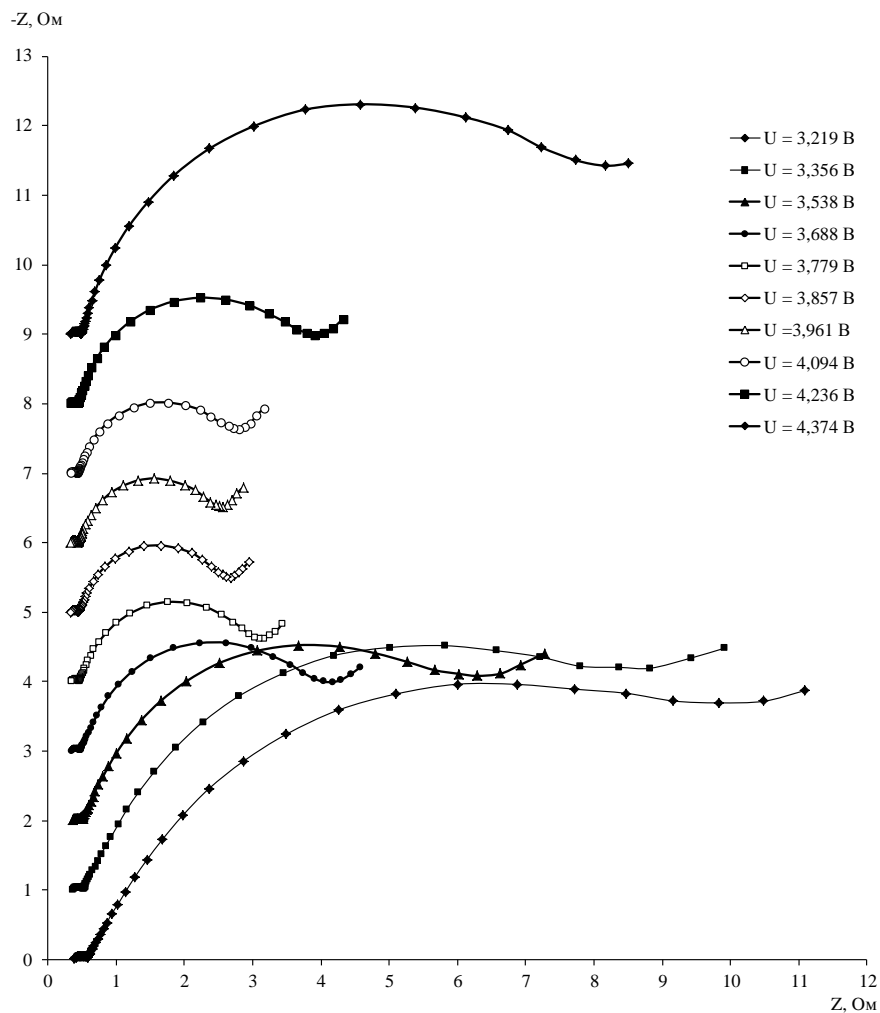


Рисунок 3.8 – Спектры электрохимического импеданса материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  во время заряда при температуре 25°C

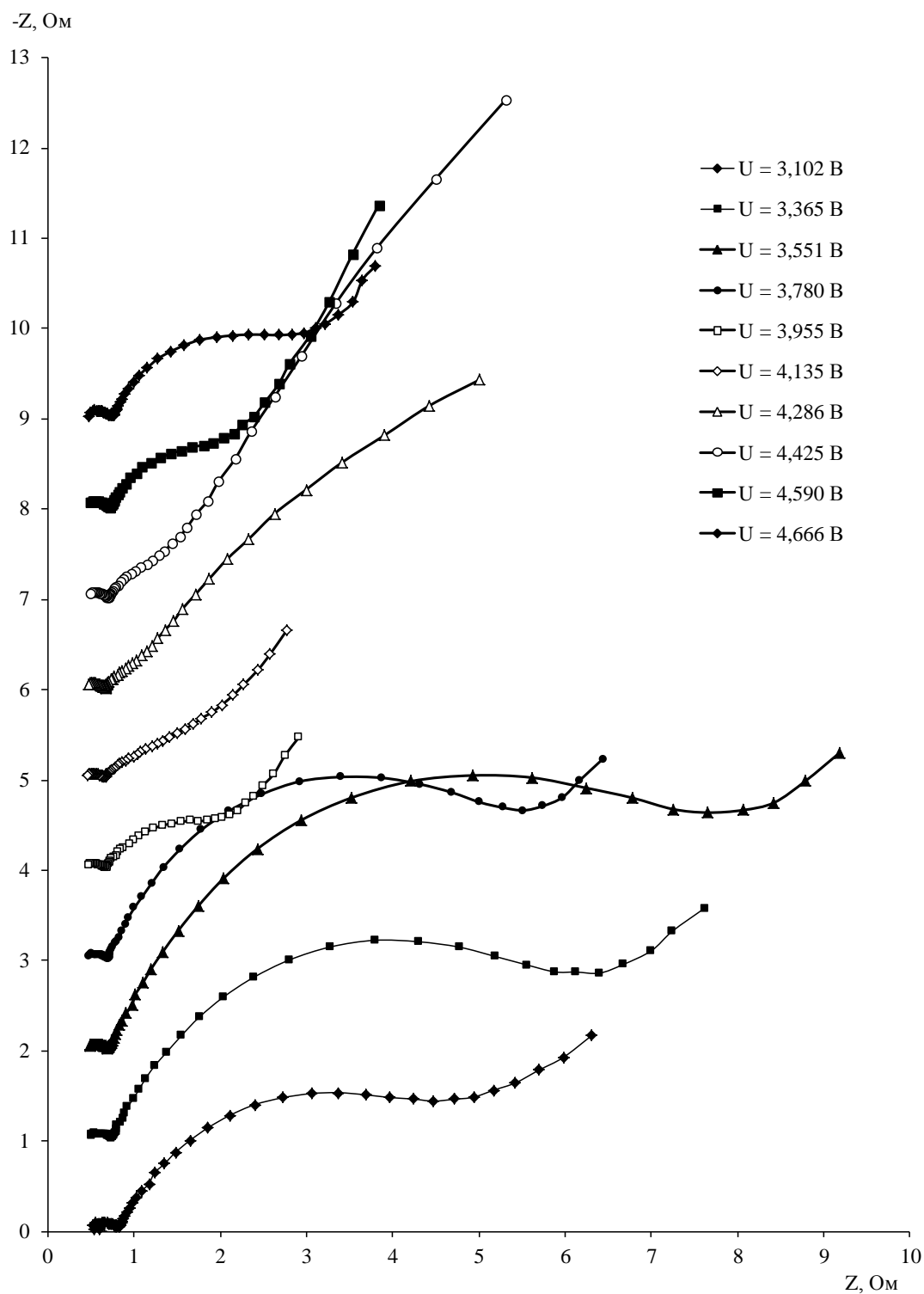


Рисунок 3.9 – Спектры электрохимического импеданса материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  во время заряда при температуре  $25^\circ\text{C}$

В результате обработки спектров были получены зависимости омического сопротивления, сопротивления поверхностной пленки и сопротивления переноса заряда от потенциала (рисунок 3.10). Измеряемое сопротивление пересчитывалось в

поверхностное сопротивление с учетом геометрической поверхности электрода. Омическое сопротивление слабо зависит от потенциала как при заряде, так и при разряде и меняется в диапазоне 14 – 17 Ом см<sup>2</sup> для  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  и 20–24 Ом см<sup>2</sup> для  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  (рисунок 3.10 а, г). Сопротивление поверхностной пленки  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  при низких потенциалах (около 3.2 В) имеет высокое значение 16 Ом см<sup>2</sup>, но при повышении потенциала снижается до значения 6–7 Ом см<sup>2</sup> и практически остается постоянным (рисунок 3.10 б). Для материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  сопротивление поверхностной пленки больше, чем для  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ , и ведет себя аналогично при изменении потенциала (рисунок 3.10 д). Отсутствие зависимости сопротивления поверхностной пленки (пленок) от потенциала после завершения формирования пленки [161], а также хорошее описание низкочастотной части спектра цепочкой Рэндлса – Эршлера (рисунок 3.6 б), подтверждает правильность выбранной эквивалентной схемы.

Сопротивления переноса заряда для обоих типов материалов имеют на порядок более высокие значения, чем омическое сопротивление и сопротивление пленок (рисунок 3.10 в, е). Материал  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ , в котором содержание фазы слоистого типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  составит 83–88%, имеет типичную для монофазных материалов  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  зависимость сопротивления переноса заряда от потенциала [121, 169, 180]. Для таких материалов характерно резкое увеличение проводящих свойств при повышении потенциала от 3 В до 3,6 В. Такое поведение можно объяснить тем, что при увеличении потенциала возникает большее количество вакантных мест для иона лития. При потенциалах от 3,6 В до 4,5 В сопротивление  $R_{ct}$  увеличивается за счет изменений в составе фаз на поверхности композита [121, 180].

Для материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  при заряде и разряде зависимость сопротивления переноса заряда от потенциала имеет более сложный вид (рисунок 3.10 е). Это можно объяснить электрохимической активностью разных фаз материала  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  и  $\text{LMn}_2\text{O}_4$  в различных областях потенциалов. В литературе отсутствуют сведения о такой зависимости после прохождения нескольких циклов заряда-разряда, лишь в [179] приводится зависимость сопротивления переноса заряда от потенциала для первого цикла аналогичного материала, где  $R_{ct}$  увеличивается с ростом потенциала в связи с поверхностными изменениями на первом цикле.

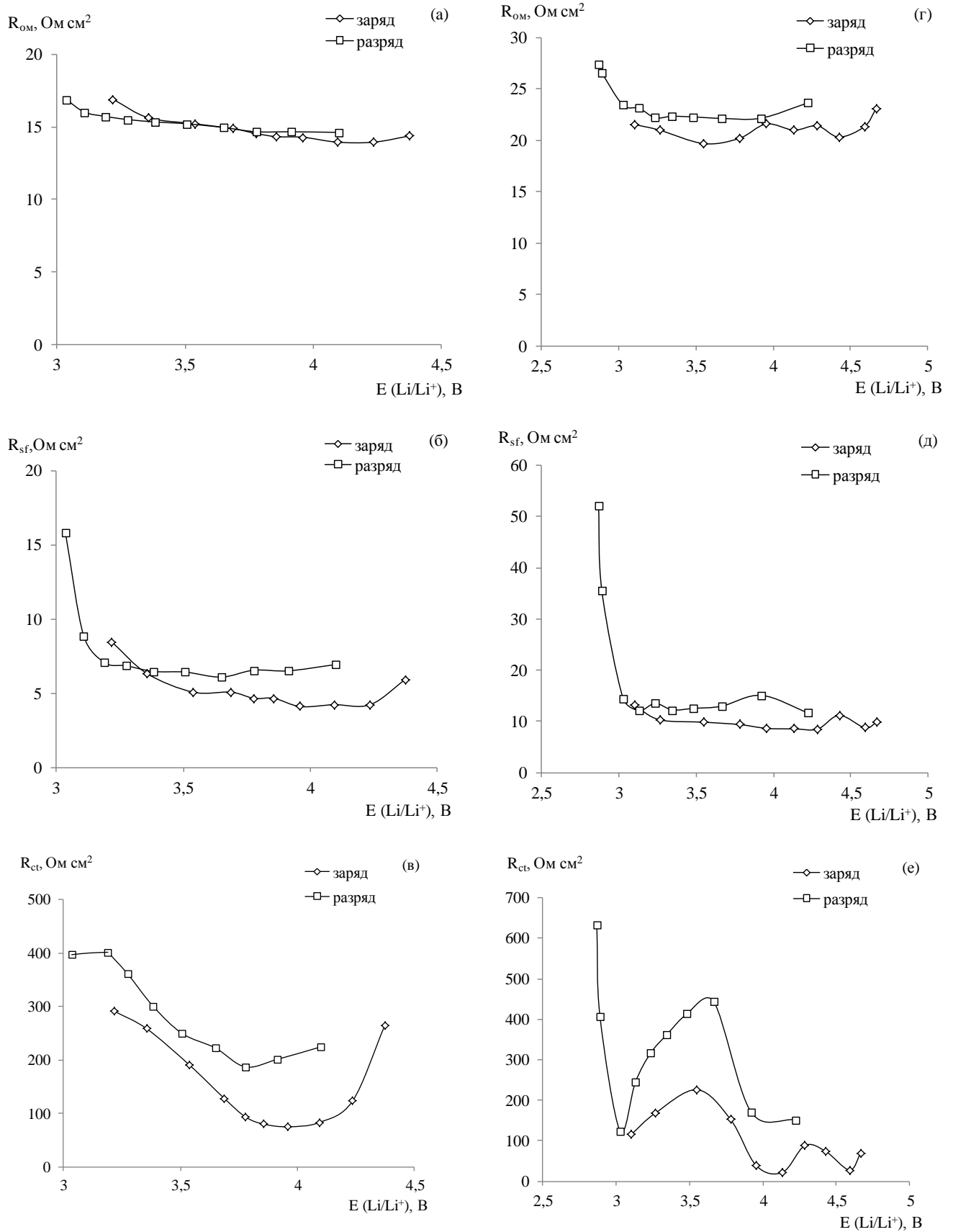


Рисунок 3.10 – Зависимость омического сопротивления  $R_{om}$ , сопротивления поверхностной пленки  $R_{sf}$  и сопротивления переноса заряда  $R_{ct}$  от потенциала при температуре 25°C для материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  (а – в) и материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  (г – е)

### 3.6 Определение коэффициентов диффузии ионов лития в композитных материалах

Коэффициент диффузии  $\text{Li}^+$  ( $D_{\text{Li}^+}$ ), который отражает скорость ионного транспорта в активном материале. Для определения  $D_{\text{Li}^+}$ , который является одним из параметров электрохимического механизма интеркаляции / деинтеркаляции, применялись данные полученные методами электрохимического импеданса и гальваностатического прерывистого титрования.

#### 3.6.1 Определение коэффициента диффузии иона лития по данным метода EIS

Для спектров импеданса композитных материалов (рисунок 3.6 б) характерна наклонная линия под углом  $45^\circ$  в низкочастотной области (0,1 – 0,01 Гц), которая обычно интерпретируется как элемент Варбурга, который отражает твердотельную диффузию в интеркалируемом материале. Таким образом,  $D_{\text{Li}^+}$  может быть вычислен с помощью аппроксимации экспериментального спектра спектром, рассчитанным по эквивалентной схеме. Основываясь на первом законе Фика и уравнении Батлера – Фольмера, может быть получено уравнение (1.6) [184], из которого следует, что  $D_{\text{Li}^+}$  можно вычислить по уравнению (3.1):

$$D_{\text{Li}^+} = \left( \frac{V_m}{\sqrt{2FSW}} \frac{dE}{dx} \right)^2, \quad (3.1)$$

где  $V_m$  – молярный объем катодного материала ( $\text{см}^3/\text{моль}$ ),  $F$  – константа Фарадея (96485 А с/моль),  $S$  – истинная площадь поверхности электрода ( $\text{см}^2$ ),  $W$  – параметр Варбурга ( $\text{Ом}/\text{с}^{0,5}$ ),  $dE/dx$  – производная потенциала по мольной доле лития (В).

Молярный объем был определен пикнометрическим методом и принимался не зависящим от концентрации иона  $\text{Li}$  в материале. Истинная площадь поверхности электрода принималась равной площади поверхности всех частиц материала, удельная поверхность которого определялась методом БЭТ. Параметр Варбурга вычислялся по низкочастотной ветви спектра импеданса аппроксимацией экспериментальных данных с помощью эквивалентной схемы (рисунок 3.6 а). Значения  $V_m$ ,  $S$  и  $W$  для каждого композитного материала указаны в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Значения параметров, используемых в уравнении (3.1)

Параметр	Материал	
	$\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$
$V_m, \text{см}^3/\text{моль}$	20,05	20,03
$S, \text{см}^2$	$2,98 \cdot 10^4$	$2,53 \cdot 10^4$
$W, \text{Ом}/\text{с}^{0,5}$	0,070–0,69	0,20–1,5

Квазиравновесные зависимости «потенциал – мольная доля лития» ( $E(x)$ ) получали для каждого материала, как в процессе заряда, так и разряда. Производные  $dE/dx$  рассчитывали, аппроксимируя фрагменты этих зависимостей полиномами 4-ой степени, а затем – находя производные от них аналитически методом (рисунок 3.11). Длительность восстановления потенциала после выключения тока в процессе интеркаляции / деинтеркаляции составляла 3600 с, мольную долю лития в материалах вычисляли, используя закон Фарадея.

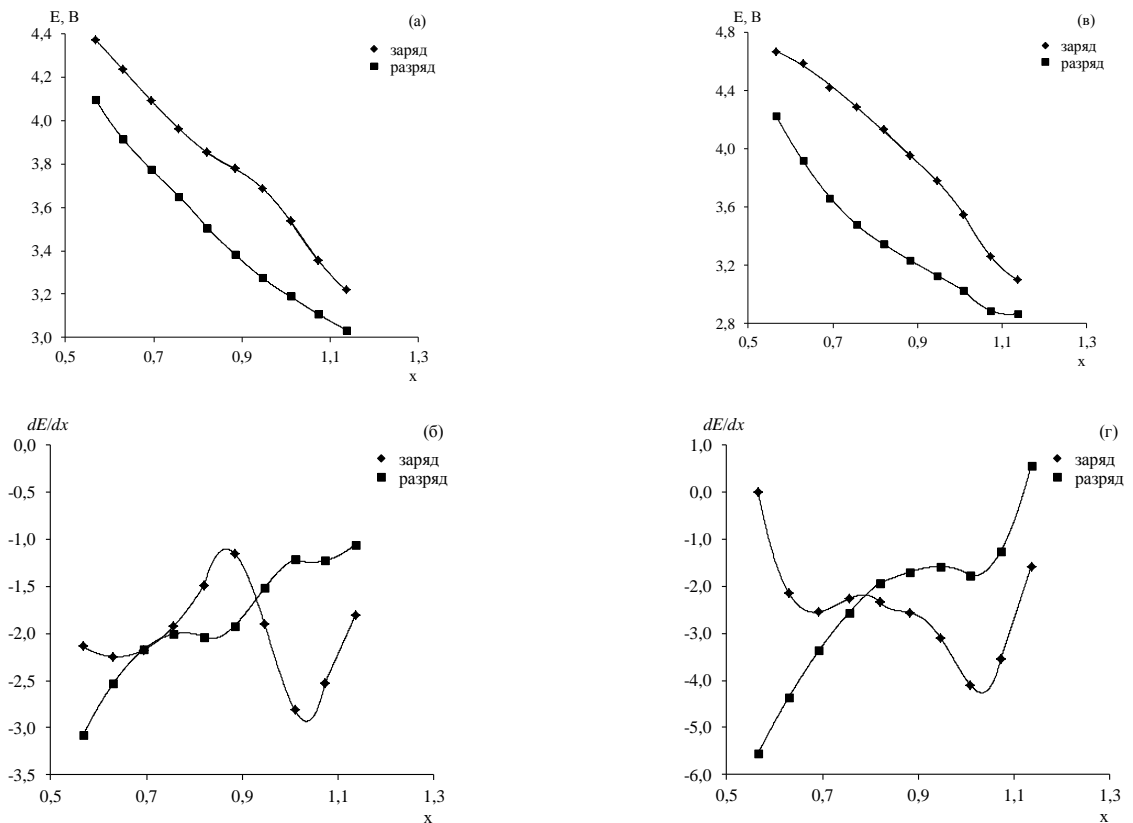


Рисунок 3.11 – Квазиравновесные зависимости «потенциал – мольная доля лития» для материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  (а) и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  (в) и производные от них для материалов  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  (б) и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  (г)



Особенностью экспериментальных зависимостей  $E(x)$  является несовпадение ветвей, измеренных в зарядном и разрядном направлениях. В общем случае причиной гистерезиса в интеркаляционных материалах может являться сосуществование нескольких различных химических состояний внедряющихся частиц и в значительной степени кинетически заторможенные взаимные переходы между ними. Вследствие этого для расчетов  $D_{Li^+}$  следует применять экспериментально полученные анодные и катодные кривые в отдельности.

Значения коэффициентов диффузии иона лития в материалах  $Li_{1,2}Ni_{0,17}Co_{0,10}Mn_{0,53}O_2$  и  $Li_{1,2}Ni_{0,2}Mn_{0,6}O_2$  (рисунок 3.12) близки к значениям, известным в литературе для таких же типов материалов [180, 179, 203]. Для материала  $Li_{1,2}Ni_{0,17}Co_{0,10}Mn_{0,53}O_2$  (рисунок 3.12 а) значения находятся в диапазоне  $10^{-14} - 10^{-17}$   $cm^2/c$  и имеют максимум в области потенциалов 3,9 – 4,1 В при заряде и при разряде. Для материала  $Li_{1,2}Ni_{0,2}Mn_{0,6}O_2$  (рисунок 3.12 б) значения коэффициента диффузии находятся в пределах  $10^{-15} - 10^{-18}$   $cm^2/c$ .

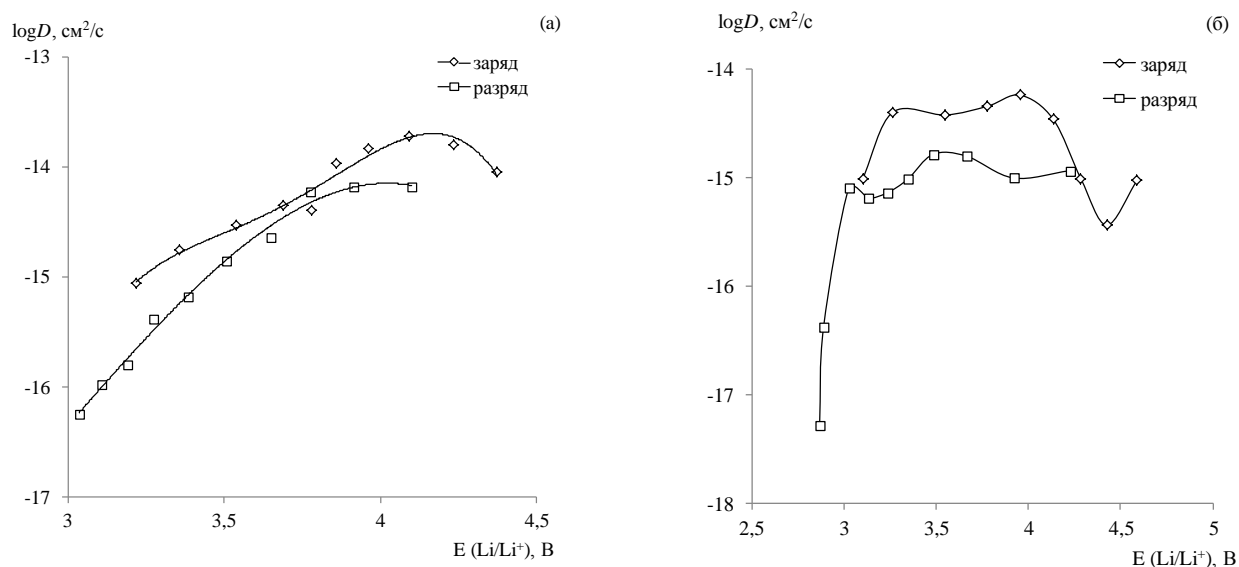


Рисунок 3.12 – Зависимость коэффициента диффузии иона лития от потенциала электрода для материала  $Li_{1,2}Ni_{0,17}Co_{0,10}Mn_{0,53}O_2$  (а) и  $Li_{1,2}Ni_{0,2}Mn_{0,6}O_2$  (б) по данным метода EIS

### 3.6.2 Определение коэффициента диффузии иона лития по данным метода GITT

Для вычисления коэффициента диффузии по методу гальваностатического титрования были получены линеаризованные хронопотенциограммы в процессе заряда

и разряда для каждого материала. На рисунке 3.13 представлены типичные хронопотенциограммы в процессе заряда для материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ .

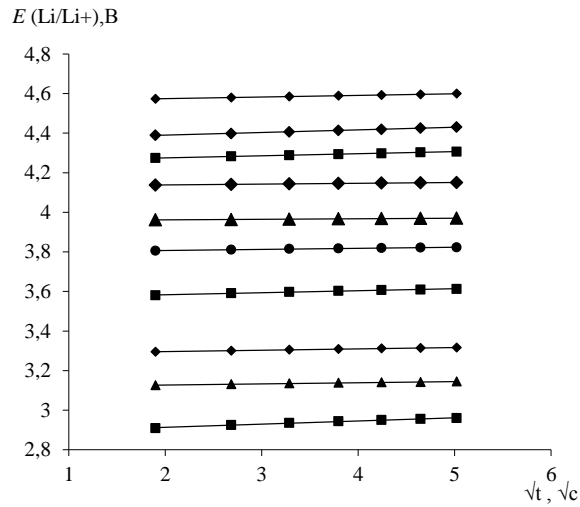


Рисунок 3.13 – Хронопотенциограммы в процессе заряда для материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$

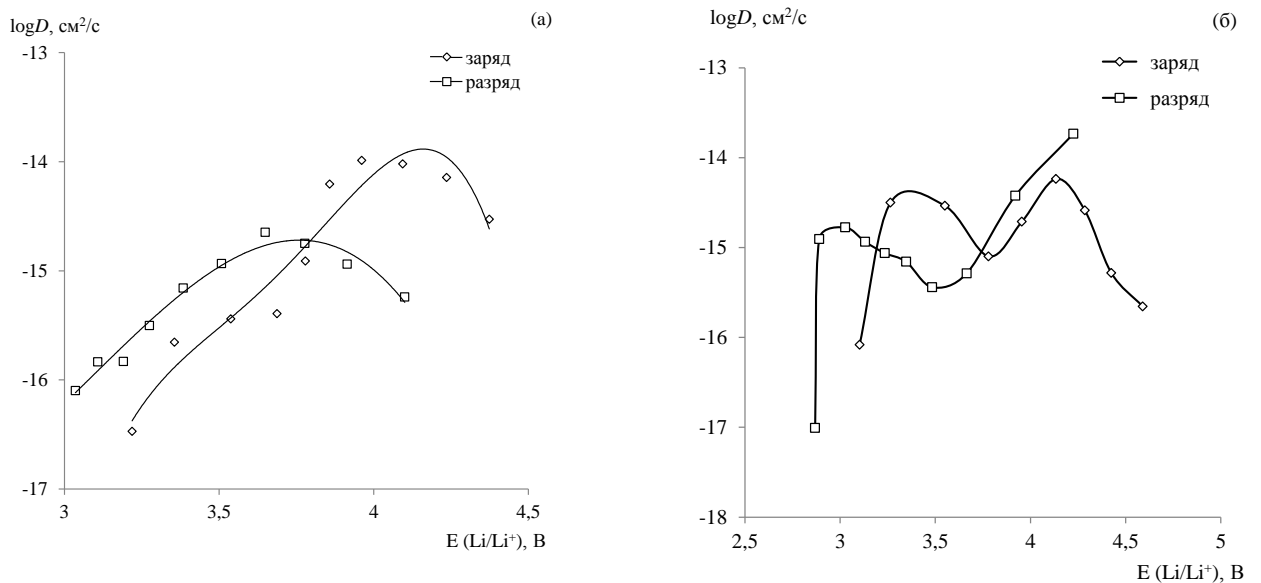


Рисунок 3.14 – Зависимость коэффициента диффузии иона лития от потенциала электрода для материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  (а) и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  (б) по данным метода GITT

Расчет  $D_{\text{Li}^+}$  осуществлялся по формуле (1.7), с учетом квазиравновесных «зависимостей потенциал – мольная доля лития» для материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ . Полученные значения коэффициентов диффузии для материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  (рисунок 3.14 а) находятся в диапазоне  $10^{-14} - 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$  и

имеют также максимум в области потенциалов 3,9 – 4,1 В при заряде. Для материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  (рисунок 3.14 б) значения коэффициента диффузии находятся в пределах  $10^{-14} - 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$ , но при этом вид зависимости несколько отличается от зависимости, полученной методом EIS.

3.7 Определение кинетических параметров  $W_b$  и  $\Delta G$  по температурным зависимостям сопротивления поверхностной пленки и сопротивления переноса заряда

Для определения кинетических параметров композитных материалов были получены спектры импеданса при температурах от 5°C до 40°C. Для материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  (рисунок 3.15 а) при температурах 5°C и 10°C выделить полуокружность в области средних частот сложно, однако, при увеличении температуры в области средних частот появляется вторая полуокружность, а в области низких частот – наклонная линия. Из рисунка 3.15 б для материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  видно, что при повышении температуры в спектрах также можно выделить диффузионную часть.

Уравнения (1.4) и (1.5) температурной зависимости сопротивления поверхностной пленки и сопротивления переноса заряда следуют из [177, уравнения (16), (38)]. Уравнения (1.4) и (1.5) можно преобразовать в уравнения (3.2) и (3.3), из которых следует что, зависимости  $\ln(R_{sf}/T)$  от  $1/T$  и  $\ln(R_{ct}/T)$  от  $1/T$  должны быть линейны. Из этих уравнений и наклонной линии можно оценить энергетический барьер  $W_b$  и энергию активации реакции интеркаляции / деинтеркаляции  $\Delta G$ :

$$\ln\left(\frac{R_{sf}}{T}\right) = \ln\left(\frac{Rl}{4z^2F^2a^2c\nu}\right) + \frac{W_b}{RT}, \quad (3.2)$$

$$\ln\left(\frac{R_{ct}}{T}\right) = \ln\left(\frac{R}{n_e^2F^2c_{\max}A_f(M_{\text{Li}^+})^{(1-\alpha)}(1-x_{\text{int}})^{(1-\alpha)}x_{\text{int}}^\alpha}\right) + \frac{\Delta G}{RT}, \quad (3.3)$$

где  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура,  $l$  – толщина пленки SEI,  $z$  – валентность иона,  $a$  – расстояние половины прыжка иона,  $c$  – концентрация катионов в дефектах решетки,  $\nu$  – частота колебаний иона,  $W_b$  – энергетический барьер прыжка  $\text{Li}^+$  в решетку катионных дефектов,  $F$  – константа Фарадея;  $n_e$  – число электронов которые участвуют в процессе интеркаляции/деинтеркаляции,  $c_{\max}$  – максимальная концентрация ионов лития в интеркалированном электроде,  $A_f$  – константа уравнения Аррениуса,  $M_{\text{Li}^+}$  –

концентрация ионов лития в электролите,  $\alpha$  – коэффициент симметрии электрохимической реакции,  $x_{\text{int}}$  – уровень внедрения,  $\Delta G$  – энергия активации реакции интеркаляции / деинтеркаляции.

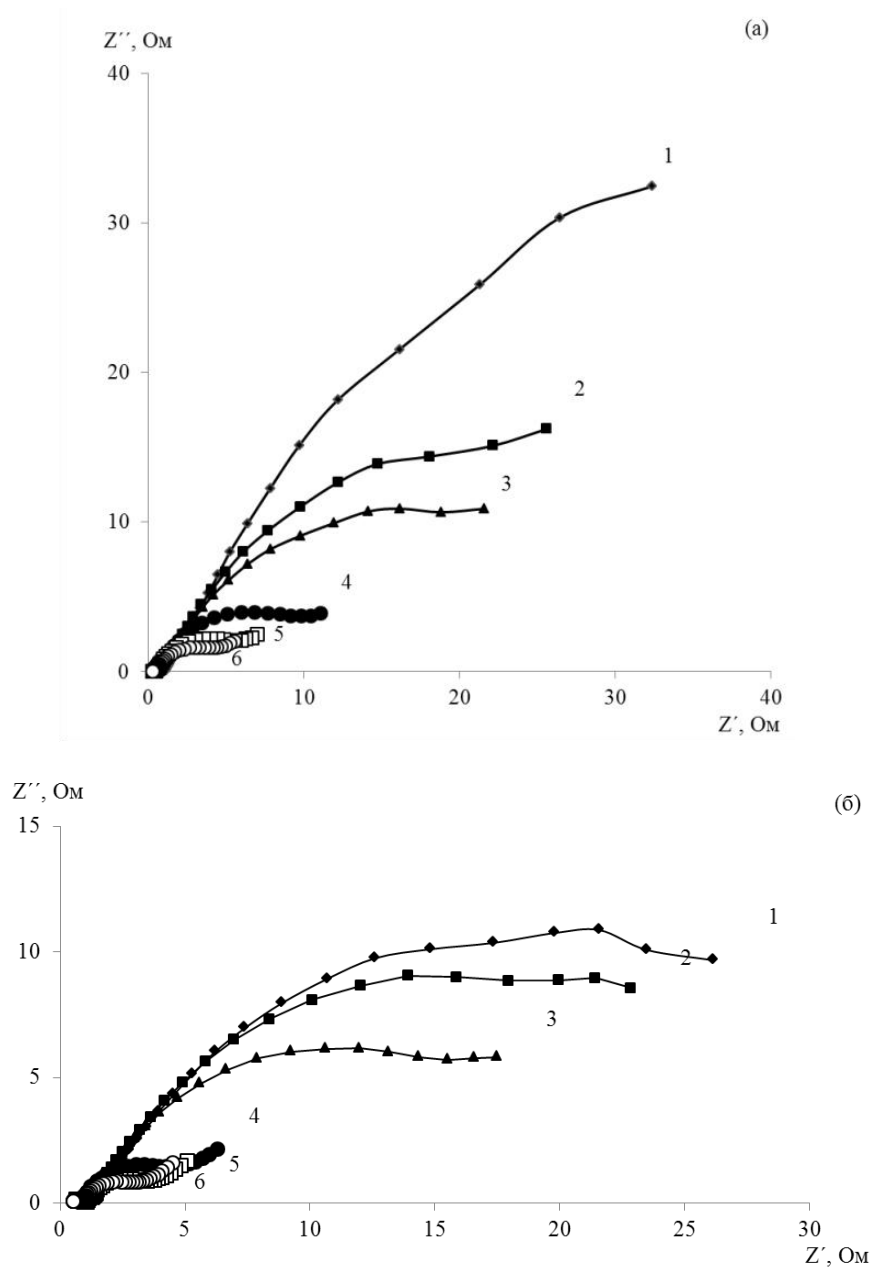


Рисунок 3.15 – Спектры импеданса материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  (а) и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  (б) в зависимости от температуры: 1 – 5°C, 2 – 10°C, 3 – 15°C, 4 – 25°C, 5 – 35°C, 6 – 40°C

Уравнение (1.4) позволяет рассчитать  $W_b$  с помощью его линеаризованной формы (уравнение (3.2)). Значения остальных параметров в уравнениях (1.4), (3.2) вычислить невозможно, так как они входят в уравнение в виде произведения  $l/(a^2cv)$ . Уравнение

(1.5) позволяет рассчитать  $\Delta G$  из его линеаризованной формы (уравнение (3.3)). Число электронов, участвующих в процессе интеркаляции/деинтеркаляции составляет 1, максимальная концентрация  $\text{Li}^+$  в интеркалированном электроде составляет 0,0599 моль/см<sup>3</sup> для  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  и 0,0603 моль/см<sup>3</sup> для  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ , концентрация  $\text{Li}^+$  в электролите — 1 моль/л. Уровень внедрения  $x_{\text{int}}$  находится в диапазоне 0,45–1 для  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ . Константа уравнения Аррениуса  $A_f$  и коэффициент симметрии электрохимической реакции  $\alpha$  не могут быть рассчитаны, поскольку экспериментально установлено, что первое слагаемое в уравнении (3.3) изменяется быстрее, чем рассчитанное первое слагаемое из-за медленного изменения множителя  $(1 - x_{\text{int}})^{(1 - \alpha)} x_{\text{int}}^\alpha$ , при изменении уровня интеркаляции.

Расчёт энергетического барьера  $W_b$  по зависимости  $\ln(R_{SEI}/T)$  (рисунок 3.16 а) для материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  приводит к значениям 26,9; 32,3; 36,0; 40,2 кДж/моль при потенциалах 3,150; 3,446; 3,619; 4,103 В. Такие значения  $W_b$  характерны для энергетического барьера при переходе иона лития через пленку SEI [177]. Расчет энергии активации реакции интеркаляции / деинтеркаляции  $\Delta G$  по линейной зависимости  $\ln(R_{ct}/T)$  от  $1/T$  для материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  (рисунок 3.16 б) даёт значения 49,1; 55,1; 58,7; 80,3 кДж/моль при потенциалах 3,150; 3,446; 3,619; 4,103 В. Значения  $\Delta G$  несколько завышены при потенциалах больше чем 4 В, однако при более низких потенциалах значения  $\Delta G$  характерны для энергии активации реакции интеркаляции / деинтеркаляции [177].

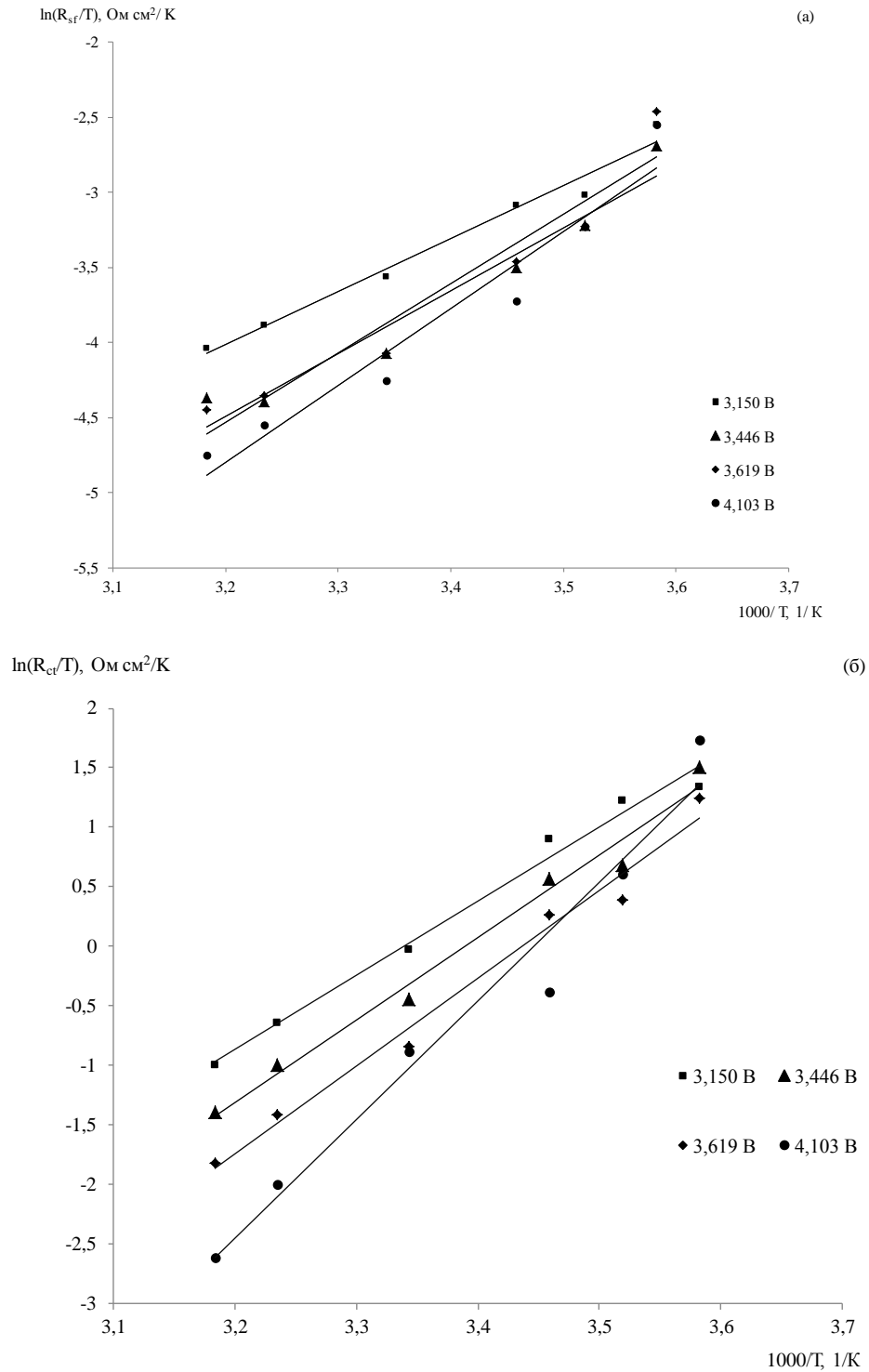


Рисунок 3.16 – Температурная зависимость сопротивления поверхностной пленки (а) и сопротивления переноса заряда (б) для материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$

Аналогичные расчеты  $W_b$ , проведенные для материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  (рисунок 3.17), приводят к значениям 4,1; 4,1; 5,9; 7,8 кДж/моль при потенциалах 3,040; 3,393; 3,680; 4,416 В, что значительно ниже, чем это можно было ожидать для перехода иона лития через пленку. Энергия активации  $\Delta G$  при таких же потенциалах имеет значения

52,1; 53,5; 16,7; 80,3 кДж/моль, что в целом сопоставимо со значениями энергии активации реакции интеркаляции / деинтеркаляции.

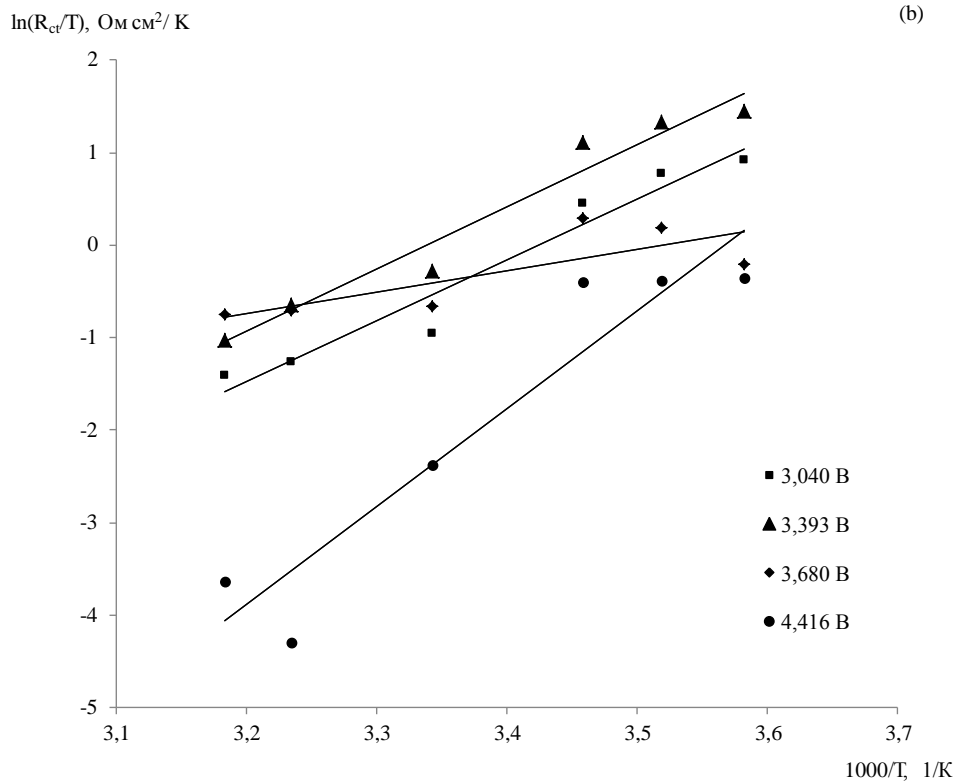
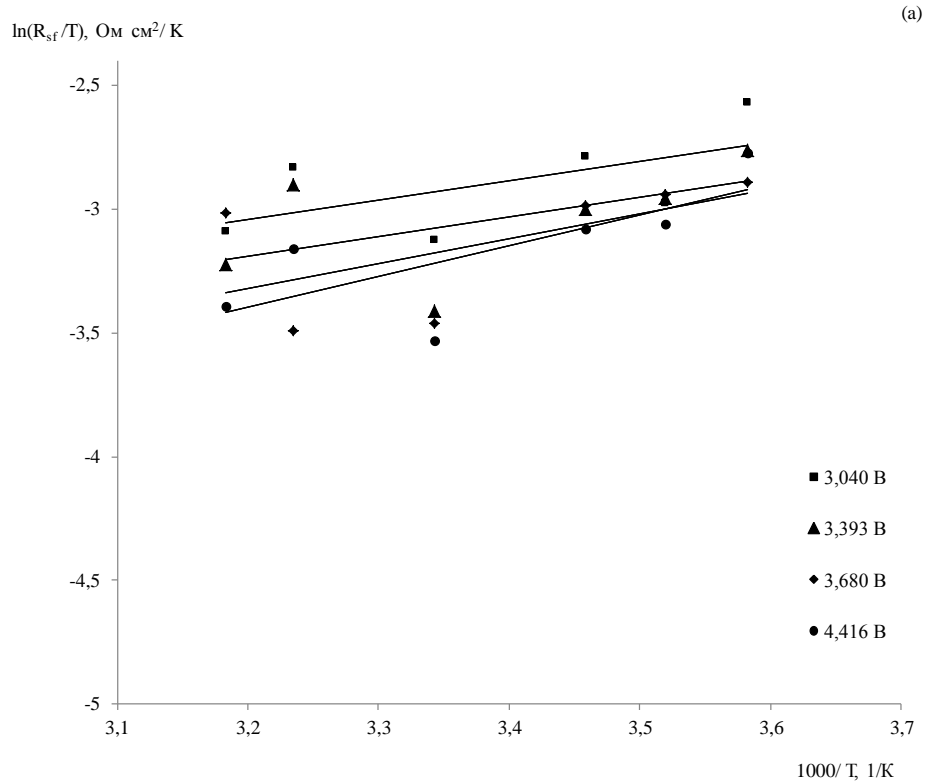


Рисунок 3.17 – Температурная зависимость сопротивления поверхностной пленки (а) и сопротивления переноса заряда (б) для материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$

### 3.8 Результаты исследования композитных материалов после испытаний методом физического анализа

После завершения всех электрохимических испытаний было проведено извлечение положительных электродов, активным материалом которых, были материалы  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ , а также остальных конструктивных элементов из ячеек.

На рисунке 3.18 а видно, что сепаратор из ячейки с материалом  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  окрасился в желто-коричневый цвет. Положительный электрод из ячейки с материалом  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  внешне не изменился (рисунок 3.18 в), тогда как литиевый противозлектрод и сепаратор, обращенный к нему, имеют налет, который легко счищается пинцетом (рисунок 3.18 б, г). Литиевый электрод сравнения из ячейки с материалом  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  также не имеет следов каких-либо изменений (рисунок 3.18 д).

Составляющие части ячейки с материалом  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  были обнаружены в аналогичном состоянии (рисунок 3.19). Образцы положительных электродов и сепараторов, обращенных к противозлектроду, были исследованы с помощью СЭМ в НОЦ «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» КубГУ. Перед проведением анализа образцы в инертной атмосфере запаковывались в герметичные контейнеры, а перед непосредственной съемкой быстро перемещались в вакуумную камеру.



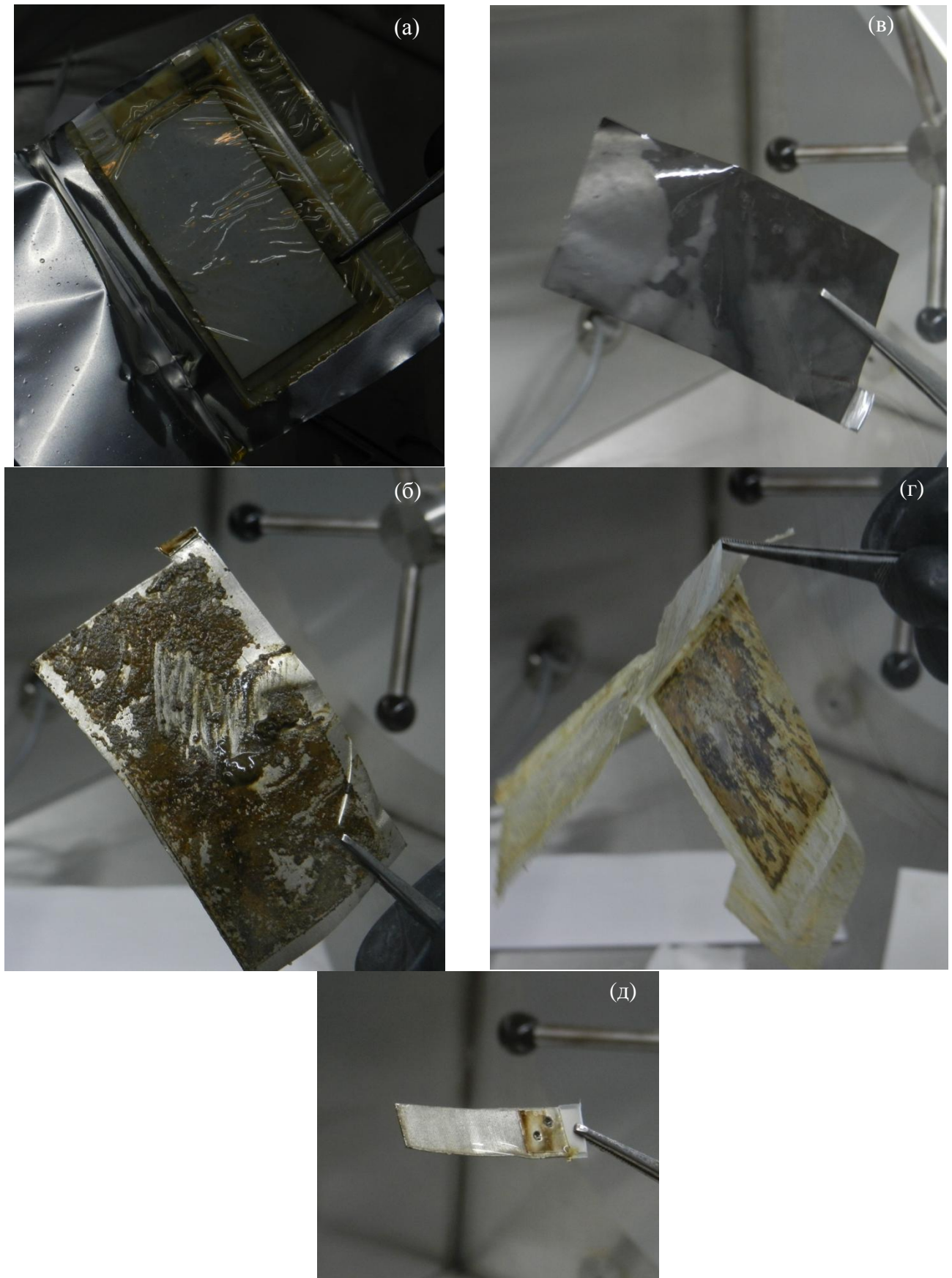


Рисунок 3.18 – Фотографии составных частей электрохимической ячейки после испытаний материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ . Общий вид (а), литиевый противозлектрод (б), положительный электрод (в), сепаратор (г) и литиевый электрод сравнения (д)



Рисунок 3.19 – Фотографии составных частей электрохимической ячейки после испытаний материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ . Общий вид (а), литиевый противоэлектрод (б), положительный электрод (в), сепаратор (г) и литиевый электрод сравнения (д)

По фотографиям, полученным с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) FE-SEM JSM-7500F, Jeol с энергодисперсионным спектрометром INCA СЭМ с 500 – 30 000 кратным увеличением поверхности положительного электрода с активным материалом  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  без предварительной обработки образцов, видно, что поверхность частиц не имеет видимых деформаций, грани кристаллов четкие (рисунок 3.20, 3.21).

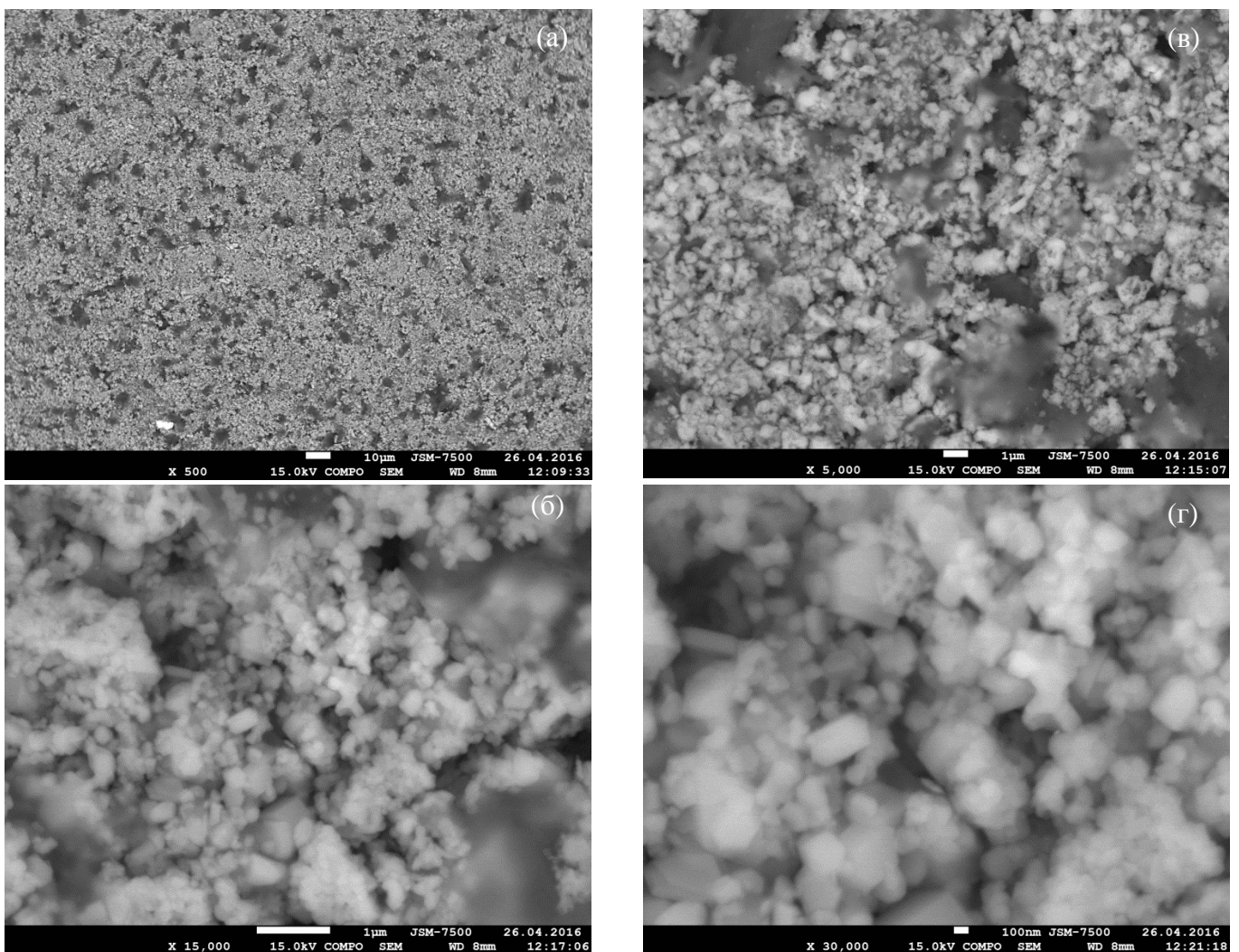


Рисунок 3.20 –СЭМ фотографии после испытаний материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  с различным увеличением

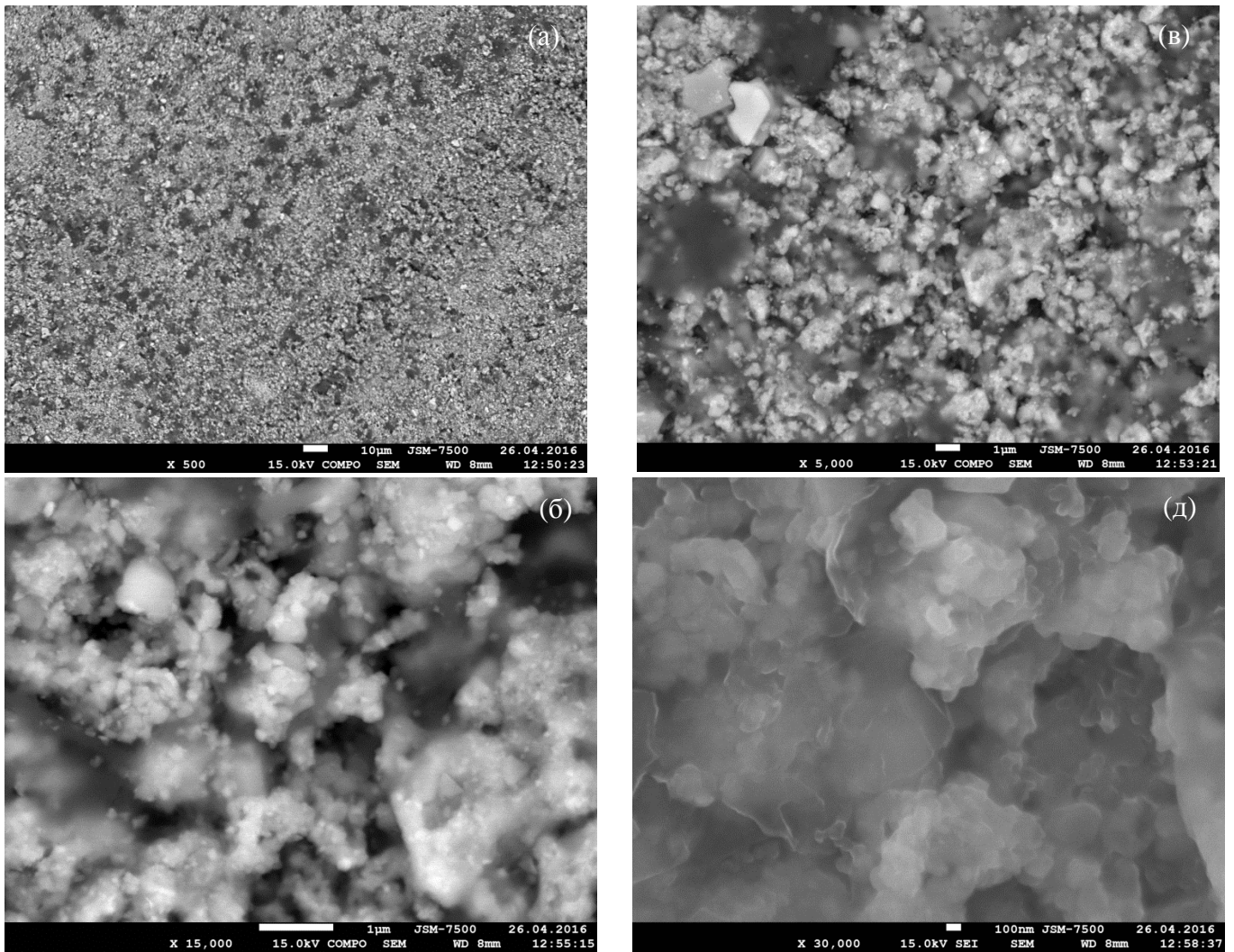


Рисунок 3.21 – СЭМ фотографии после испытаний материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  с различным увеличением

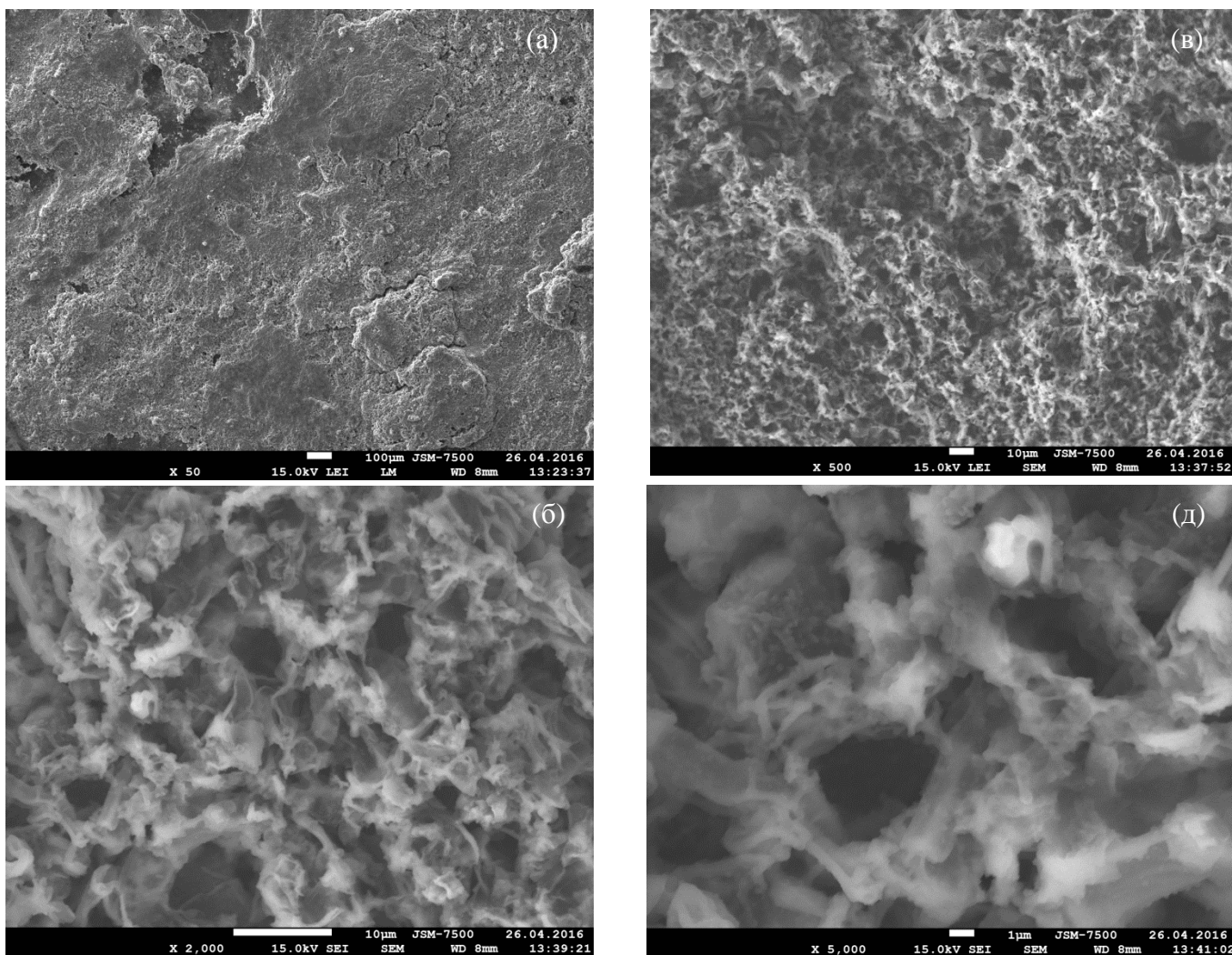


Рисунок 3.22 – СЭМ фотографии после испытаний сепаратора материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  с различным увеличением

Фотографии СЭМ поверхности налета внутренней части сепаратора, обращенного к литиевому противоэлектроду, имеет рыхлую, кристаллическую структуру как для материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ , так и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  (рисунок 3.22, 3.23), которая отсутствует на исходном сепараторе (рисунок 3.24).

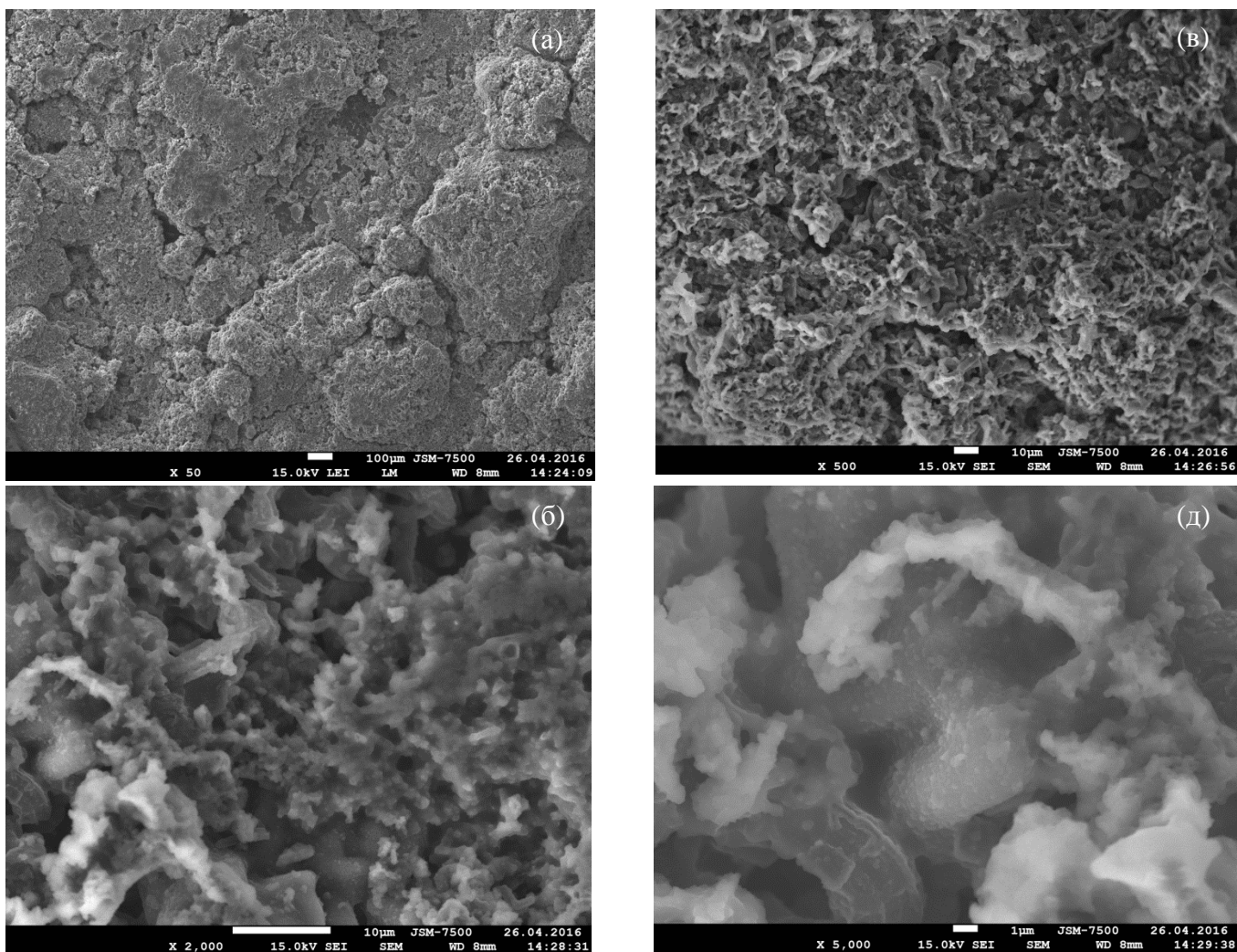


Рисунок 3.23 – СЭМ фотографии после испытаний сепаратора материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$

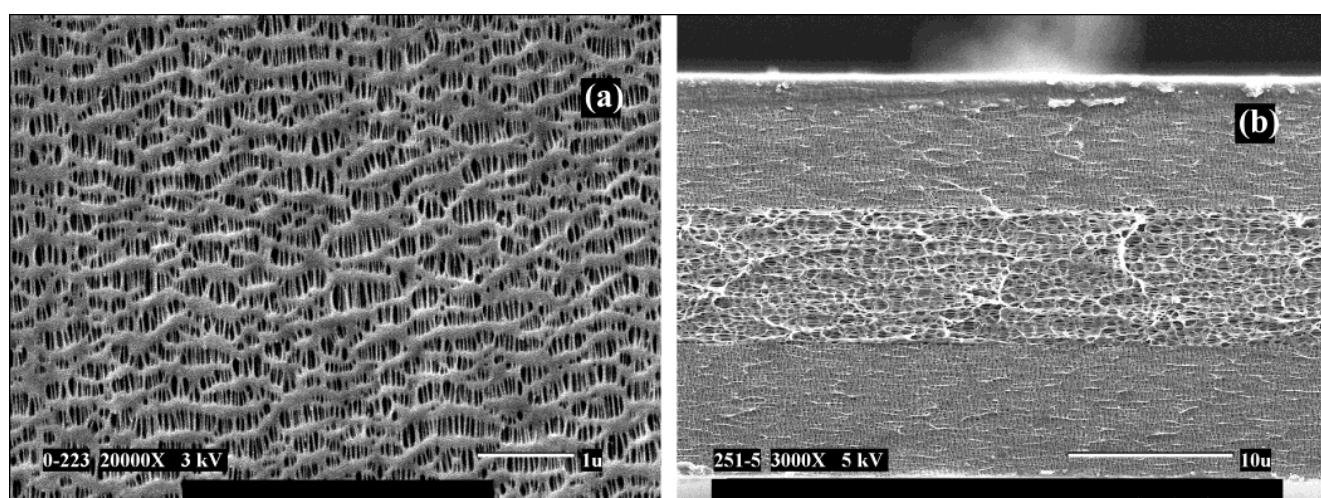


Рисунок 3.24 – СЭМ фотографии исходного сепаратора: (а) поверхность и (б) торец [178] с различным увеличением

Для определения химического состава образцов положительного электрода и сепаратора литиевого противоиэлектрода, была использована сканирующая электронная микроскопия, совмещённая с рентгеноспектральным дисперсионным микроанализом. По результатам анализа выявлено, что материалы положительного электрода имеют исходные элементы в своем составе (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Результаты элементного анализа образцов, извлеченных после испытаний материалов

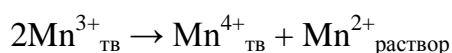
Элемент	Массовая доля элемента, масс.%					
	$\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$			$\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$		
	Положительный электрод	Налет на сепараторе литиевого противоиэлектрода		Положительный электрод	Налет на сепараторе литиевого противоиэлектрода	
		Спектр 1	Спектр 2		Спектр 1	Спектр 2
C	11,72	16,28	17,47	25,52	24,68	20,29
O	39,55	15,54	11,48	19,40	22,32	11,59
F	10,36	55,40	39,47	18,26	42,71	59,65
P	0,98	11,58	25,04	3,65	9,09	8,22
Mn	24,9	1,21	6,54	26,70	1,21	0,26
Co	4,79	–	–	–	–	–
Ni	7,68	–	–	6,48	–	–

Присутствие элементов C, O, P и F обусловлено следами электролита, который целенаправленно не был удален для исключения повреждения образца. Налет на сепараторах также имеет в своем составе элементы, которые можно отнести к продуктам окисления электролита и к следам самого электролита (C, O, P и F), однако, при этом определяется еще и Mn.

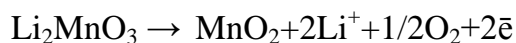
### 3.9 Предполагаемый механизм деградации композитных материалов

Марганец, найденный на стороне сепаратора, обращенной к литиевому противоэлектроду (таблица 3.6), в совокупности с электрохимическими исследованиями позволяет сделать предположение о возможном механизме деградации композитных материалов  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ .

При исследовании марганцевой шпинели в работе [204] была выдвинута гипотеза о том, что деградация происходит за счет электрофоретического переноса тонкодисперсных частиц нерастворимых продуктов химической реакции из катодного полуэлемента через сепаратор к поверхности анода. Авторами были сделаны предположения о возможных продуктах реакции, протекающих на положительном электроде содержащих марганец, обнаруженные на поверхности анода. Такими продуктами могут являться как  $\text{MnF}_2$ , так и металлический марганец  $\text{Mn}$ , который является продуктом электрохимического восстановления на поверхности анода. Переход иона марганца на катоде в раствор осуществляется по реакции диспропорционирования [205]:



Для композитного материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  такой вариант перехода иона марганца (II) в раствор возможен в том случае, если при циклировании материала в нем возникает иона марганца (III). Возникновение иона марганца (III) в фазе  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  материала невозможно, так как в процессе циклирования этой фазы осуществляются только переходы  $\text{Ni}(2+/4+)$  и  $\text{Co}(3+/4+)$ . Однако, при реакции активации  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  на первом цикле [119 – 121] во время заряда происходит образование  $\text{MnO}_2$ .



При дальнейшем разряде при потенциале 3,3 В происходит частичное восстановление  $\text{Mn}^{4+}$  до  $\text{Mn}^{3+}$  [121] в фазе  $\text{MnO}_2$ . Если предположить, что при дальнейшем циклировании  $\text{Mn}^{3+}$  в фазе  $\text{MnO}_2$  на положительном электроде может диспропорционировать, с образованием марганца (II), то в дальнейшем его взаимодействие с  $\text{F}^-$  приводит к образованию  $\text{MnF}_2$ , который переносится к поверхности анода [204].



Для композитного катодного материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  помимо реакции активации на первом цикле с образованием фазы  $\text{MnO}_2$ , еще и наличие фазы марганцевой шпинели приводит к образованию иона марганца(II) и его дальнейшему переносу к аноду.

С учетом особенностей композитных материалов: наличия фазы марганцевой шпинели и реакции активации на первом цикле, можно предложить, что деградация материалов происходит из-за потери марганца из структуры композитных катодных материалов с переносом частиц нерастворимых продуктов реакций от поверхности положительного электрода через сепаратор к поверхности отрицательного.

### Заключение к главе 3

В результате исследования фазового состава композитных материалов  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  (I) и  $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$  (II) установлено, что материалы состоят из смеси первичных твердых растворов замещения на основе фаз со структурой  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  и  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (I) или  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  и  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (II). Показано, что в образце (I) доминирует первичный твердый раствор со структурой  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , составляющий 83–88% от массы образца. В отличие от первого материала катодный материал II в качестве доминантной фазы содержит 71-72 масс. % соединения со структурой  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , в котором катионы марганца частично замещены на катионы никеля. Кроме основной фазы в состав композита входят фазы со структурой типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  и  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

Начальные разрядные удельные характеристики материала на уровне 230 – 250 мА ч  $\text{г}^{-1}$ , полученные для образца  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ , обеспечены доминированием гибридной тригональной кристаллической структуры с кубической плотной упаковкой слоев d-катионов и части лития. Увеличение емкости катодного материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$  до 220 мА ч  $\text{г}^{-1}$  в процессе циклирования, является следствием изменения фазовых равновесий в тройной системе сложных оксидов. Не исключено, что в нем возрастает доля тригонального твердого раствора, построенного по принципу внедрения  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$  в кристаллическую решетку  $\text{LiMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$  за счет диффузии при наложении напряжения.

Установлено, что сопротивление переноса заряда в исследованных материалах на порядок выше сопротивления в слоистых монофазных материалах типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ . Такие

высокие значения сопротивления приводят к ухудшению удельных характеристик при высоких плотностях тока. Показано, что после прохождения циклирования доминирование одной из фаз материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  не происходит, а на перенос заряда через границу поверхностная пленка / поверхность частицы материала в различных областях потенциалов влияет тройная система сложных оксидов. Рассчитанные величины коэффициентов диффузии иона лития для исследуемых материалов находятся в диапазоне  $10^{-14} - 10^{-18} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ , что сравнимо со значениями для хорошо изученных и коммерчески успешно применяемых материалов. При сопоставлении коэффициентов диффузии иона лития, определенных двумя независимыми методами, можно сделать вывод о схожести полученных результатов. Полученные значения  $W_b$  и  $\Delta G$  для материалов  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  характерны для энергетического барьера при переходе иона лития через пленку и энергии активации реакции интеркаляции / деинтеркаляции в подобных соединениях.

Обнаружен перенос марганца из материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  положительного электрода к поверхности отрицательного электрода.

#### 4 ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ МАТЕРИАЛОВ ТИПА $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ЛИА

В качестве объектов исследования использовались материалы положительного электрода – смешанные оксиды Li, Ni, Co, Mn и Al, полученные смешиванием солей этих металлов и затем их спеканием, как без дополнительного покрытия, так и с покрытиями, содержащими оксид алюминия или фтор, синтезированные в ИХТТ УрО РАН (таблица 4.1). В качестве эталонного образца материала был выбран кобальтат лития российского производства, который применяется при изготовлении аккумуляторов, имеющих подтвержденный высокий циклический ресурс [206]. Для материала 9 были получены опытные партии, которые отличались условиями синтеза.

Таблица 4.1 – Перечень материалов, используемых для положительных электродов

№ образца	Материал	Условное обозначение	Примечание
1	LiCoO <sub>2</sub>	LCO	Эталонный образец
2	Li <sub>3</sub> CoMnNiO <sub>6</sub>	NMC I	Способ синтеза I
3	Li <sub>3</sub> CoMnNiO <sub>6</sub>	NMC II	Способ синтеза II
4	Li <sub>3</sub> CoMnNiO <sub>6</sub>	NMC III	Способ синтеза III
5	Li <sub>3</sub> CoMnNiO <sub>6</sub> + 2 % масс. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NMC + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> I	Способ нанесения А на образец NMC III
6	Li <sub>3</sub> CoMnNiO <sub>6</sub> + 2 % масс. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NMC + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> II	Способ нанесения В на образец NMC III
7	Li <sub>3</sub> CoMnNiO <sub>6</sub> + (1-2) % масс. F	NMC + F	Нанесение на образец NMC III
8	LiNi <sub>0,8</sub> Co <sub>0,15</sub> Al <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub>	NCA I	Способ синтеза I
9	LiNi <sub>0,8</sub> Co <sub>0,15</sub> Al <sub>0,05</sub> O <sub>2</sub>	NCA II	Способ синтеза II
10	Li <sub>1,2</sub> Ni <sub>0,175</sub> Co <sub>0,1</sub> Mn <sub>0,525</sub> O <sub>2</sub>	xLMO-(1-x)NMC	–

#### 4.1 Рентгенофазовый анализ и определение морфологии материалов типа $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$

По рентгенограммам (рисунок 4.1) материалов были оценены два микроструктурных показателя –  $R$ -фактор, значение которого тем меньше, чем больше степень идеальности структуры, и  $I_{(003)}/I_{(104)}$ , значение, которого увеличивается при возрастании упорядоченности и должно быть больше 1,2 для упорядоченной структуры [3]. Материалы 1 – 7 однофазны и имеют слоистую гексагональную структуру, материалы NCA 8 и 9 имеют сильное отклонение от оптимальных значений микроструктурных параметров, материал 10 имеет моноклинные включения как показывает анализ рентгенограмм, проведенный в ИХТТ УрО РАН (таблица 4.2, рисунок 4.1).

Таблица 4.2 – Данные рентгенограмм материалов ЭХГ

№ образца	Условное обозначение	$R$ -фактор	$I_{(003)}/I_{(104)}$
1	LCO	0,8	1,2
2	NMC I	0,5	1,5
3	NMC II	0,5	1,5
4	NMC III	0,5	1,4
5	NMC + $\text{Al}_2\text{O}_3$ I	0,4	1,6
6	NMC + $\text{Al}_2\text{O}_3$ II	0,5	1,6
7	NMC+ F	0,5	1,5
8	NCA I	3,0	0,3
9	NCA II	1,3	0,7
10	$x\text{LMO}-(1-x)\text{NMC}$	0,4	1,5

Значения степени катионного смешения материала 10 в разных опытных партиях находятся в диапазоне от 1,2 до 1,6 (таблица 4.3), тогда как значения для материалов 2–6 (таблица 4.2) — в диапазоне от 1,5 до 1,6. Гексагональная упорядоченность материала для всех образцов, кроме 8 и 9, изменяется в меньшей степени.

Таблица 4.3 – Данные рентгенограмм опытных партий материала



№ опытной партии	R-фактор	$I_{(003)}/I_{(104)}$
1	0,6	1,3
2	0,4	1,5
3	0,5	1,4
4	0,4	1,5
5	0,4	1,6
6	0,4	1,5

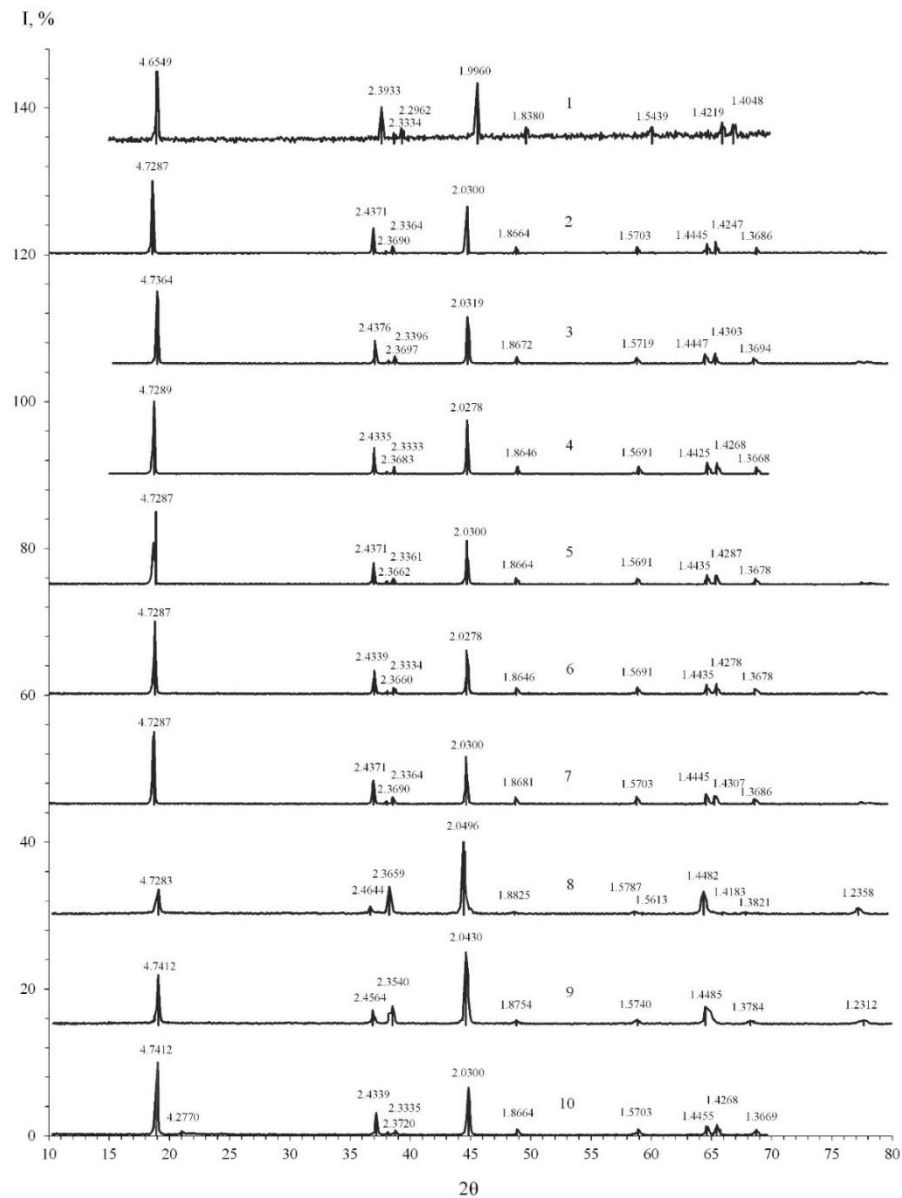
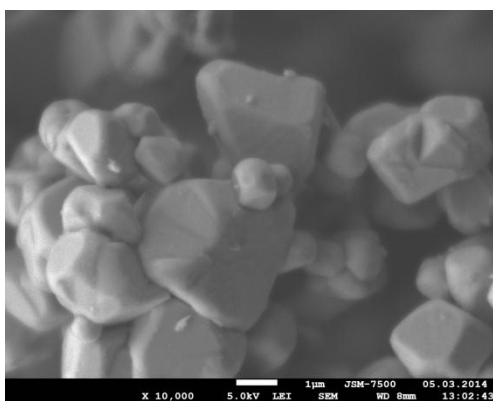
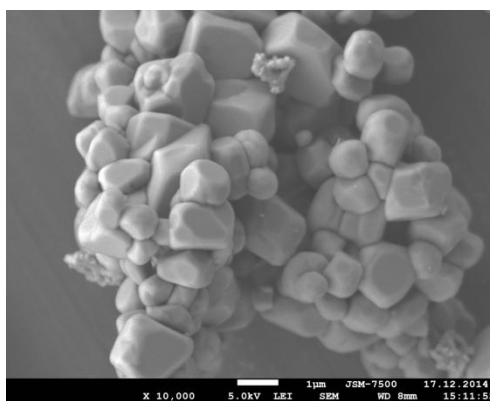


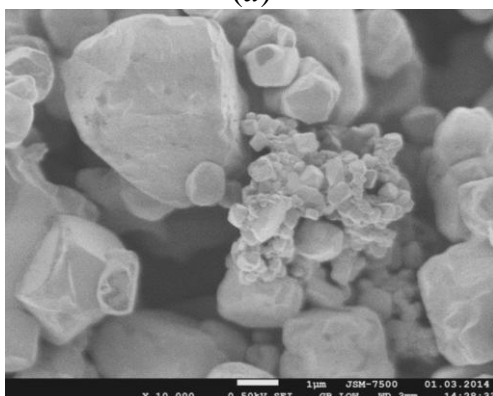
Рисунок 4.1 – Рентгенограммы исследуемых материалов. Числа около кривых – номера материалов, указанные в таблице 4.1



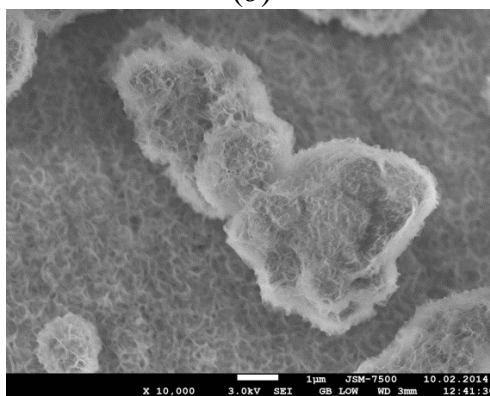
(a)



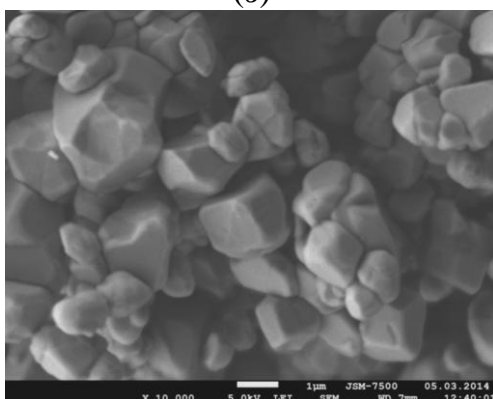
(б)



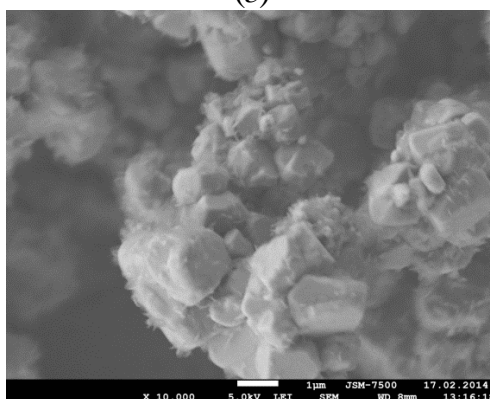
(в)



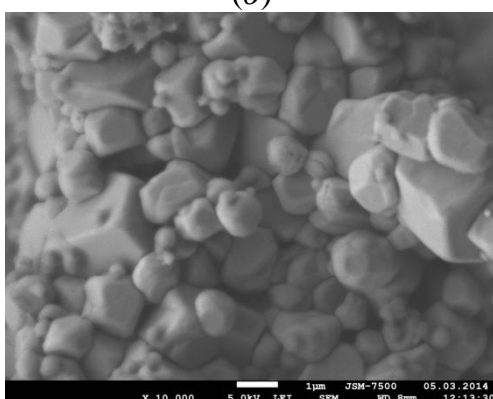
(г)



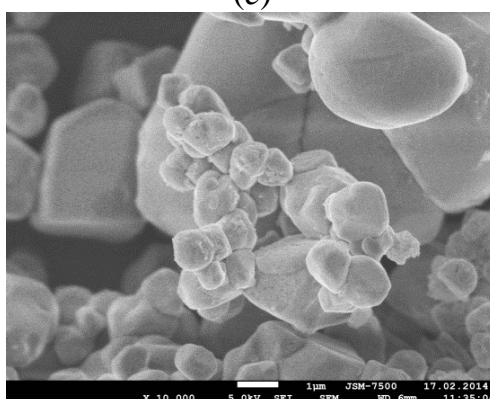
(д)



(е)



(ж)



(з)

Рисунок 4.2 – СЭМ материалов: *a* и *б* – NMC без покрытия до и после воздействия  $H_2O$ , *в* и *г* – NMC +  $Al_2O_3$  I до и после воздействия  $H_2O$ , *д* и *е* – NMC +  $Al_2O_3$  II до и после воздействия  $H_2O$ , *ж* и *з* – NMC + F до и после воздействия  $H_2O$

По данным сканирующей электронной микроскопии все порошки состоят из плотных частиц, у которых диаметр находится в диапазоне от 6,8 мкм до 10,6 мкм (рисунок 4.2).

Для проверки того, влияет ли обработка материала водными растворами, которые применяются при изготовлении положительных электродов [195], на его морфологию, материалы с покрытием 5–7 и материал 4 без покрытия, который использовался как исходный, при нанесении покрытий – перед электронно-микроскопическим исследованием обрабатывались водой в течение 5 минут и высушивались в течение 10 минут.

Как видно из рисунка 4.2 *г* и *е* материалы 5 и 6 после взаимодействия с водой покрылись рыхлой пленкой. Появление этой пленки могло произойти вследствие гидролиза материала покрытия. Исходный материал (рисунок 4.2 *а*) и материал 6 (рисунок 4.2 *ж*) после обработки водой не изменяют свой вид (рисунок 4.2 *б* и *з*).

#### 4.2 Гальваностатическое циклирование материалов типа $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>

Результаты проведенных испытаний всех материалов, в составе ЭХГ, приведены на рисунке 4.3, из которых видно, что наилучшим материалом при циклировании является материал 2. Начальная удельная разрядная емкость исходного материала 4 составила менее 110 мА ч/г, а материалы с покрытием 5 и 7 снизили емкость, тогда как материал 6 имеет начальную емкость такую же, как у исходного материала 4. Результаты циклирования для материалов 8 и 9 не приведены, так как начальная емкость этих материалов ниже 10 мА ч/г.

Для материала 10 начальная удельная емкость является максимальной среди всех исследуемых материалов при токах разряда  $C/10$ , однако при увеличении тока до  $C/2$  удельная емкость значительно снижается. По кривым гальваностатического циклирования установить причины снижения емкости после циклирования не удалось, поэтому были проведены исследования электрохимических групп методом электрохимического импеданса.

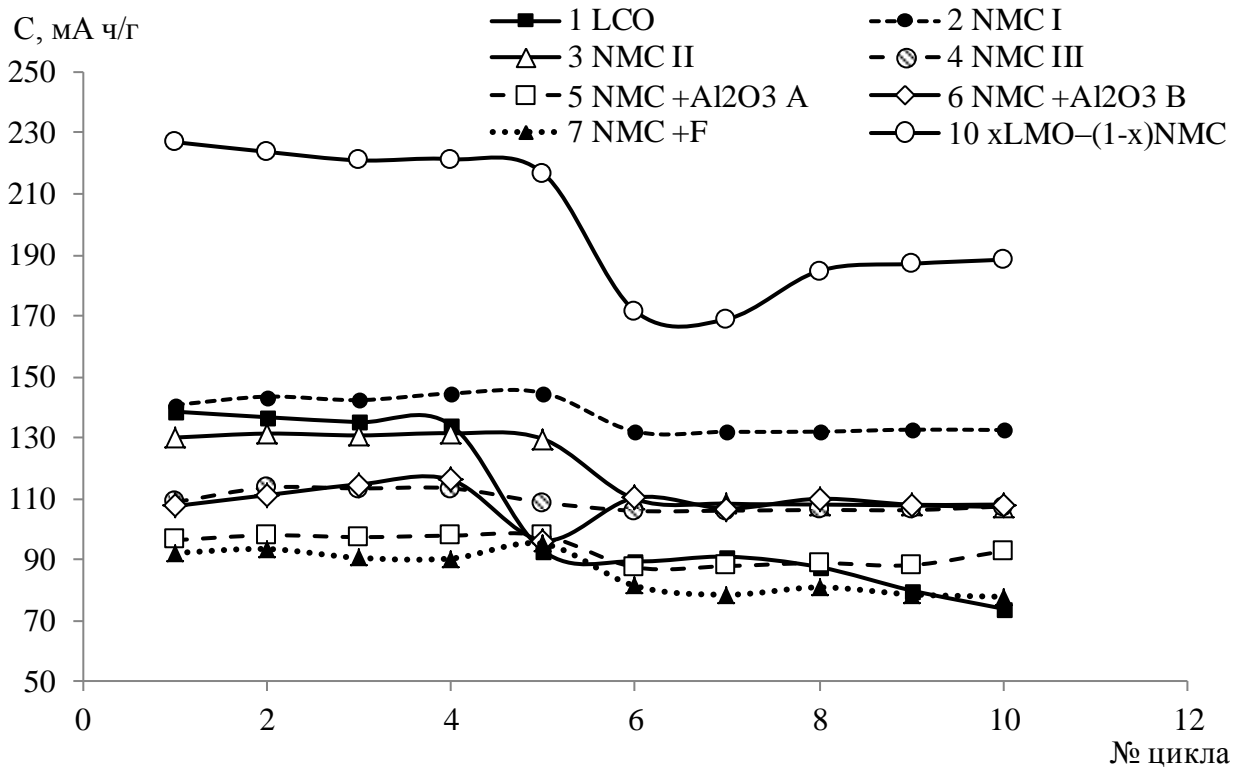


Рисунок 4.3 – Начальное гальваностатическое циклирование положительных электродов. Первые 5 циклов проведены током  $C/10$ , остальные –  $C/2$ , для всех материалов кроме 10. Для материала 10 циклирование проводилось током  $C/10$  с понижением напряжения 4,8 В – 5 циклов, 4,4 В – 2 цикла, 4,6 В – 2 цикла и 4,8 В – 1 цикл

#### 4.3 Определение характеристик методом электрохимического импеданса материалов типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$

Для испытаний использовались двухэлектродные ячейки, для оценки вклада литиевого анода в некоторые ячейки был введен литиевый электрод сравнения. Из рисунка 4.4 следует, что вклад литиевого анода в сопротивление (омическое и сопротивление фарадеевских процессов) электрохимической группы не превышает 10%. Таким образом, при использовании двухэлектродных ячеек вкладом литиевого электрода можно пренебречь.



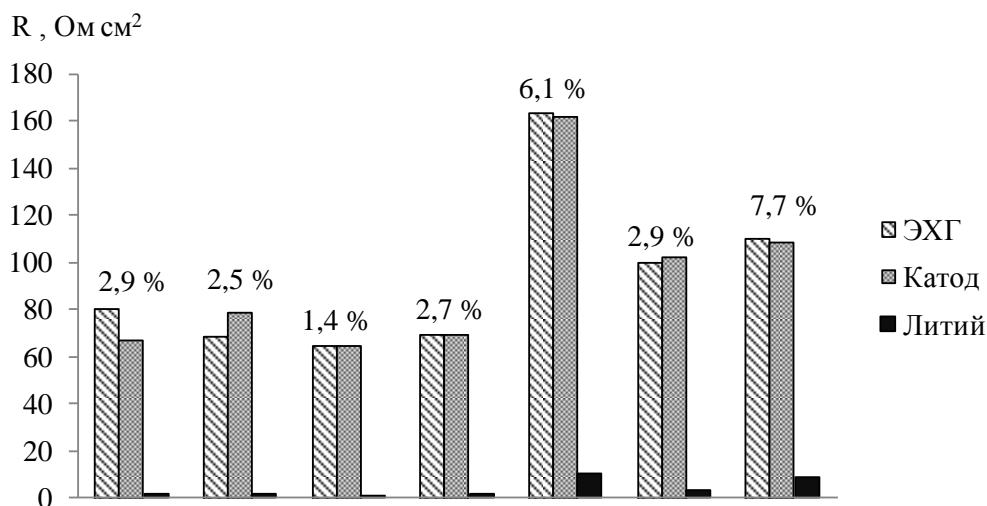


Рисунок 4.4 – Вклад отрицательного (литиевого) электрода в сопротивление электрохимической группы

Частотные спектры импеданса материалов (рисунок 4.5 а, б) были аппроксимированы с помощью эквивалентных схем, которые включали в себя: для материалов 1–7 две последовательные  $RC$  цепочки (рисунок 4.5 в), для материалов 8–10 одну  $RC$  цепочку (рисунок 4.5 г) в области высоких частот, одну  $RC$  цепочку в области средних частот и элемент полубесконечной диффузии на низких частотах. Применяемые в эквивалентных схемах обозначения имеют следующий физический смысл:  $R_{ом}$  – омическое сопротивление,  $R_{sf1}$  и  $R_{sf2}$  – сопротивления поверхностных пленок (полуокружности, описываемые  $RC$  цепочками в области средних частот),  $R_{ct}$  – сопротивление переноса заряда (полуокружность, описываемая  $RC$  цепочкой в области низких частот). Две полуокружности в области высоких частот для эквивалентной схемы (рисунок 4.5 в) могут интерпретироваться и как сопротивление поверхностных пленок [207], и как электронная проводимость материала [155, 208]. В нашей работе второй полукруг в области высоких частот четко выделяется только для материалов 1 и 5, во всех остальных случаях эти полукруги сливаются в один искаженный. Для аппроксимации частотных спектров импеданса использовалась эквивалентная схема, где в области высоких частот второй полукруг относится к сопротивлению поверхностной пленки (рисунок 4.5 в), как и в работе [207].

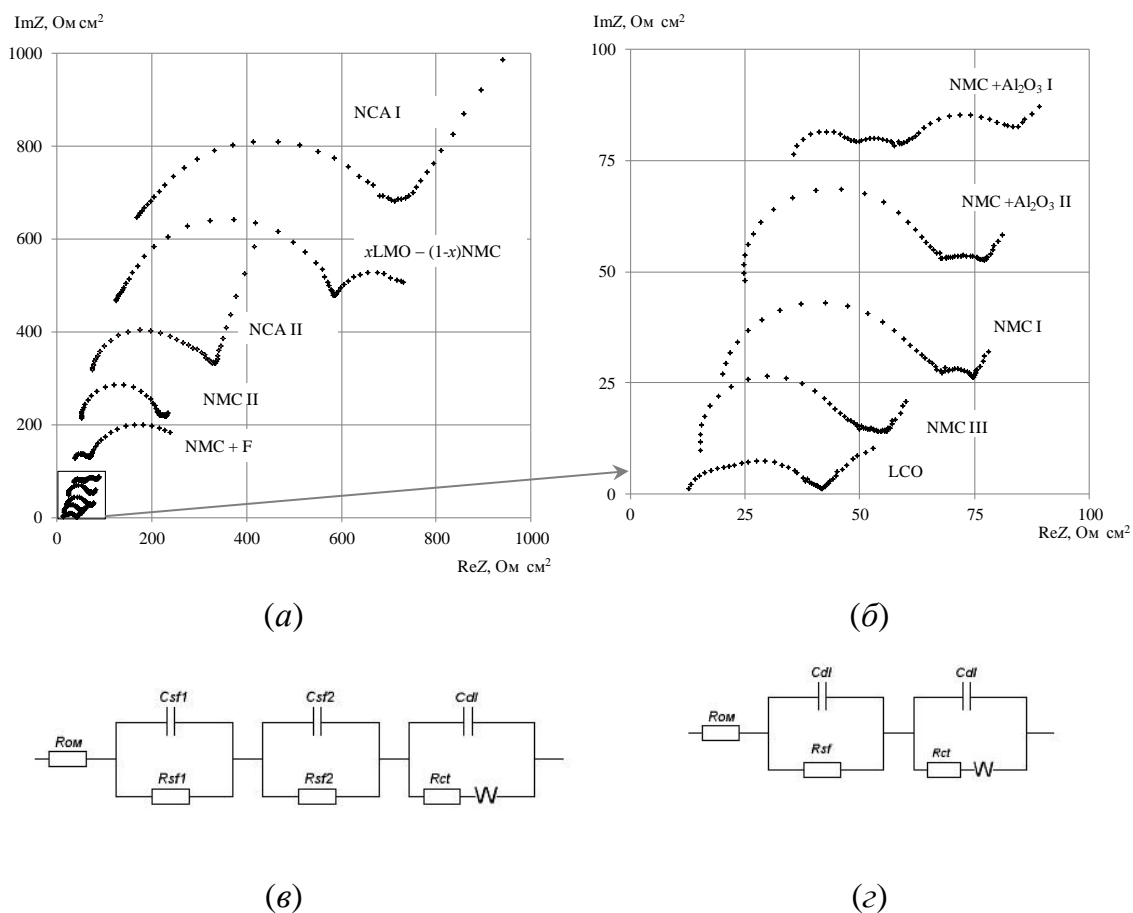


Рисунок 4.5 – Спектры импеданса (а, б) исследуемых материалов и эквивалентные схемы (в, г), применяемые для аппроксимации спектров.

Спектры смещены друг относительно друга для наглядности и расположены в порядке увеличения сопротивления

Материалы 2 и 3, имеющие близкие микроструктурные характеристики (таблица 4.2), различаются по результатам циклирования и измерения сопротивлений. Причем эти различия проявляются в суммарном сопротивлении поверхностных пленок: для материала 2 оно составляет  $30,2 \text{ Ом см}^2$ , а для материала 3 –  $162,5 \text{ Ом см}^2$  (таблица 4.4).

Вероятно, это связано с тем, что при синтезе материала 3 вместо лимонной кислоты в смеси топлива использовался карбонат марганца. В результате этого на поверхности материала образовались соединения марганца, блокирующие его поверхность, но при этом не меняющие его микроструктурные параметры.

Сопротивление материалов с покрытием оксидом алюминия 5 и 7 выше, чем у исходного материала 4, на который наносили оксид алюминия (таблица 4.4). Увеличение сопротивления наблюдается как в сопротивлениях пленок, так и в сопротивлении переноса заряда. Это может быть вызвано образованием пленки на

поверхности частиц материала с покрытием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рисунок 4.2), которые в процессе изготовления положительного электрода были обработаны водным раствором.

Материал с покрытием фтором имеет сопротивление переноса заряда (таблица 4.4) на порядок выше, чем у исходного материала и материалов с покрытием оксидом алюминия. Это связано со способом нанесения фтора, при котором происходит частичная потеря лития из катодного материала с образованием фторида лития.

Таблица 4.4 – Результаты обработки спектров импеданса исследуемых материалов

№ образца	Материал	$R_{om}$ , Ом см <sup>2</sup>	$R_{sf1}$ , Ом см <sup>2</sup>	$R_{sf2}$ , Ом см <sup>2</sup>	$R_{ct}$ , Ом см <sup>2</sup>
1	LCO	14,4	4,3	7,1	12,6
2	NMC I	11,3	23,8	6,4	9,2
3	NMC II	9,8	117	45,5	12,1
4	NMC III	9,7	27,3	6,7	3,8
5	NMC + $\text{Al}_2\text{O}_3$ A	14,5	13,8	9,2	17,0
6	NMC + $\text{Al}_2\text{O}_3$ B	10,7	28,9	5,7	6,4
7	NMC + F	18,1	26,4	12,1	126
8	NCA I	65,0	443		0,2
9	NCA II	38,8	205		38,7
10	$x\text{LMO}-(1-x)\text{NMC}$	29,7	405		118

Как уже отмечалось, значения микроструктурных параметров материалов 8 и 9 (рисунок 4.2) имеют отклонения от оптимальных, это приводит к увеличению на порядок сопротивления по сравнению с сопротивлением эталонного образца (500 Ом см<sup>2</sup> и 40 Ом см<sup>2</sup>, соответственно). Увеличенное сопротивление приводит к низкому значению начальной емкости, значение которой найдено гальваностатическим циклированием.

Наибольшей начальной удельной емкостью обладает материал  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,175}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,525}\text{O}_2$  (рисунок 4.3), однако внутреннее сопротивление этого материала является наибольшим среди всех исследуемых материалов (таблица 4.4). Значительное увеличение сопротивления поверхностной пленки, вероятно, связано с продуктами

окисления электролита (1 М  $\text{LiPF}_6$  в смеси ЭК:ДМК). Циклирование этого материала происходило при напряжении 4,8 В, что привело к усилению процесса окисления применяемого электролита [209]. Увеличение сопротивления переноса заряда может быть отнесено к пассивации поверхности электрода диоксидом марганца  $\text{MnO}_2$ , который образуется при потенциалах более 4,2 В, или вследствие структурных изменений материала из-за потери кислорода из кристаллической решетки [119, 152].

Из анализа данных, приведенных в таблице 4.4, следует, что сопротивление переноса заряда слоистых материалов зависит от отношения мольных долей кобальта и лития в формуле соединения (рисунок 4.6). Таким образом, материал  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,175}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,525}\text{O}_2$  с наименьшим значением этого отношения обладает наибольшим сопротивлением переноса заряда, что негативно сказывается на циклировании этого материала.

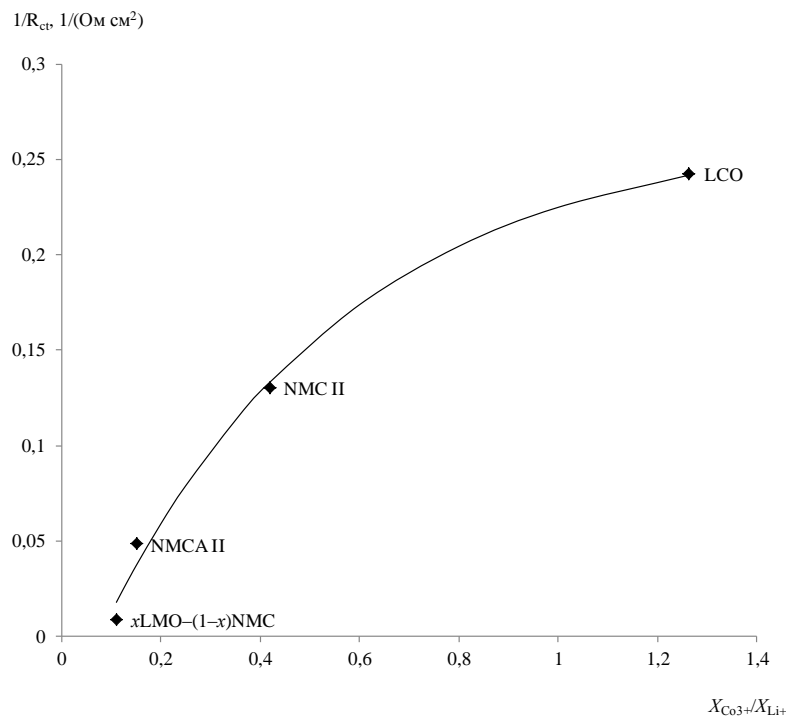


Рисунок 4.6 – Зависимость обратной величины сопротивления переноса заряда от отношения мольных долей кобальта и лития

Было замечено также, что для материала 10 в опытных партиях (таблица 4.3) сопротивление переноса заряда зависит от микроструктурного параметра  $I_{(003)}/I_{(104)}$  (рисунок 4.7). Статистический анализ этой зависимости показывает, что и коэффициент

корреляции, и угловой коэффициент уравнения регрессии значимы по критерию Фишера и критерию Стьюдента соответственно при  $\alpha = 0,05$ .

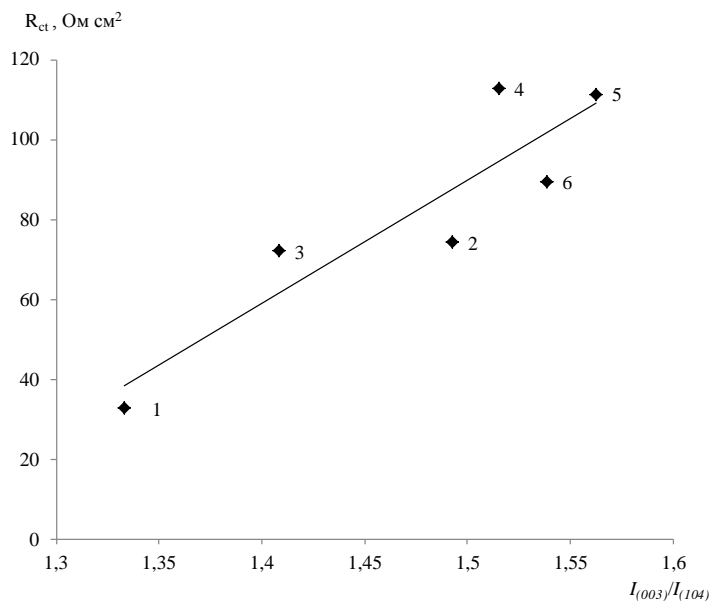


Рисунок 4.7 – Зависимость сопротивления переноса заряда от степени катионного смешения  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,175}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,525}$

В работе [210] была получена аналогичная зависимость (отношение  $I_{(003)}/I_{(104)}$  находилось в диапазоне от 1,2 до 5,3) для кобальтата лития, из которой было выявлено, что аккумуляторы, изготовленные с применением LCO со значением степени катионного смешения близким к 1,2 имеют меньшее поляризационное сопротивление и больший циклический ресурс.

#### Заключение к главе 4

Определена зависимость величины сопротивления переноса заряда от отношения мольных долей кобальта и лития для слоистых оксидов типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , таких как  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$ ,  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_6$  и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,175}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,525}\text{O}_2$ , и показано, что чем меньше это отношение, тем больше сопротивление переноса заряда. Обнаружено линейное возрастание сопротивления переноса заряда при возрастании степени катионного смешения материала в диапазоне значений 1,2 – 1,6.

С помощью электрохимических методов удалось выбрать лучший материал  $\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$  I для положительного электрода и объяснить причины пониженной емкости остальных материалов. Применение метода электрохимического импеданса

позволяет проводить оптимизацию требований к активным материалам для электродов по структурным параметрам, определенным с помощью рентгенограмм, а также по составу материала и качеству нанесения защитных покрытий.

Подтверждена перспективность применения литий-обогащенных слоистых композитов, имеющих высокую удельную емкость. Следует отметить, что этот материал требует дальнейшего исследования, так как он обнаруживает существенную деградацию при токах более чем  $C/10$ . Также необходимо проводить исследования в области высоковольтных электролитов для эксплуатации литий-обогащенных слоистых композитов при напряжениях близких к 5 В.

## 5 ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА В ИСХОДНОМ СОСТОЯНИИ И ПОСЛЕ ДЕГРАДАЦИИ ОТ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ МАТЕРИАЛОВ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА

### 5.1 Анализ циклического ресурса ЛИА

К проведению ускоренных испытаний на циклический ресурс использовался следующий подход – исключение периодов хранения, которые соответствуют хранению на солнечных участках орбиты, и проведение непрерывного циклирования постоянной глубиной (4 цикла в сутки, с глубиной разряда 70%).

Для исследования электрохимическими методами были использованы призматические литий-ионные аккумуляторы, разработанные и изготовленные в ПАО «Сатурн». При изготовлении электрохимических групп аккумуляторов в качестве материала отрицательного электрода применялся графит, а материалом положительного электрода служил  $\text{LiCoO}_2$  российского производства различной толщины и  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  производства ИХТТ УрО РАН. Эти аккумуляторы также отличались типом конструктивного исполнения (таблица 5.1). В качестве электролита использовался 1 М  $\text{LiPF}_6$  в смеси растворителей ЭК:ДМК.

Таблица 5.1 – Характеристики исследуемых аккумуляторов, с материалом, приобретенным у фирм производителей

Аккумулятор	Материал положительного электрода, производитель	Толщина активной массы, мкм
3 аккумулятора I А типа	$\text{LiCoO}_2$ Россия	139
3 аккумулятора I Б типа	$\text{LiCoO}_2$ Россия	150
3 аккумулятора I В типа	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ИХТТ УрО РАН	128
4 аккумулятора II типа	$\text{LiCoO}_2$ Россия	150
3 аккумулятора III типа	$\text{LiCoO}_2$ Россия	150

Достигнутый циклический ресурс на аккумуляторах превышает требуемый эквивалентный глубиной разряда 70% примерно в 2 раза (рисунок 5.1). Дополнительно в

ходе испытаний получены результаты, которые позволяют установить наиболее вероятные механизмы деградации ЛИА.

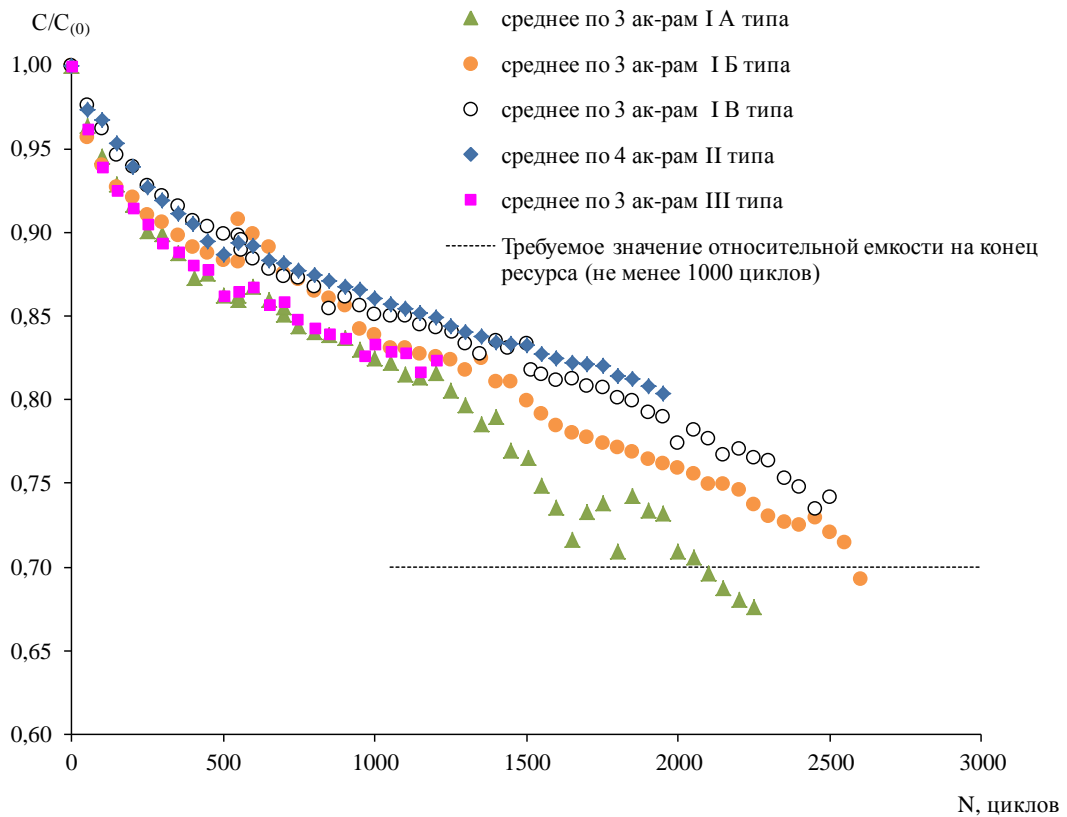


Рисунок 5.1 – Зависимость энергоемкости аккумуляторов от количества циклов

Полученные результаты оставляют открытым вопрос подтверждения экспоненциальной зависимости циклического ресурса от глубины разряда и вопрос затухания деградационных процессов при хранении для периодически циклируемых ЛИА. Дело в том, что во всех ранее проводимых испытаниях не учитывался факт того, что на теневых участках орбиты (один цикл в сутки) значительная доля времени – хранение полностью заряженных ЛИА (при степени заряженности более высокой, чем на солнечных участках орбиты).

Именно, замена одного цикла в сутки 4 циклами и проведение 45 циклов в течение 12 суток, вместо реальных 45 суток, может играть решающую роль в ускорении деградации активного материала положительного электрода.

Таким образом, применение предположения о замене реального распределения циклов по глубине разряда расчетным количеством непрерывно выполняемых циклов с



постоянной глубиной разряда, в качестве ускоряющего фактора, требует дальнейшей экспериментальной проверки с точки зрения подтверждения выполнимости требований ТЗ по циклическому ресурсу для ГСО. Отсутствие экспериментального подтверждения данного предположения, вынуждает проводить циклический ресурс по эквивалентному количеству циклов с полутора кратным запасом.

## 5.2 Диагностика ресурсных характеристик ЛИА электрохимическими методами

В качестве электрохимических методов диагностики ресурсных аккумуляторов ЛИА применялись методы импульсной хронопотенциометрии и электрохимического импеданса. Для оперативного прогнозирования работоспособности аккумулятора при проведении ресурсных испытаний в качестве интегрального параметра использовалось внутреннее сопротивление ЛИА.

Обработка результатов измерения для нахождения внутреннего сопротивления ЛИА методами импульсной хронопотенциометрии и электрохимического импеданса проводилась по методикам, указанным в разделе 2.6.2 и 2.7.2.

Видно, что аккумуляторы II типа имеют максимальное внутреннее сопротивление (рисунок 5.2 а), тогда как аккумуляторы III типа – минимальное. По результатам ускоренных ресурсных испытаний аккумуляторы II являются лучшими, так как прогноз ресурсоспособности является максимальным среди всех исследуемых аккумуляторов. Анализ составляющих внутреннего сопротивления показывает, что для всех аккумуляторов омическое сопротивление вносит основной вклад во внутреннее сопротивление аккумуляторов и для аккумуляторов II типа является максимальным в начале циклического ресурса (рисунок 5.2 б). Вероятно, это связано с конструктивными особенностями аккумуляторов. Поляризационное сопротивление аккумуляторов II типа и III типа минимальное и слабо зависит от количества циклов (рисунок 5.2 в). Это сопротивление характеризует процессы, связанные с появлением концентрационных изменений из-за замедленного подвода иона лития от поверхности частицы в ее объем, его увеличение приводит к снижению энергоемкости. Следует отметить, что аккумуляторы с применением смешанного оксида ИХТТ УрО РАН имеют высокое значение и значительный рост поляризационного сопротивления. Вероятно, это и является причиной снижения энергоемкости аккумулятора.

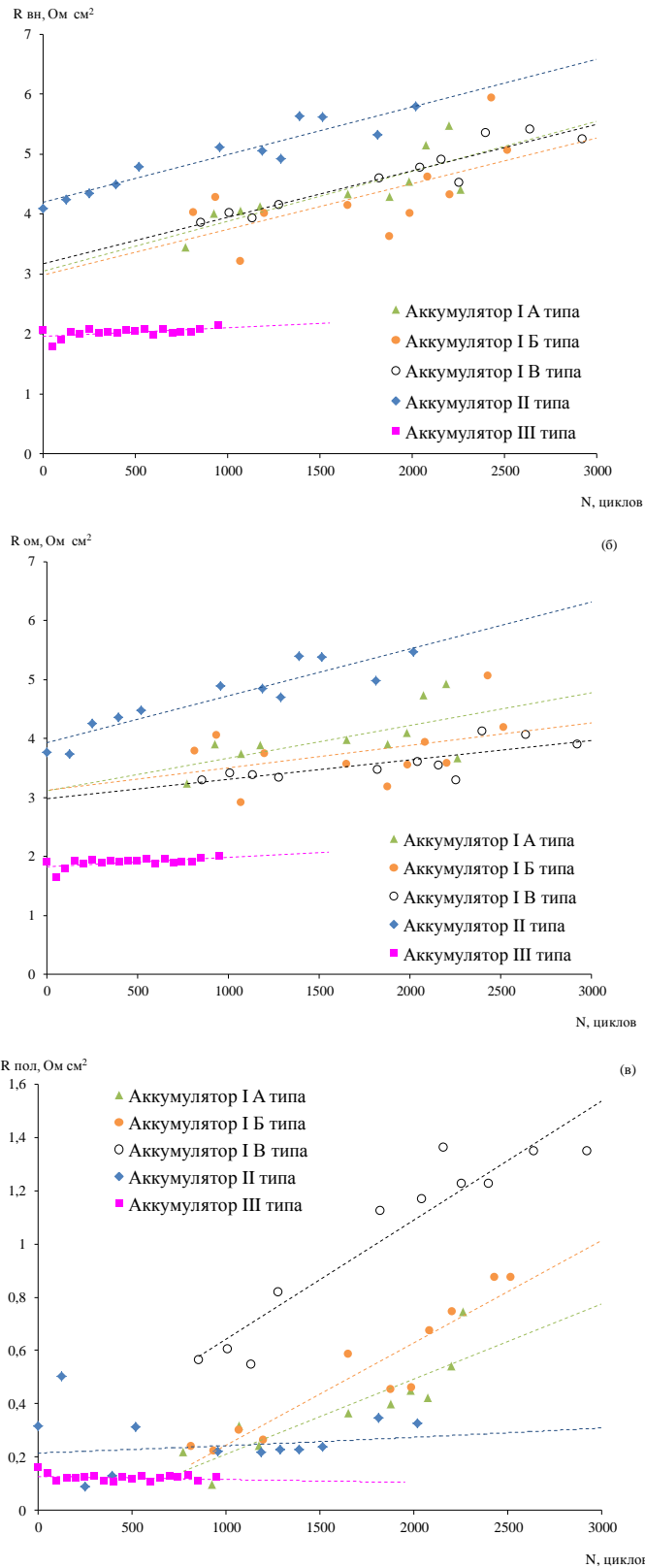


Рисунок 5.2 – Зависимость внутреннего (а), омического (б) и поляризационного (в) сопротивлений, определенных методом импульсной хронопотенциометрии, от количества циклов

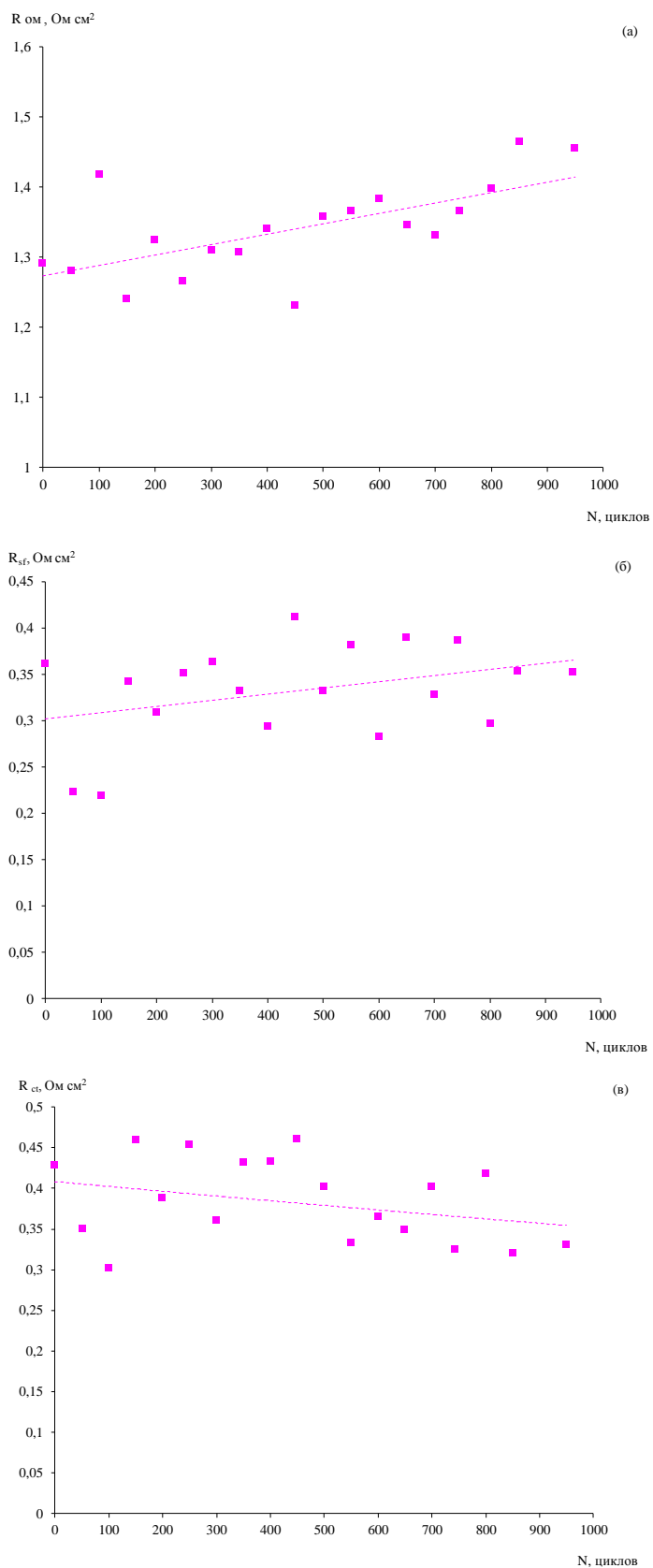


Рисунок 5.3 – Зависимость внутреннего (а), омического (б) и поляризационного (в) сопротивлений, определенных методом электрохимического импеданса, от количества циклов для аккумулятора III типа

Анализ зависимостей составляющих внутреннего сопротивления, определенных методом импеданса, аккумуляторов III типа, показывает, что омическое сопротивление вносит наибольший вклад во внутреннее сопротивление (рисунок 5.3). Рост сопротивления поверхностной пленки и омического сопротивления процесс неизбежный, однако, этот рост частично компенсируется уменьшением сопротивления переноса заряда. Таким образом, определяя на протяжении 300 циклов составляющие внутреннего сопротивления аккумулятора, можно установить причину снижения его емкости. Однако следует отметить, что несмотря на то, что основной вклад во внутреннее сопротивление аккумулятора вносит положительный электрод, вывод о характере деградации можно сделать после ресурсных испытаний исследованием отдельно положительного и отрицательного электродов, так как не всегда причиной снижения емкости является катод.

### 5.3 Анализ ресурсоспособности аккумулятора методом импульсной хронопотенциометрии и электрохимического импеданса

Для анализа аккумуляторов на ресурсоспособность были использованы призматические литий-ионные аккумуляторы, разработанные и изготовленные в ПАО «Сатурн». При изготовлении электрохимических групп аккумуляторов в качестве материала отрицательного электрода применялся графит, а материалом положительного электрода служил кобальтат лития  $\text{LiCoO}_2$  разных производителей (таблица 5.2, рисунок 5.4).

Таблица 5.2 – Материалы, приобретенные у фирм – изготовителей

Обозначение типа аккумулятора	Катодный материал	Изготовитель
1	$\text{LiCoO}_2$	Китай 1 фирма
2	$\text{LiCoO}_2$	Россия
3	$\text{LiCoO}_2$	США
4	$\text{LiCoO}_2$	Китай 2 фирма

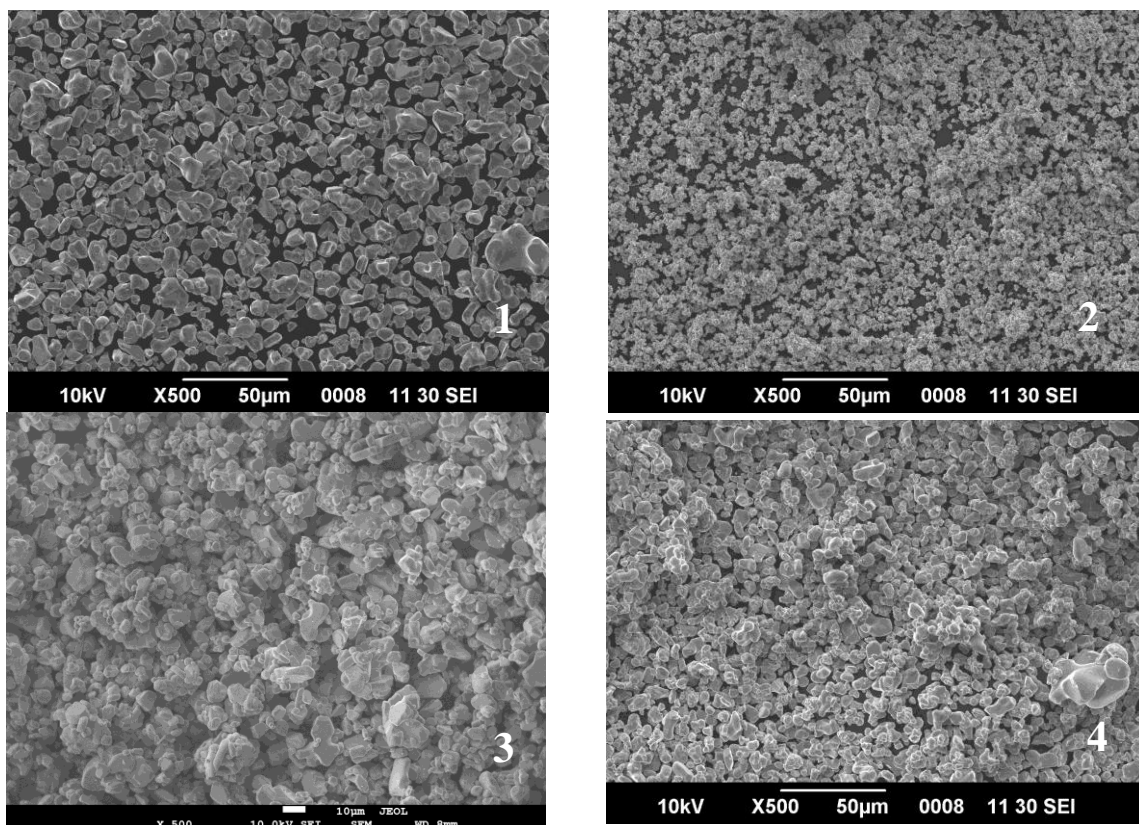


Рисунок 5.4 – Микрофотографии образцов  $\text{LiCoO}_2$

Среди аккумуляторов, подвергнутых ресурсным испытаниям, можно выделить аккумулятор типа 1, циклический ресурс, которого меньше по сравнению с аккумуляторами типа 2 и 4 (таблица 5.3).

Для объяснения причин такой низкой ресурсоспособности аккумулятора 1 был применен метод импульсной хронопотенциометрии для определения составляющих внутреннего сопротивления. Анализ данных, полученных методом хронопотенциометрии, осуществлялся графоаналитическим способом с применением линейной аппроксимации (методика описана в разделе 2.7.2).

Расчет составляющих внутреннего сопротивления проводился для всех типов аккумуляторов (таблица 5.4). Для аккумуляторов типа 1 и 2 внутренние сопротивления были рассчитаны как до, так и после ресурсных испытаний, тогда как для 4 аккумулятора были получены только данные после ресурсных испытаний.

Таблица 5.3 – Данные по объектам испытаний подвергнутых ресурсным испытаниям

Тип аккумулятора	1	2	4
Характеристики до циклического ресурса			
$C_{2,7В}$ , А·ч	63,12	66,29	58,45
$W_{2,7В}$ , Вт·ч	228,2	243,8	210,8
$U_{ср}$ , В	3,616	3,678	3,606
Характеристики после циклического ресурса			
$C_{2,7В}$ , А·ч	40,71	55,27	37,32
$W_{2,7В}$ , Вт·ч	135,1	203,6	129,6
$U_{ср}$ , В	3,318	3,640	3,473
Ресурс, цикл	214	940 <sup>1</sup>	910
Остаточная емкость, %	64,5	83,4	63,8
Остаточная энергия, %	59,2	83,5	61,5

Таблица 5.4 – Сопротивления аккумуляторов, определенные методом хронопотенциометрии

Тип аккумулятора	1		2		3	4
	Исходный	Ресурсный	Исходный	Ресурсный	Исходный	Ресурсный <sup>2</sup>
$N$ , циклов	0	214	0	940	0	910
$R_{внут}$ , МОм	4,59	7,74	3,89	3,76	4,16	6,90
$R_{ом}$ , МОм	3,54	2,43	3,66	3,56	3,67	4,40
$R_{пол}$ , МОм	1,05	5,31	0,22	0,33	0,49	2,50

Следует отметить, что аккумулятор типа 1, имеющий аномально низкий циклический ресурс по сравнению с другими аккумуляторами, имеет наибольшее значение поляризационного сопротивления как до, так и после ресурсных испытаний. Для аккумулятора типа 2, имеющего наибольший циклический ресурс (940 циклов), исходное сопротивление примерно в пять раз меньше, чем у аккумулятора типа 1. В

<sup>1</sup> Циклический ресурс на момент измерения внутреннего сопротивления

<sup>2</sup> Измерения проводились после окончания циклического ресурса с последующим хранением

отличие от поляризационного сопротивления, омическое сопротивление аккумуляторов практически не зависит от их циклического ресурса.

В дополнение к хронопотенциометрическому исследованию был использован метод электрохимического импеданса. На рисунке 5.5 представлен вид типичного спектра импеданса для исследуемых аккумуляторов, измеренного в отсутствие постоянного тока.

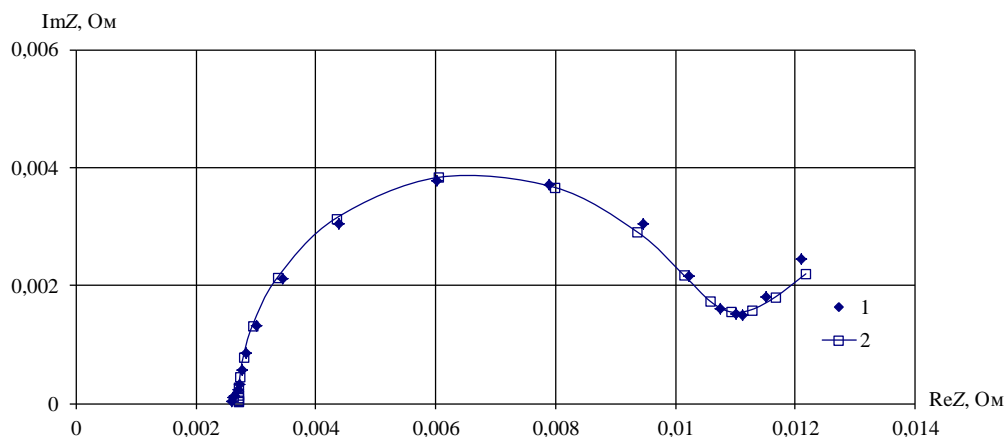


Рисунок 5.5 – Типичный спектр импеданса аккумулятора (тип 1): 1 – экспериментальные точки, 2 – расчетная линия

Известно, что для литий-ионного аккумулятора спектр импеданса имеет вид двух четко разделяющихся полуокружностей и наклонной линии под углом  $45^\circ$  [211, 212]. Принято считать, что первый полукруг в области высоких и средних частот характеризует процесс переноса иона лития через поверхностную пленку, второй – в области средних и низких частот процесс переноса заряда, а наклонная линия в области низких частот характеризует процесс диффузии [211, 212]. Однако, спектры импеданса исследуемых аккумуляторов содержат только одну полуокружность, вероятно из-за того, что на высоких частотах заметный вклад вносит индуктивность, возникающая из-за особенностей конструкции аккумуляторов. Поэтому в этих случаях для аппроксимации спектров импеданса применялась упрощённая эквивалентная схема (рисунок 5.6) и уравнение (5.1) для расчёта составляющих импеданса [213]:

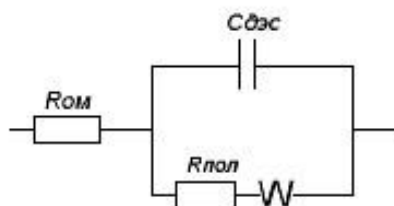


Рисунок 5.6 – Упрощённая эквивалентная схема для аппроксимации спектра ЛИА

$$Z = R_{\text{ом}} + \frac{1}{j\omega C_{\text{дэс}} + \frac{1}{R_{\text{пол}} + (1-j)\frac{W}{\sqrt{\omega}}}}, \quad (5.1)$$

где  $R_{\text{ом}}$  и  $R_{\text{пол}}$  – омическое и поляризационное сопротивления,  $C_{\text{дэс}}$  – емкость двойного электрического слоя,  $W$  – импеданс Варбурга.

Из таблицы 5.5 видно, что сопротивления аккумуляторов, полученные разными методами, имеют сопоставимые значения.

Таблица 5.5 – Сопротивления аккумуляторов, измеренные методами импеданса и хронопотенциометрии

Тип аккумулятора	1	3	4
	Ресурсный	Исходный <sup>3</sup>	Ресурсный <sup>4</sup>
Метод хронопотенциометрии ( $U_{\text{к.з.}} = 3,8 \text{ В}$ , $i = 0,005 \text{ А/см}^2$ )			
$R_{\text{внут}}$ , мОм	7,74	3,55	6,90
$R_{\text{ом}}$ , мОм	2,43	2,22	4,40
$R_{\text{пол}}$ , мОм	5,31	1,33	2,50
Методом электрохимического импеданса ( $U_{\text{к.з.}} = 3,8 \text{ В}$ )			
$R_{\text{внут}}$ , мОм	10,22	3,41	6,41
$R_{\text{ом}}$ , мОм	2,70	2,10	4,06
$R_{\text{пол}}$ , мОм	7,51	1,30	2,36

<sup>3</sup> Измерения проводились после хранения

<sup>4</sup> Измерения проводились после окончания циклического ресурса с последующим хранением



#### 5.4 Определение вклада электродов в сопротивление аккумулятора, определенное методом импульсной хронопотенциометрии и электрохимического импеданса

Для определения вклада положительного и отрицательного электродов во внутреннее сопротивление аккумулятора была проведена разборка ресурсного аккумулятора 1 типа и собраны три электрохимические группы электродов (катод–анод–катод) с литиевым электродом сравнения в ламинатном корпусе. Эти электрохимические группы были исследованы методами электрохимического импеданса и хронопотенциометрии.

Как видно из рисунка 5.7 различия по напряжению хронопотенциометрических кривых для аккумулятора и электрохимической группы не превышают 0,03 В. Это означает, что характеристики группы близки к характеристикам аккумулятора в пересчете на одну группу.

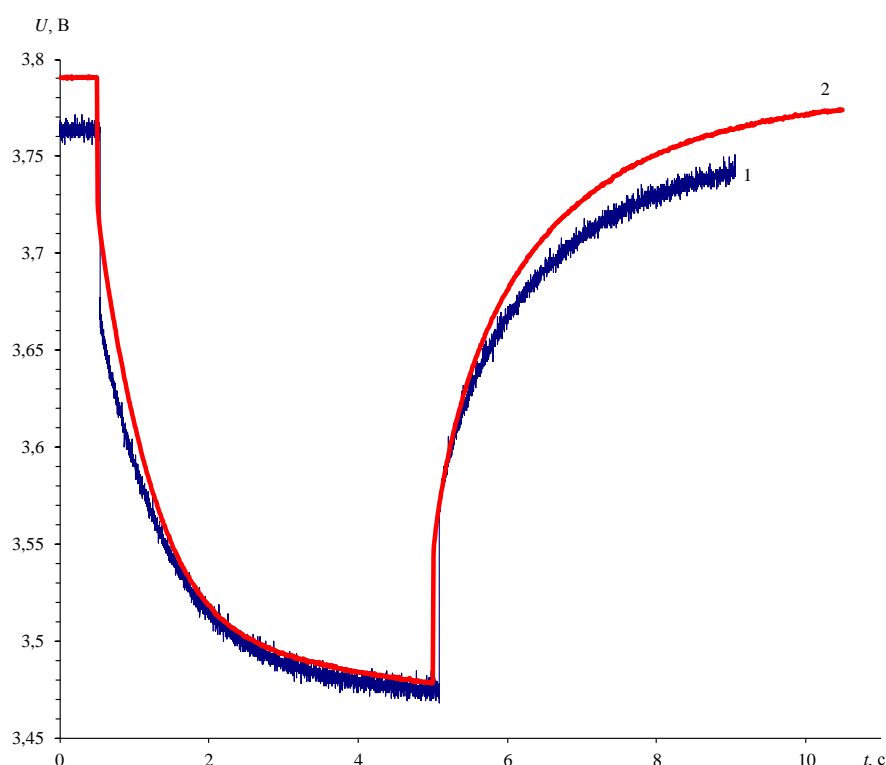


Рисунок 5.7 – Хронопотенциометрические кривые 1 типа аккумулятора (1) и электрохимической группы (2)

Частотные спектры импеданса и хронопотенциометрические кривые электрохимических групп были обработаны тем же способом, что и для аккумулятора (таблица 5.6). Все значения сопротивлений были пересчитаны на сопротивление аккумулятора по формуле (5.2) и усреднены для трех групп:

$$R_{\text{акк}} = \frac{R_{\text{эл.гр}}}{N}, \quad (5.2)$$

где  $N$  – количество электрохимических групп в аккумуляторе.

Из данных таблицы 5.6 видно, что основной вклад в сопротивление группы вносит катод, тогда как сопротивление анода на 1,5 – 2 порядка меньше. Это означает, что с достаточно высокой точностью результаты измерения характеристик аккумуляторов методом хронопотенциометрии и импедансметрии в данной работе определяются характеристиками катодов.

Таблица 5.6 – Сопротивления электрохимических групп, измеренные методами импеданса и хронопотенциометрии

	Электрохимическая группа	Катод	Анод
Метод хронопотенциометрии ( $U_{\text{к.з.}} = 3,8 \text{ В}$ , $i = 0,004 \text{ А/см}^2$ )			
$R_{\text{внут}}$ , мОм	11,48	10,60	0,74
$R_{\text{ом}}$ , мОм	3,41	2,86	0,14
$R_{\text{пол}}$ , мОм	8,06	7,74	0,59
Методом электрохимического импеданса ( $U_{\text{к.з.}} = 3,8 \text{ В}$ )			
$R_{\text{внут}}$ , мОм	13,20	12,22	0,71
$R_{\text{ом}}$ , мОм	3,09	2,66	0,41
$R_{\text{пол}}$ , мОм	10,11	9,56	0,30

Результаты исследования аккумуляторов методом импульсной хронопотенциометрии позволяют оценить локализацию в электрохимической группе аккумулятора той области, в которой происходят концентрационные изменения, приводящие к появлению переходного процесса на хронопотенциограмме после включения импульса тока.

Процесс нарастания поляризационного напряжения после включения импульса тока происходит в течение одной (рисунок 2.12 б) или нескольких первых секунд (рисунок 5.7). Учитывая, что процесс нарастания  $U_{\text{пол}}$  хорошо описывается экспоненциальной функцией, обозначим постоянной времени  $\tau$  такое время, за которое поляризационное напряжение достигает значения равного  $U_{\text{пол}}(1 - e^{-1})$ . Предположим, что процесс нарастания поляризационного напряжения контролируется диффузией ионов лития в некоторой области длиной  $L$  (характеристическая диффузионная длина). Тогда постоянная времени  $\tau$ , коэффициент диффузии ионов лития  $D_{\text{Li}^+}$  и длина  $L$  области, в которой происходят концентрационные изменения, связаны уравнением (5.3):

$$L = \sqrt{D_{\text{Li}^+} \tau}, \quad (5.3)$$

Используя литературные данные (таблица 5.7) можно оценить диффузионную длину и постоянную времени процесса формирования поляризационного напряжения (таблица 5.8).

Таблица 5.7 – Коэффициенты диффузии ионов лития в областях электрохимической группы литий-ионного аккумулятора и толщина [152, 214]

Параметры	Значения
Коэффициент диффузии ионов лития $D_{\text{Li}^+}$ , см <sup>2</sup> /с	
в частице LiCoO <sub>2</sub>	$\approx 10^{-9}$
в растворе электролита 1 М LiPF <sub>6</sub> EC:DMC	$\approx 10^{-5}$
в пленке на поверхности частицы активного материала LiCoO <sub>2</sub>	$1 \times 10^{-9}$
Толщина пленки на поверхности активного материала LiCoO <sub>2</sub> , нм	40

Диффузионная длина в фазе LiCoO<sub>2</sub> (0,21 – 0,31 мкм) меньше размера гранул (4,9 – 9,3 мкм) кобальтата лития, использованного при изготовлении аккумуляторов (таблица 5.8). Диффузионная длина в фазе раствора (21 – 31 мкм), находящегося в порах сепаратора (таблица 5.8) на два порядка больше и сопоставима с толщиной сепаратора (40 мкм). Это позволяет сделать вывод, что процесс нарастания поляризационного напряжения может определяться процессами, происходящими как в электролите, так и в тонком поверхностном слое активного материала.

Известное значение толщины пленки на поверхности активного материала  $\text{LiCoO}_2$  (таблица 5.8) [214] позволяет оценить постоянную времени  $\tau$  диффузионного процесса в плёнке. Расчёт показывает, что время установления концентрационного профиля в этой пленке (1,5 мс) на 3 порядка меньше, чем постоянная времени, определяемая в эксперименте. Это означает, что пленка на поверхности активного материала  $\text{LiCoO}_2$  не является областью, в которой происходят концентрационные изменения, приводящие к появлению переходного процесса на хронопотенциограмме после включения импульса тока.

Таблица 5.8 – Результаты расчета характеристической диффузионной длины области в аккумуляторе, в которой происходят концентрационные изменения

Тип аккумулятора	1		2		3	4
	Исходный	Ресурсный	Исходный	Ресурсный	Исходный	Ресурсный
$N$ , циклов	0	214	0	940	0	910
$\tau$ , с	0,56	0,78	0,65	0,66	0,98	0,43
$L$ в фазе $\text{LiCoO}_2$ , мкм	0,24	0,28	0,25	0,26	0,31	0,21
$L$ в фазе электролита, мкм	24	28	25	26	31	21

### 5.5 Взаимосвязь между электрохимическими характеристиками аккумуляторов и структурными параметрами $\text{LiCoO}_2$

Так как исследованные в данной работе аккумуляторы имеют разное поляризационное сопротивление и разную ресурсоспособность, была исследована взаимосвязь между этими характеристиками аккумуляторов и структурными параметрами разных образцов кобальтата лития.

Сопоставление таблиц 2.4 и 5.4 показывает, что макроструктурные характеристики – размер частиц кобальтата лития и удельная поверхность не влияют на поляризационное сопротивление и ресурс аккумулятора. Для того, чтобы установить влияют ли микроструктурные параметры на характеристики аккумуляторов, был

проведен рентгенофазовый анализ 1, 2, и 4 исходных образцов материалов в ИХТТ УрО РАН г. Екатеринбурга, ПАО «НЗХК» г. Новосибирск и образца 3 в ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет» ООО «Два Тэта» г. Ростов-на-Дону.

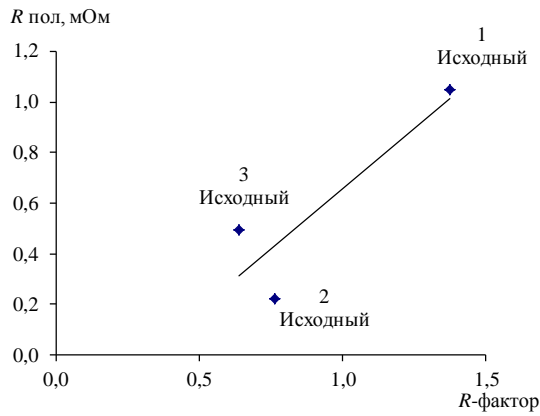
По данным рентгенофазового анализа выявлены различия в кристаллической структуре образца кобальта лития 1 и его несоответствие эталону  $\text{LiCoO}_2$ . При этом образцы кобальта лития 2, 3 и 4 наиболее соответствуют эталону  $\text{LiCoO}_2$ .

Используя данные по рентгенофазовому анализу, предоставленные ИХТТ УрО РАН и ООО «Два Тэта», было рассчитано отношение интенсивностей  $I_{(003)}/I_{(104)}$  и *R-фактор*. Отношение интенсивностей  $I_{(003)}/I_{(104)}$  указывает на степень катионного смещения, его оптимальным значением должно быть 1,2 [3, 5]. Для всех образцов  $\text{LiCoO}_2$  отношение  $I_{(003)}/I_{(104)}$  имеет значение больше чем 1,2 (таблица 5.9). Следует отметить, что материал 1 типа имеет отношение значительно превышающее оптимальное. Кроме того, *R-фактор* считается показателем гексагональной упорядоченности и, чем меньше его значение, тем выше гексагональная упорядоченность [3 – 5].

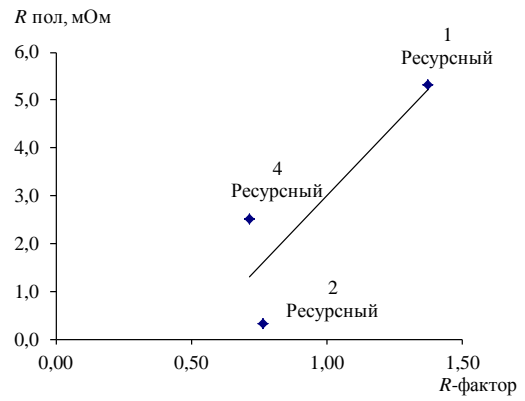
Таблица 5.9 – Данные рентгенофазового анализа образцов кобальта лития

Тип аккумулятора	2	3	1	2	4	1
	Исходный	Исходный	Исходный	Ресурсный	Ресурсный	Ресурсный
<i>N</i> , циклов	0	0	0	940	910	214
$I_{(003)}/I_{(104)}$	1,2	2,2	5,3	1,2	1,7	5,3
<i>R-фактор</i>	0,76	0,64	1,38	0,76	0,71	1,38

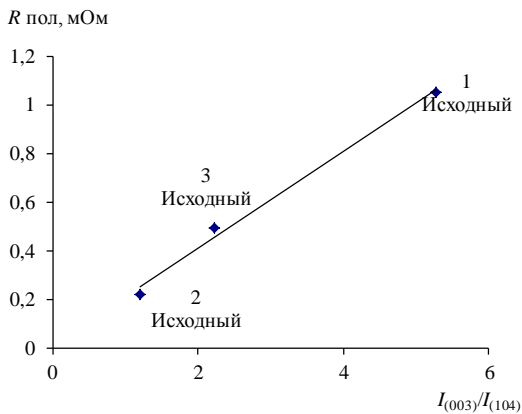
Анализ зависимостей между результатами рентгенофазового анализа и поляризационным сопротивлением и ресурсоспособностью аккумуляторов (рисунок 5.8) показывает, что аккумуляторы, изготовленные с применением кобальтата лития с близкими к оптимальным значениями  $I_{(003)}/I_{(104)}$  и *R-фактора* имеют меньшее поляризационное сопротивление (рисунок 5.8 а-г) и больший циклический ресурс (рисунок 5.8 д).



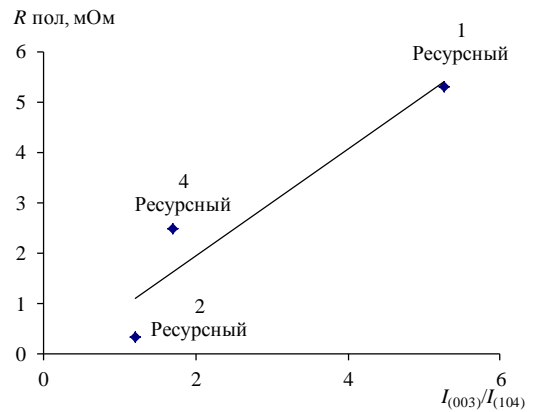
(а)



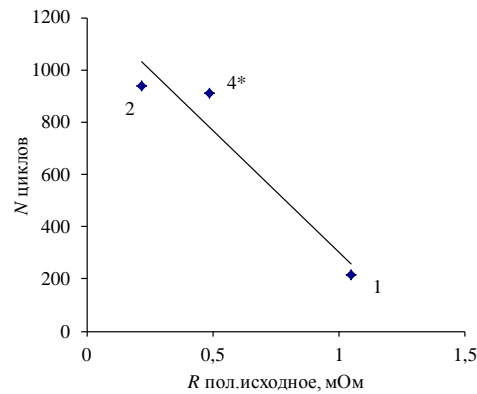
(б)



(в)



(г)



(д)

Рисунок 5.8 – Зависимость поляризационного сопротивления аккумулятора от соотношения интенсивностей и *R-фактора* для исходных (а, в) и ресурсных (б, г) аккумуляторов и зависимость количества циклов от исходного поляризационного сопротивления (д).

\*– исходное поляризационное сопротивление аккумулятора 4 типа принято равным исходному поляризационному сопротивлению аккумулятора 3 типа, поскольку применённые в них образцы кобальтата лития близки по макро- и микроструктурным параметрам

## Заключение к главе 5

Ресурсные испытания целесообразно использовать в совокупности с измерением внутреннего сопротивления для выбора вариантов конструкции и технологии изготовления литий-ионных аккумуляторов, для выявления влияния замены материалов и для периодических испытаний с целью оценки стабильности технологии изготовления.

Методы электрохимического импеданса и импульсной хронопотенциометрии для определения внутреннего сопротивления в совокупности с ускоренными ресурсными испытаниями могут использоваться для диагностики ресурсных характеристик при относительно невысокой циклической наработке (150-300 циклов). В качестве параметра диагностики ресурсоспособности аккумулятора можно использовать значение поляризационного сопротивления на единицу площади электрода. Определено минимальное значение поляризационного сопротивления  $0,52 \pm 0,1 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$  для вновь изготавливаемых аккумуляторов.

При сопоставлении результатов определения внутреннего сопротивления аккумуляторов III типа разными методами, видно, что значения сопротивлений близки к друг другу. Также было установлено, что омическое сопротивление, определенное методом импульсной хронопотенциометрии, равно сумме омического сопротивления и сопротивления поверхностной пленки, определенных методом электрохимического импеданса.

Показано, что поляризационное сопротивление как исходных, так и ресурсных литий-ионных аккумуляторов зависит от структурных параметров кобальтата лития, определенных методом рентгенофазового анализа, при этом, чем выше гексагональная упорядоченность материала и чем ближе степень катионного смещения к оптимальному значению, тем меньше поляризационное сопротивление аккумулятора.

Обнаружено также, что чем меньше исходное поляризационное сопротивление аккумулятора, тем больше его циклический ресурс. Использование этой зависимости, позволяет на начальной стадии испытаний выявить аккумуляторы с потенциально

низким ресурсом, а поляризационное сопротивление использовать как параметр диагностики ресурсоспособности аккумулятора. Для увеличения ресурса литий-ионных аккумуляторов необходимо в технические условия к кобальтату лития включать требования максимального соответствия параметров  $I_{(003)}/I_{(104)}$  и *R-фактора* оптимальным значениям.



## ВЫВОДЫ

1. Начальные разрядные удельные характеристики материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  на уровне 230 – 250 мА·ч/г, определяются доминированием гибридной тригональной кристаллической структуры с кубической плотной упаковкой слоев d-катионов и части лития. Увеличение емкости материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  до 220 мА·ч/г в процессе циклирования, является следствием изменения фазовых равновесий в тройной системе сложных оксидов.
2. Установлено, что сопротивление переноса заряда через границу поверхностная пленка / поверхность частицы в материалах  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  на порядок выше сопротивления в слоистых монофазных материалах типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ . Такие высокие значения сопротивления приводят к ухудшению удельных характеристик при высоких плотностях тока. Показано, что после циклирования доминирование одной из фаз материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  не происходит, а на перенос заряда через границу поверхностная пленка / поверхность частицы материала в различных областях потенциалов влияет тройная система сложных оксидов. Рассчитанные величины коэффициентов диффузии иона лития, по экспериментальным данным, для исследуемых материалов находятся в диапазоне  $10^{-14} - 10^{-18}$  см<sup>2</sup>/с, что сопоставимо со значениями для хорошо изученных и коммерчески успешно применяемых материалов.
3. Обнаружен перенос марганца из материала  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  положительного электрода к поверхности отрицательного электрода.
4. Установлена зависимость величины сопротивления переноса заряда от отношения мольных долей кобальта и лития для слоистых оксидов типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , таких как  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$ ,  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_6$  и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,175}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,525}\text{O}_2$ , и показано, что чем меньше это отношение, тем больше сопротивление переноса заряда.
5. Доказана количественная взаимосвязь микроструктурных характеристик материалов положительного электрода с их поляризационным сопротивлением: чем выше гексагональная упорядоченность и чем ближе степень катионного смешения к оптимальному значению, тем меньше поляризационное сопротивление.
6. Разработана методика неразрушающего контроля составляющих внутреннего сопротивления материалов положительного электрода во время гальваностатического циклирования в течение более чем 1500 циклов и проведена ее апробация на аккумуляторах ПАО «Сатурн».

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thackeray, M.M.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -stabilized  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Mn, Ni, Co}$ ) electrodes for lithium-ion batteries / M.M. Thackeray, S.-H. Kang, C.S. Johnson, J.T. Vaughey, R. Benedek, S.A. Hackney // *J. Mater. Chem.* – 2007. – V. 17. – P. 3112-3125.
2. Johnson, C. Anomalous capacity and cycling stability of  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3$   $(1-x)\text{LiMO}_2$  electrodes ( $M = \text{Mn, Ni, Co}$ ) in lithium batteries at  $50^\circ\text{C}$  / C. Johnson, N. Li, C. Lefief, M. M. Thackeray // *Electrochem. Commun.* – 2007. – V. 9. – P. 787-795.
3. Hu, C.-Y. Effects of synthesis conditions on layered  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  positive-electrode via hydroxide co-precipitation method for lithium-ion batteries / C.-Y. Hu, J. Guo, Y. Du, H.-H. Xu, Y.-H. He // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2011. – V.21. – P.114-2120.
4. Fey, T.-K.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel-coated  $\text{LiCoO}_2$  as long-cycling cathode materials / T.-K.G. Fey, Z.-F. Wang, C.-Z. Lu, T. Prem Kumar // *J. Power Sources.* – 2005. – V. 146. – P. 245-249.
5. Sulaiman, M.A. The capacity and rate discharge performance of  $\text{Li Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3} \text{O}_2$  / M.A. Sulaiman, H. Hasimah, N.I.A. Azes, A. Mat, K.S. Sulaiman // *Solid State Science and Technology.* – 2010. – N 1. – V. 18. – P. 424-436.
6. Резвов, С.А. Исследования синтеза литированного оксида кобальта при повышенных температурах ( $\geq 800^\circ\text{C}$ ) / С.А. Резвов, В.В. Мухин, В.В. Рожков, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин // *Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: материалы X Междунар. конф. Саратов.* – 2008.– С. 168-170.
7. Hu, G. Synthesis and electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  prepared from the precursor  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{OOH}$  / G. Hu, W. Liu, Z. Peng, K. Du, Y. Cao // *J. Power Sources.* – 2012. – V. 198. – P. 258-263.
8. Fey, T.-K. G.  $\text{LiNiVO}_4$ : A 4.8 Volt Electrode Material for Lithium Cells / T.-K.G. Fey, L. Wu, J. R. Dahn // *J. Electrochem. Soc.* – 1994. – V. 141. – P. 2279-2282.
9. Sigala, C. Positive electrode materials with high operating voltage for lithium batteries:  $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) / C. Sigala, D. Guyomard, A. Verbaere, Y. Piffard, M. Tournoux // *Solid State Ionics.* – 1995. – V. 81. – P. 167-170.
10. Zhong, Q. Synthesis and Electrochemistry of  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  / Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, J. R. Dahn // *J. Electrochem. Soc.* – 1997. – V. 144. – P. 205-213.

11. Y. Ein-Eli  $\text{LiCu}_x^{\text{II}}\text{Cu}_y^{\text{III}}\text{Mn}_{[2-(x+y)]}^{\text{III, IV}}\text{O}_4$ : 5 V cathode materials / Y. Ein-Eli, W. F. Jr. Howard // *J. Electrochem. Soc.* – 1997. – V. 144. – P. L205-L207.
12. Sigala, C. The Cr-substituted spinel Mn oxides  $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq y \leq 1$ ): rietveld analysis of the structure modifications induced by the electrochemical lithium deintercalation / C. Sigala, A. Verbaere, J.L. Mansot, D. Guyomard, Y. Piffard, M. Tournoux // *J. Solid State Chem.* – 1997. – V. 132. – P. 372-381.
13. Amine, K. Preparation and electrochemical investigation of  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_4$  (Me: Ni, Fe, and  $x = 0.5, 1$ ) cathode materials for secondary lithium batteries / K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda, Y. Fujita // *J. Power Sources.* – 1997. – V. 68. – P. 604-608.
14. Ein-Eli, Y.  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  Spinel ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ): A new class of 5 V cathode materials for Li batteries I. electrochemical, structural, and spectroscopic studies / Y. Ein-Eli, W. F. Howard Jr., Sh. H. Lu, S. Mukerjee, J. McBreen, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray // *J. Electrochem. Soc.* – 1998. – V. 145. – P.1238-1244.
15. Kawai, H. Novel 5 V spinel cathode  $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$  for Lithium Ion Batteries / H. Kawai, M. Nagata, M. Tabuchi, H. Tukamoto, A.R. West. // *Chem. Mater.* – 1998. – V. 10. –P. 3266-3268.
16. Kawai, H. A novel cathode  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  for lithium ion batteries operating over 5 volts / H. Kawai, M. Nagata, H. Tukamoto, A. R. West // *J. Mater. Chem.* – 1998. – V. 8. – P. 837-839.
17. Kawai, H. 5 V lithium cathodes based on spinel solid solutions  $\text{Li}_2\text{Co}_{1+x}\text{Mn}_{3-x}\text{O}_8$ :  $-1 < X < 1$  / H. Kawai, M. Nagata, H. Kageyama, H. Tukamoto, A.R. Westa // *Electrochim. Acta.* – 1999. – V. 45. – P. 315-327.
18. Kawai, H. High-voltage lithium cathode materials / H. Kawai, M. Nagata, H. Tukamoto, A. R. West // *J. Power. Sources.* – 1999. – V. 81-82. – P. 67-72.
19. Ohzuku, T. Solid-state redox potentials for  $\text{Li}[\text{Me}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$  (Me: 3d-transition metal) having spinel-framework structures: a series of 5 volt materials for advanced lithium-ion batteries / T. Ohzuku, S. Takeda, M. Iwanaga. // *J. Power Sources.* – 1999. – V. 81-82. – P. 90-94.
20. Scrosati, B. Advances in lithium-ion batteries / B. Scrosati, K. M. Abraham, A. van S. Walter. – New Jersey: Published by John Wiley and Sons, 2013. – 513 p.

21. Li, W. Lithium-ion batteries: Thermal reactions of electrolyte with the surface of metal oxide cathode particles / W. Li, B.L. Lucht // *J. Electrochem. Soc.* – 2006. – V. 153 (8). – P. A1617-A1625.
22. Koltypin, M. More on the performance of  $\text{LiFePO}_4$  electrodes—the effect of synthesis route, solution composition, aging, and temperature / M. Koltypin, D. Aurbach, L. Nazar, B. Ellis // *J. Power Sources.* – 2007. – V. 174 (2). – P. 1241-1250.
23. Xu, M. Experimental and theoretical investigations of dimethylacetamide (DMAc) as electrolyte stabilizing additive for lithium ion batteries / M. Xu, L. Hao, Y. Liu, W. Li, L. Xing, B. Li // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115 (13). – P. 6085-6094.
24. Ohzuku, T. Layered lithium insertion material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for lithium-ion batteries / T. Ohzuku, Y. Makimura // *Chem. Lett.* – 2001. – V. 7. – P. 642-643.
25. Koyama, Y. Crystal and electronic structures of superstructural  $\text{Li}_{1-x}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) / Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, Y. Makimura, T. Ohzuku // *J. Power Sources.* – 2003. – V. 119-121. – P. 644-648.
26. Yabuuchi, N. Novel lithium insertion material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for advanced lithium-ion batteries / N. Yabuuchi, T. Ohzuku // *J. Power Sources.* – 2003. – V. 119-121. – P. 171-174.
27. Yin, S.-C. X-ray/neutron diffraction and electrochemical studies of lithium de/re-intercalation in  $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  ( $x = 0 \rightarrow 1$ ) / S.-C. S.-C. Yin, Y.-H. Rho, I. Swainson, L. F. Nazar // *Chem. Mater.* – 2006. – V. 18. – P. 1901-1910.
28. Reddy, M.V. Synthesis by molten salt and cathodic properties of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  / M.V. Reddy, G.V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari // *J. Power Sources.* – 2006. – V. 159. – P. 263-267.
29. Myung, S.-T. Hydrothermal synthesis of layered  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  as positive electrode material for lithium secondary battery / S.-T. Myung, M.-H. Lee, S. Komaba, N. Kumagai, Y.-K. Sun // *Electrochim. Acta.* – 2005. – V. 50. – P. 4800-4806.
30. Shen, B.-J. Microwave-mediated hydrothermal synthesis and electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  powders / B.-J. Shen, J.-S. Ma, H.-C. Wu, C.-H. Lu // *Materials Letters.* – 2008. – V. 62. – P. 4075-4077.
31. Patoux, S. Direct synthesis of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  from nitrate precursors / S. Patoux, M. M. Doeff // *Electrochem. Comm.* – 2004. – V. 6. – P. 767-772.

32. Riley, L. A. Electrochemical effects of ALD surface modification on combustion synthesized  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  as a layered-cathode material / L. A. Riley, S. V. Atta, A. S. Cavanagh, Y. Yan, S. M. G., P. Liu, A. C. Dillon, S.-H. Lee // *J. Power Sources*. – 2011. – V. 196. – P. 3317-3324.
33. Lu, C.-H. Microemulsion preparation and electrochemical characteristics of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  powders / C.-H. Lu, Y.-K. Lin // *J. Power Sources*. – 2009. – V. 189. – P. 40-44.
34. Shen, B.-J. Microwave-mediated hydrothermal synthesis and electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  powders / B.-J. Shen, J.-S. Ma, H.-C. Wu, C.-H. Lu // *Materials Letters*. 2008. – V. 62. – P. 4075-4077.
35. Gozu, M. Structural and transport properties of layered  $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})_{1-x}\text{O}_2$  oxides prepared by a soft chemistry method / M. Gozu, K. Świerczek, J. Molenda // *J. Power Sources*. – 2009. – V. 194. – P. 38-44.
36. Liang, Y. Significant improved electrochemical performance of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  cathode on volumetric energy density and cycling stability at high rate / Y. Liang, X. Han, X. Zhou, J. Sun, Y. Zhou // *Electrochem. Comm.* – 2007. – V. 9. – P. 965-970.
37. Ren, H. Synthesis of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  as a cathode material for lithium battery by the rheological phase method / H. Ren, Y. Wang, D. Li, L. Ren, Z. Peng, Y. Zhou // *J. Power Sources*. – 2008. – V. 178. – P. 439-444.
38. Shaju, K.M. Performance of layered  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  as cathode for Li-ion batteries / K.M. Shaju, G.V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari // *Electrochim. Acta*. – 2002. – V. 48. – P. 145-151.
39. Santhanam, R. High rate cycling performance of  $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  materials prepared by sol-gel and co-precipitation methods for lithium-ion batteries / R. Santhanam, B. Rambabu // *J. Power Sources*. – 2010. – V. 195. – P. 4313-4317.
40. Wu, F. A novel layered material of  $\text{LiNi}_{0.32}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$  for advanced lithium-ion batteries / F. Wu, M. Wang, Y. Su, L. Bao, S. Chen // *J. Power Sources*. – 2010. – V. 195. – P. 2900-2904.
41. Lee, M.-H. Synthetic optimization of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  via co-precipitation / M.-H. Lee, Y.-J. Kang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun // *Electrochim. Acta*. – 2004. – V. 50. – P. 939-948.

42. Zhang, S. Nanoparticled  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  as cathode material for high-rate lithium-ion batteries / S. Zhang, X. Qiu, Z. He, D. Weng, W. Zhu // *J. Power Sources*. – 2006. – V. 153. – P. 350-353.
43. He, Y.-B. Preparation and characterization of 18650  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ /graphite high power batteries / Y.-B. He, Z.-Y. Tang, Q.-S. Song, H. Xie, Q.-H. Yang, Y.-G. Liu, G.-W. Ling // *J. Power Sources*. – 2008. – V. 185. – P. 526-533.
44. Santhanam, R. High rate cycling performance of  $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  materials prepared by sol-gel and co-precipitation methods for lithium-ion batteries / R. Santhanam, B. Rambabu // *J. Power Sources*. – 2010. – V. 195. – P. 4313-4317.
45. Hashem, A.M.A. Study of the surface modification of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode material for lithium ion battery / A.M.A. Hashem, A.E. Abdel-Ghany, A.E. Eid, J. Trottier, K. Zaghib, A. Mauger, C.M. Julien // *J. Power Sources*. 2011. – V. 196. – P. 8632-8637.
46. Yin, K. The effects of precipitant agent on structure and performance of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode material via a carbonate co-precipitation method / K. Yin, W. Fang, B. Zhong, X. Guo, Y. Tang, X. Nie // *Electrochim. Acta*. – 2012. – V. 85. – P. 99-103.
47. Kim, Y. Synthesis and electrochemical characteristics of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -coated  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode materials for lithium ion batteries / Y. Kim, H. Soo K., S. W. Martin // *Electrochim. Acta*. – 2006. – V. 52. – P. 1316-1312.
48. Xu, K. Synthesis and electrochemical properties of  $\text{CaF}_2$ -coated for long-cycling  $\text{Li}[\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}]\text{O}_2$  cathode materials / K. Xu, Z. Jie, R. Li, Z. Chen, S. Wu, J. Gu, J. Chen // *Electrochim. Acta*. – 2012. – V. 60. – P. 130-133.
49. Xu, K. Synthesis and electrochemical properties of  $\text{CaF}_2$ -coated for long-cycling  $\text{Li}[\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}]\text{O}_2$  cathode materials / K. Xu, Z. Jie, R. Li, Z. Chen, S. Wu, J. Gu, J. Chen // *Electrochim. Acta*. – 2012. – V. 60. – P. 130-133.
50. Wang, Z. Electrochemical Characterization of Positive Electrode Material  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  and Compatibility with Electrolyte for Lithium-Ion Batteries / Z. Wang, Y. Sun, L. Chen, X. Huang // *J. Electrochem. Soc.* – 2004. – V. 151. – P. A914-A921.
51. Zhang, S. Characterization of high tap density  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  cathode material synthesized via hydroxide co-precipitation / S. Zhang // *Electrochim. Acta*. – 2007. – V. 52. – P. 7337-7342.

52. He, Y.-S. Synthesis and characterization of submicron-sized  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  by a simple self-propagating solid-state metathesis method / Y.-S. He, Z.-F. Ma, X.-Z. Liao, Y. Jiang // *J. Power Sources*. – 2007. – V. 163. – P. 1053-1058.
53. Shi, S.J. Structure and electrochemical performance of  $\text{CaF}_2$  coated  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  cathode material for Li-ion batteries / S.J. Shi, J.P. Tu, Y.J. Mai, Y.Q. Zhang, Y.Y. Tang, X.L. Wang // *Electrochim. Acta*. – 2012. – V. 83. – P. 105-112.
54. Zhou, F. The effect of Al substitution on the reactivity of delithiated  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{(1/3-z)}\text{Al}_z\text{O}_2$  with non-aqueous electrolyte / F. Zhou, X. Zhao, Z. Lu, J. Jiang, J.R. Dahn // *Electrochem. Comm.* – 2008. – V. 10. – P. 1168-1171.
55. Ren, H. Electrochemical properties of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Al}_{1/3-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$  as a cathode material for lithium ion battery / H. Ren, X. Li, Z. Peng // *Electrochim. Acta*. – 2011. – V. 56. – P. 7088- 7091.
56. Lin, B. Electrochemical properties 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 / B. Lin, Z. Wen, J. Han, X. Wu // *Solid state ionics*. – 2008. – V. 179. – P. 1750-1753.
57. Li, J. Electrochemical performance of  $\text{SrF}_2$ -coated  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode materials for Li-ion batteries / J. Li, L. Wang, Q. Zhang, X. He // *J. Power Sources*. – 2009. – V. 190. – P. 149-153.
58. Wu, F. Effect of  $\text{TiO}_2$ -coating on the electrochemical performances of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  / F. Wu, M. Wang, Y. Su, S. Chen, B. Xu // *J. Power Sources*. – 2009. – V. 191. – P. 628-632.
59. Riley, L. A. Electrochemical effects of ALD surface modification on combustion synthesized  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  as a layered-cathode material / L. A. Riley, S. V. Atta, A. S. Cavanagh, Y. Yan, S. M. George, P. Liu, A. C. Dillon, S.-H. Lee // *J. Power Sources*. – 2011. – V. 196. – P. 3317-3324.
60. Yun, S. H. The electrochemical property of  $\text{ZrF}_x$ -coated  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  cathode material / S. H. Yun, K.-S. Park, Y. J. Park // *J. Power Sources*. – 2010. – V. 195. – P. 6108-6115.
61. Ohzuku, T. Comparative study of  $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}]\text{O}_4$  and  $\text{LT-LiMnO}_2$  for lithium-ion batteries / T. Ohzuku, S. Kitano, M. Iwanaga, H. Matsuno, A. Ueda // *J. Power Sources*. – 1997. – V. 68. – P. 646-651.

62. Paulsen, J.M. Phase Diagram of Li-Mn-O Spinel in Air / J.M. Paulsen, J.R. Dahn // *Chem. Mater.* – 1999. – V. 11. – P. 3065-3079.
63. Gabrisch, H. Crystal structure studies of thermally aged LiCoO<sub>2</sub> and LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathodes / H. Gabrisch, Y. Ozawa, R. Yazami // *Electrochim. Acta.* – 2006. – V. 52. – P. 1499-1506.
64. Patoux, S. High voltage spinel oxides for Li-ion batteries: From the material research to the application / S. Patoux, L. Daniel, C. Bourbon, H. Lignier, C. Pagano, F. Le Cras, S. Jouanneau, S. Martinet // *J. Power Sources.* – 2009. – V. 189. – P. 344-352.
65. Kim, J.H. Molten salt synthesis of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> spinel for 5 V class cathode material of Li-ion secondary battery / J.H. Kim, S.T. Myung, Y.K. Sun // *Electrochim. Acta.* – 2004. – V. 49. – P. 219-227.
66. Wu, X. Improvement of electrochemical properties of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> spinel / X. Wu, S.B. Kim // *J. Power Sources.* – 2002. – V. 109. – P. 53-57.
67. Fang, H. Exploration of high capacity LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> synthesized by solid-state reaction / H. Fang, Z. Wang, X. Li, H. Guo, W. Peng. // *J. Power Sources.* – 2006. – V. 153. – P. 174-176.
68. Kunduraci, M. The effect of particle size and morphology on the rate capability of 4.7V LiMn<sub>1.5+δ</sub>Ni<sub>0.5-δ</sub>O<sub>4</sub> spinel lithium-ion battery cathodes / M. Kunduraci, G.G. Amatucci // *Electrochim. Acta.* – 2008. – V. 53. – P. 4193-4199.
69. Fang, Y. L. Electrochemical properties of nano- and micro-sized LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> synthesized via thermal decomposition of a ternary eutectic Li–Ni–Mn acetate / Y. L. Fang, , N. Ding, X.Y. Feng, C. Liu, C.H. Chen // *Electrochim. Acta.* – 2010. – V. 55. – P. 832-837.
70. Lee, H.-W. Facile synthesis and electrochemical performance of ordered LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> nanorods as a high power positive electrode for rechargeable Li-ion batteries / H.-W. Lee, P. Muralidharan, C. M. Mari, R. Ruffo, D. K. Kim // *J. Power Sources.* – 2011. – V. 196. – P. 10712-10716.
71. Zhu, Z. Preparation of spherical hierarchical LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> with high electrochemical performances by a novel composite co-precipitation method for 5 V lithium ion secondary batteries / Z. Zhu, Q. D. Zhang, H. Y. Yu // *Electrochim. Acta.* – 2014. – V. 115. – P. 290-296.
72. Kim, J.H. Comparative study of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4-δ</sub> and LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> cathodes having two crystallographic structures: Fd  $\bar{3}m$  and P4<sub>3</sub>2 / J.H. Kim, S.T. Myung, C.S. Yoon, S.G. Kang, Y.K. Sun // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16. – P. 906-914.



73. Kim, J.H. Effect of Ti Substitution for Mn on the Structure of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  and their electrochemical properties as lithium insertion material / J.H. Kim, S.T. Myung, C.S. Yoon, I.-H. Oh, Y.K. Sun // *J. Electrochem. Soc.* – 2004. – V. 151. – P. A1911-A1918.
74. Wen, L. Molten salt synthesis of spherical  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode materials / L. Wen, Q. Lu, G. Xu // *Electrochim. Acta.* – 2006. – V. 51. – P. 4388-4392.
75. Chen Z., Performance of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  prepared by solid-state reaction / Z. Chen, H. Zhu, S. Ji, V. Linkov, J. Zhang, W. Zhu // *J. Power Sources.* – 2009. – V. 189. – P. 507-510.
76. Chi, L. H. Synthesis, characterization and electrochemical properties of 4.8V  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode material in lithium-ion batteries / L. H. Chi, N. N. Dinh, S. Brutti, B. Scrosati // *Electrochim. Acta.* – 2010. – V. 55. – P. 5110-5116.
77. Fang, H. High performance  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode materials synthesized by a combinational annealing method / H. Fang, Z. Wang, B. Zhang, X. Li, G. Li // *Electrochem. Comm.* – 2007. – V. 9. – P. 1077-1082.
78. Zhong, Q. Synthesis and electrochemistry of  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  / Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, J. R. Dahn // *J. Electrochem. Soc.* – 1997. – V. 144. – P. 205-213.
79. Amine, K. Preparation and electrochemical investigation of  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_4$  (Me: Ni, Fe, and  $x=0.5, 1$ ) cathode materials for secondary lithium batteries / K. Amine, H. Tukamoto, H. Yasuda, Y. Fujita // *J. Power Sources.* – 1997. – V. 68. – P. 604-608.
80. Lee, Y.S. Preparation and characterization of nano-crystalline  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  for 5 V cathode material by composite carbonate process / Y.S. Lee, Y.-K. Sun, S. Ota, T. Miyashita, M. Yoshio // *Electrochem. Commun.* – 2002. – V. 4. – P. 989-994.
81. Sun, Y.-K. Surface structural change of ZnO-coated  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel as 5 V cathode materials at elevated temperatures / Y.-K. Sun, C.S. Yoon, I.-H. Oh // *Electrochim. Acta.* – 2003. – V. 48. – P. 503-506.
82. Idemoto, Y. Crystal structural change during charge–discharge process of  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  as cathode material for 5 V class lithium secondary battery / Y. Idemoto, H. Sekine, K. Ui, N. Koura // *Solid State Ionics.* – 2005. – V. 176. – P. 299-306.
83. Hwang, B.J. Influence of synthesis conditions on electrochemical properties of high-voltage  $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel cathode material / B.J. Hwang, Y.W. Wu, M. Venkateswarlu, M.Y. Cheng, R. Santhanam // *J. Power Sources.* – 2009. – V. 193. – P. 828-833.

84. Yi, J.F. Comparison of structure and electrochemical properties for 5 V  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  and  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$  cathode materials / J.F. Yi, C.Y. Li, Y.R. Zhu, J. Sheu, R.S. Zhu // *J. Solid State Electrochem.* – 2009. – V. 13. – P. 913-919.
85. Shi, J. Y. Improved electrochemical performance of  $\text{AlPO}_4$ -coated  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  electrode for lithium-ion batteries / J. Y. Shi, C.-W. Yi, K. Kim // *J. Power Sources.* – 2010. – V. 195. – P. 6860-6866.
86. Alcantara, R. Optimizing preparation conditions for 5 V electrode performance, and structural changes in  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel / R. Alcantara, M. Jaraba, P. Lavela, J.L. Trado // *Electrochim. Acta.* – 2002. – V. 47. – P. 1829-1835.
87. Lee, Y.S. Preparation and characterization of nano-crystalline  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  for 5 V cathode material by composite carbonate process / Y.S. Lee, Y.K. Sun, S. Ota, T. Miyashita, M. Yoshio // *Electrochem. Commun.* – 2002. – V. 4. – P. 989-994.
88. Y.K. Sun, S.W. Oh, C.S. Yoon, H.J. Bang, J. Prakash, Effect of sulfur and nickel doping on morphology and electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-x}\text{S}_x$  spinel material in 3-V region // *J. Power Sources.* – 2006. – V. 161. – P. 19-26.
89. Fan, Y. Physical properties and electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode material prepared by a coprecipitation method / Y. Fan, J. Wang, X. Ye, J. Zhang // *Mater. Chem. Phys.* – 2007. – V. 103. – P. 19-23.
90. Yi, T.F. Preparation and characterization of sub-micro  $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5+x}\text{O}_4$  for 5V cathode materials synthesized by an ultrasonic-assisted co-precipitation method / T.F. Yi, X.G. Hu // *J. Power Sources.* – 2007. – V. 167. – P. 185-191.
91. Fang, X. Study of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  synthesized via a chloride-ammonia co-precipitation method: Electrochemical performance, diffusion coefficient and capacity loss mechanism / X. Fang, N. Ding, X.Y. Feng, Y. Lu, C.H. Chen // *Electrochim. Acta.* – 2009. – V. 54. – P. 7471-7475.
92. Liu, H. Controllable synthesis of spinel lithium nickel manganese oxide cathode material with enhanced electrochemical performances through a modified oxalate co-precipitation method / H. Liu, G. Zhu, L. Zhang, Q. Qu, M. Shen, H. Zheng // *J. Power Sources.* – 2015. – V. 274. – P. 1180-1187.
93. Oh, S.H. Synthesis and characterization of the metal-doped high-voltage spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  by mechanochemical process / S.H. Oh, S.H. Jeon, W.I. Cho, C.S. Kim, B.W. Cho // *J. Alloys Compd.* – 2008. – V. 452. – P. 389-396.

94. Lazarraga, M.G. Nanosize  $\text{LiNi}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $0 < y \leq 0.5$ ) spinels synthesized by a sucrose-aided combustion method. Characterization and electrochemical performance / M.G. Lazarraga, L. Pascual, H. Gadjov, D. Kovacheva, K. Petrov, J.M. Amarilla, R.M. Rojas, M.A. Martin-Luengo, J.M. Rojo // *J. Mater. Chem.* – 2004. – V. 14. – P. 1640-1647.
95. Zhang, L. Carbon combustion synthesis of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  and its use as a cathode material for lithium ion batteries / L. Zhang, X. Lv, Y. Wen, F. Wang, H. Su // *J. Alloys Compd.* – 2009. – V. 480. – P. 802-805.
96. Wen, L. Molten salt synthesis of spherical  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode materials / L. Wen, Q. Lu, G. Xu // *Electrochim. Acta.* – 2006. – V. 51. – P. 4388-4392.
97. Alcantara, R. Structural and electrochemical study of new  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Ti}_x\text{Mn}_{1.5-x}\text{O}_4$  spinel oxides for 5-V cathode materials / R. Alcantara, M. Jaraba, P. Lavela, J.L. Tirado, Ph. Biensan, A. de Guibert, C. Jordy, J.P. Peres // *Chem. Mater.* – 2003. – V. 15. – P. 2376-2382.
98. Noguchi, T. Effect of Bi oxide surface treatment on 5V spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  / T. Noguchi, I. Yamazaki, T. Numata, M. Shirakata // *J. Power Sources.* – 2007. – V. 174. – P. 359-365.
99. Alcantara, R. Synergistic effects of double substitution in  $\text{LiNi}_{0.5-y}\text{FeyMn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel as 5 V cathode materials / R. Alcantara, M. Jaraba, P. Lavela, J.M. Lloris, C.P. Vicente, J.L. Tirado // *J. Electrochem. Soc.* – 2005. V. – 152. – P. A13-A18.
100. Liu, J. Understanding the Improved Electrochemical Performances of Fe-Substituted 5 V Spinel Cathode  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  / J. Liu, A. Manthiram // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – P. 15073-15079.
101. Arunkumar, T. A. Influence of chromium doping on the electrochemical performance of the 5V spinel cathode  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  / T. A. Arunkumar, A. Manthiram // *Electrochim. Acta.* – 2005. – V. 50. – P. 5568-5572.
102. Aklalouch, M. Chromium doping as a new approach to improve the cycling performance at high temperature of 5V  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -based positive electrode / M. Aklalouch, J.M. Amarilla, R.M. Rojas, I. Saadoune, J.M. Rojo // *J. Power Sources.* – 2008. – V. 185. – P. 501-511.
103. Rajakumar, S. Synthesis, characterization and electrochemical properties of  $\text{LiCr}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$  spinels as cathode material for 5 V lithium battery / S. Rajakumar, R. Thirunakaran, A. Sivashanmugam, S. Gopukumar // *J. Electrochem. Soc.* – 2010. – V. 157. – P. A333-A339.

104. Liu, D. Rate properties and elevated-temperature performances of  $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Cr}_{2x}\text{Mn}_{1.5-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq 2x \leq 0.8$ ) as 5 V cathode materials for lithium-ion batteries / D. Liu, Y. Lu, J.B. Goodenough // *J. Electrochem. Soc.* – 2010. – V. 157. – P. A1269-A1273.
105. Aklalouch, M Sub-micrometric  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$  spinel as 5 V-cathode material exhibiting huge rate capability at 25 and 55°C / M. Aklalouch, J.M. Amarilla, R.M. Rojas, I. Saadoune, J.M. Rojo // *Electrochem. Comm.* – 2010. – V. 12. – P. 548-552.
106. Aklalouch, M.  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$  spinels exhibiting huge rate capability at 25 and 55 °C: analysis of the effect of the particle size / M. Aklalouch, J.M. Amarilla, I. Saadoune, J.M. Rojo // *J. Power Sources.* – 2011. – V. 196. – P. 10222-10227.
107. Yang, Z. The  $\text{LiZn}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel with improved high voltage stability for Li-ion batteries / Z. Yang, Y. Jiang, J.-H. Kim, Y. Wu, G.-L. Li, Y.-H. Huang // *Electrochim. Acta.* – 2014. – V. 117. – P. 76-83.
108. Yang, M.C. Electronic, structural, and electrochemical properties of  $\text{LiNi}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$  ( $0 < x < 0.5$ ,  $0 < y < 0.5$ ) high-voltage spinel materials / M.C. Yang, B. Xu, J.H. Cheng, C.J. Pan, B.J. Hwang, Y.S. Meng // *Chemistry of Materials.* – 2011. – V. 23. – P. 2832-2841.
109. Park, S.H.  $\text{Mo}^{6+}$ -doped  $\text{Li}[\text{Ni}_{(0.5+x)}\text{Mn}_{(1.5-2x)}\text{Mo}_x]\text{O}_4$  spinel materials for 5 V lithium secondary batteries prepared by ultrasonic spray pyrolysis / S.H. Park, S.W. Oh, S.T. Myung, Y.K. Sun // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2004. – V. 7. – P. A451-A454.
110. Prabakar, S.J.R. W-doped  $\text{LiW}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{O}_4$  cathodes for the improvement of high rate performances in Li ion batteries / S.J.R. Prabakar, S.C. Han, S.P. Singh, D.K. Lee, K.S. Sohn, M. Pyo // *J. Power Sources.* – 2012. – V. 209. – P. 57-64.
111. Zhong, G.B. Effects of Al substitution for Ni and Mn on the electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  / G.B. Zhong, Y.Y. Wang, Z.C. Zhang, C.H. Chen // *Electrochim. Acta.* – 2011. – V. 56. – P. 6554-6561.
112. Sun, Y.-K. Electrochemical performance of nano-sized ZnO-coated  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel as 5 V materials at elevated temperatures / Y.-K. Sun, K.-J. Hong, J. Prakash, K. Amine // *Electrochem. Comm.* – 2002. – V. 4. – P 344-348.
113. Sun, Y.K. Synthesis and electrochemical properties of ZnO-Coated  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel as 5 V cathode material for lithium secondary batteries / Y.K. Sun, Y.S. Lee, M. Yoshio, K. Amine // *Electrochem. Solid State Lett.* – 2002. – V. 5. – P. A99-A102.

114. Fan, Y. Effects of the nanostructured SiO<sub>2</sub> coating on the performance of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> cathode materials for high-voltage Li-ion batteries / Y. Fan, J. Wang, Z. Tang, W. He, J. Zhang // *Electrochim. Acta.* – 2007. – V. 52. – P. 3870-3875.
115. Kobayashi, Y. 5 V Class All-Solid-State Composite Lithium Battery with Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Coated LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> / Y. Kobayashi, H. Miyashiro, K. Takei, H. Shigemura, M. Tabuchi, H. Kageyama, T. Iwahori // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – V. 150. – P. A1577-A1582.
116. Wu, W.W. Ordered LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> hollow microspheres as high-rate 5 V cathode materials for lithium ion batteries / W.W. Wu, H.F. Xiang, G.B. Zhong, W. Su, W. Tang, Y. Zhang, Y. Yu, C.H. Chen // *Electrochim. Acta.* – 2014. – V. 119. – P. 206-213.
117. Jin, Y.-C. Synthesis of high-voltage spinel cathode material with tunable particle size and improved temperature durability for lithium ion battery / Y.-C. Jin, M.-I Lu, T.-H. Wang, C.-R. Yang, J.-G. Duh // *J. Power Sources.* – 2014. – V. 262. – P. 483-487.
118. Croy, J.R. Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-based composite cathodes for lithium batteries: A novel synthesis approach and new structures / J.R. Croy, S.-H. Kang, M. Balasubramanian, M.M. Thackeray // *Electrochem. Commun.* – 2011. – V. 13. – P. 1063-1068.
119. Yabuuchi, N. Detailed studies of a high-capacity electrode material for rechargeable batteries, Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>- LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> / N. Yabuuchi, K. Yoshii, C.-T. Myung // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – P. 4404-4419.
120. Jo, Y. N. Characterization of Li-rich xLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>·(1-x)Li[Mn<sub>y</sub>Ni<sub>z</sub>Co<sub>1-y-z</sub>]O<sub>2</sub> as cathode active materials for Li-ion batteries / Y. N. Jo, K. Prasanna, S.J. Park, C.W. Lee // *Electrochim. Acta* – 2013. – V.108. – P. 32-38.
121. Nayak, P.K. Electrochemical and structural characterization of carbon coated Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.56</sub>Ni<sub>0.16</sub>Co<sub>0.08</sub>O<sub>2</sub> and Li<sub>1.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> as cathode materials for Li-ion batteries / P.K. Nayak, J. Grinblat, M. Levi, D. Aurbach // *Electrochim. Acta.* – 2014.– V.137. – P. 546-556.
122. Kang, S. Enhancing the rate capability of high capacity xLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> – (1-x) LiMO<sub>2</sub> (M = Mn, Ni, Co) electrodes by Li–Ni–PO<sub>4</sub> treatment / S. Kang, M. Thackeray // *Electrochem. Commun.* – 2009. – V. 11. – P. 748-751.
123. Li, J. Synthesis and electrochemical performance of the high voltage cathode material Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.56</sub>Ni<sub>0.16</sub>Co<sub>0.08</sub>]O<sub>2</sub> with improved rate capability / J. Li, R. Klöpsch, M.C. Stan, S. Nowak, M. Kunze, M. Winter, S. Passerini // *J. Power Sources.* – 2011. – V. 196. – P. 4821-4825.

124. Nam, K.-W. In situ X-ray diffraction studies of mixed  $\text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  composite cathode in Li-ion cells during charge-discharge cycling / K.-W. Nam, W.-S. Yoon, H. Shin, Kyung, Y. Chung, S. Choi, X.-Q. Yang // *J. Power Sources.* – 2009. – V. 192. – P. 652-659.
125. Idemoto, Y. Composition dependence of average and local structure of  $x\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2 - (1-x)\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$  active cathode material for Li ion batteries / Y. Idemoto, M. Inoue, N. Kitamura // *J. Power Sources.* – 2014. – V. 259. – P. 195-202.
126. Zhao, T. Synthesis, characterization, and electrochemistry of cathode material  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$  using organic chelating agents for lithium-ion batteries / T. Zhao, S. Chen, Li Li, X. Zhang, R. Chen, I. Belharouak, F. Wu, K. Amine // *J. Power Sources.* – 2013. – V. 228. – P. 206-213.
127. Zhu, Z. Synthesis of layered cathode material  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 - 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  by an improved co-precipitation method for lithium-ion battery / Z. Zhu, L. Zhu // *J. Power Sources.* – 2014. – V. 256. – P. 178-182.
128. Miao, X. Optimal microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanosized  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode materials for lithium ion battery / X. Miao, Y. Yan, C. Wang, L. Cui, J. Fang, G. Yan // *J. Power Sources.* – 2014. – V. 247. – P. 219-227.
129. Lee, D.-K. High capacity  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$  cathode materials via a carbonate co-precipitation method / D.-K. Lee, S.-H. Park, K. Amine, H.J. Bang, J. Parakash, Y.-K. Sun // *J. Power Sources.* – 2006. – V. 162. – P. 1346-1350.
130. Liao, S.-X. Effective enhancement of electrochemical performance for low-cost cathode material  $\text{Li}_{1.23}\text{Mn}_{0.615}\text{Ni}_{0.154}\text{O}_2$  via a novel facile hydrothermal modification / S.-X. Liao, Y.-J. Zhong, B.-H. Zhong, H. Liu, X. Guo // *J. Power Sources.* – 2014. – V. 246. – P. 569-573.
131. Shi, S.J. Combustion synthesis and electrochemical performance of  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  with improved rate capability / S.J. Shi, J.P. Tu, Y.Y. Tang, Y.X. Yu, Y.Q. Zhang, X.L. Wang, C.D. Gu // *J. Power Sources.* – 2013. – V. 228. – P. 14-23.
132. Kang, S.-H. Effect of fluorine on the electrochemical properties of layered  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2$  cathode materials / S.-H. Kang, I. Belharouak, Y.-K. Sun, K. Amine // *J. Power Sources.* – 2005. – V. 146. – P. 650-653.
133. Zhou, F. Electrochemical properties, and thermal stability of Al-doped  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{(1/3-z)}\text{Al}_z\text{O}_2$  positive electrode materials / F. Zhou, X. Zhao, J. Dahn // *J. Electrochem. Soc.* – 2009. – V. 156. – P. A343-A347.

134. Yu, H. High-energy ‘composite’ layered manganese-rich cathode materials via controlling  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  phase activation for lithium-ion batteries / H. Yu, H. Kim, Y. Wang, P. He, D. Asakura, Y. Nakamura, H. Zhou // *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V. 14. – P. 6584-6595.
135. Yabuuchi, N. Detailed studies of a high-capacity electrode material for rechargeable batteries,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  / N. Yabuuchi, K. Yoshii, S.-T. Myung, I. Nakai, S. Komaba // *J. Electrochem. Soc.* – 2011. – V. 133. – P. 4404-4419.
136. Gu, M. Formation of the spinel phase in the layered composite cathode used in Li-ion batteries / M. Gu, I. Belharouak, J. Zheng, H. Wu, J. Xiao, A. Genc, K. Amine, S. Thevuthasan, D.R. Baer, J.-G. Zhang // *Acs Nano.* – 2012. – V. 7. – P. 760-767.
137. Park, J.-H. The effects of Mo doping on  $0.3\text{Li}[\text{Li}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}]\text{O}_2 \cdot 0.7\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$  cathode material / J.-H. Park, J. Lim, J. Yoon, K.-S. Park, J. Gim, J. Song, H. Park, D. Im, M. Park, D. Ahn // *Dalton Transactions.* – 2012. – V. 41. – P. 3053-3059.
138. Yu, H. Initial coulombic efficiency improvement of the  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.567}\text{Ni}_{0.166}\text{Co}_{0.067}\text{O}_2$  lithium-rich material by ruthenium substitution for manganese / H. Yu, H. Zhou // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – P. 15507-15510.
139. Zhao, Y. Effects of Sn doping on the structural and electrochemical properties of  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$  Li-rich cathode materials / Y. Zhao, M. Xia, X. Hu, Z. Zhao, Y. Wang, Z. Lv // *Electrochim. Acta.* – 2015. – V. 174. – P. 1167-1174.
140. Song, B. Influence of Ru substitution on Li-rich  $0.55\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.45\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode for Li-ion batteries / B. Song, M.O. Lai, L. Lu // *Electrochim. Acta.* – 2012. – V. 80. – P. 187-195.
141. Wang, D. Synthesize and electrochemical characterization of Mg-doped Li-rich layered  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$  cathode material / D. Wang, Y. Huang, Z. Huo, L. Chen // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V. 107. – P. 461-466.
142. Du, K. Sodium additive to improve rate performance of  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  material for Li-ion batteries / K. Du, F. Yang, G.R.Hu, Z. Peng, Y. Cao, K.S. Ryu // *J. Power Sources.* – 2013. – V. 244. – P. 29-34.
143. He, Z. Structural and electrochemical characterization of layered  $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 - 0.7\text{LiMn}_{0.35-x/3}\text{Ni}_{0.5-x/3}\text{Co}_{0.15-x/3}\text{Cr}_x\text{O}_2$  cathode synthesized by spray drying / Z. He, Z. Wang, L. Cheng, Z. Zhu, T. Li, X. Li, H. Guo // *Adv. Powder Technol.* – 2014. – V. 25 (2). – P. 647-653.

144. Li, Q. K.-doped  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$  a novel cathode material with an enhanced cycling stability for Li-ion batteries / Q. Li, G. Li, C. Fu, D. Luo, J. Fan, L. Li // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2014. – V. 6 (13). – P. 10330-10341.
145. Du, J. Improved electrochemical performance of  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  by doping with molybdenum for Li battery / J. Du, Z. Shan, K. Zhu, X. Liu, J. Tian, H. Du // *J. Solid State Electrochem.* – 2014. – V. 19 (4). – P. 1037-1044.
146. Zhao, J. Synthesis and electrochemical characterization of Zn-doped Li-rich layered  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  cathode material / J. Zhao, Z. Wang, H. Guo, X. Li, Z. He, T. Li // *Ceram.Int.* – 2015. – V. 41 (9). – P. 11396-11401.
147. ПАО «Сатурн» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.saturn.kuban.ru/index.html>
148. Borthomieu, Y. VES 140. Li-Ion cell GEO Life Test Results. SAFT Space and Defense Division / Y. Borthomieu, M. Broussely, Y. Planchat. – 6-th ESPC Porto. – 2002.
149. Borthomieu, Y. VES 100/140. Li-Ion cell LEO Life Test Results and Proteus flight heritage. / Y. Borthomieu, D. Prevot, J. Massot, P. Tastet, E. Simon. // *Proc. 9-th European Space Power Conference*. – Saint Rafael. – France. – 2011. – 6-10 June.
150. Smith, K. PHEV battery trade-off study and standby thermal control / K. Smith, T. Markel, A. Peseran // 26<sup>th</sup> International Battery Seminar & Exhibit Fort Lauderdale. – 2009. – March 16-19.
151. Wang, G.X. Synthesis and characterization of  $\text{LiNiO}_2$  compounds as cathodes for rechargeable lithium batteries / G.X. Wang, S. Zhong, D.H. Bradhurst, S.X. Dou, H.K. Liu // *J. Power Sources*. 1998. – V. 76. – P. 141-146.
152. Hu, M. Recent progress in high-voltage lithium ion batteries / M. Hu, X. Pang, Z. Zhou // *J. Power Sources*. – 2013. – V. 237. – P. 229-242.
153. Wang, J. Electrochemical properties of  $0.6 \text{Li} [\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2-0.4 \text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$  cathode materials for lithium-ion batteries / J. Wang, B. Qiu, H. Cao, Y. Xia // *J. Power Sources*. 2012. – V. 218. – P. 128-133.
154. Кедринский, И.А. Li-ионные аккумуляторы / И.А. Кедринский, В.Г. Яковлев – Красноярск: Платина, 2002. – 268 с.
155. Qiu, X.-Y. Investigation of layered  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode of lithium ion battery by electrochemical impedance spectroscopy / X.-Y. Qiu, Q.-C. Zhuang, Q.-Q. Zhang, R. Cao, Y.-H. Qiang, P.-Z. Ying, S.-G. Sun // *J. Electroanal. Chem.* – 2012. – V. 687. – P. 35-44.



156. Cho, J. Electrochemical properties and thermal stability of  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x}\text{CO}_x\text{O}_2$  cathode materials / J. Cho, H. Jung, Y. Park, G. Kim, H. Lim // *J. Electrochem. Soc.* – 2000. – V. 147. – P. 15 - 20.
157. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина – М.: Наука, 2001. – 624 с.
158. Ivanishchev, A.V. Lithium transport processes in electrodes on the basis of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  by constant current chronopotentiometry, cyclic voltammetry and pulse chronoamperometry / A.V. Ivanishchev, A.V. Churikov, A.V. Ushakov // *Electrochim. Acta.* – 2014. – V. 122. – P. 187 - 196.
159. Чуриков, А.В. К определению коэффициента диффузии лития в интеркалируемых материалах / А.В. Чуриков // *Электрохимическая энергетика.* – 2003. – Т. 3 (3). – С. 127-131.
160. Churikov, A.V. Determination of lithium diffusion coefficient in  $\text{LiFePO}_4$  electrode by galvanostatic and potentiostatic intermittent titration techniques / A.V. Churikov, A.V. Ivanishchev, I.A. Ivanishcheva, V.O. Sycheva, N.R. Khasanova, E.V. Antipov // *Electrochim. Acta.* – 2010. – V. 55. – P. 2939-2950.
161. Levi, M.D. Solid-state electrochemical kinetics of Li-Ion Intercalation into  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ : Simultaneous application of electroanalytical techniques SSCV, PITT, and EIS / M.D. Levi, G. Salitra, B. Markovsky, H. Teller, D. Aurbach, U. Heider, L. Heider // *J. Electrochem. Soc.* – 1999. – V. 146. – P. 1279-1289.
162. Barsoukov, E. Impedance spectroscopy Theory, Experiment, and Applications / E. Barsoukov, J. R. Macdonald – New Jersey: Published by John Wiley and Sons, 2005 – 583 p.
163. Abraham, D. P. Modeling the impedance versus voltage characteristics of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  / D. P. Abraham, S. Kawauchi, D. W. Dees // *Electrochim. Acta.* – 2008. – V. 53 (5). – P. 2121-2129.
164. Dees, D. Electrochemical modeling of lithium-ion positive electrodes during hybrid pulse power characterization tests / D. Dees, E. Gunen, D. Abraham, A. Jansen, J. Prakash // *J. Electrochem. Soc.* – 2008. – V. 155 (8). – P. A603-A613.
165. Levi, M.D. Determination of the Li ion chemical diffusion coefficient for the topotactic solid-state reactions occurring via a two-phase or single-phase solid solution pathway II / M.D. Levi, K. Gamolsky, D. Aurbach, U. Heider, R. Oesten // *J. Electroanal. Chem.* – 1999. – V. 477. – P. 32-40.

166. Aurbach, D. Failure and stabilization mechanisms of graphite electrodes / D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, A. Schechter // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – V. 101 (12). – P. 2195-2206.
167. Aurbach, D. On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries / D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi, Y. Ein-Eli // *Electrochim. Acta.* – 1999. – V. 45 (1). – P. 67-86.
168. Aurbach, D. Electrochemical Li-insertion processes into carbons produced by milling graphitic powders: the impact of the carbons' surface chemistry / D. Aurbach, B. Markovsky, A. Nimberger, E. Levi, Y. Gofer // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – V. 149 (2). – P. A152-A161.
169. Aurbach, D. Common electroanalytical behavior of Li intercalation processes into graphite and transition metal oxides / D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, H. Teller, B. Markovsky, G Salitra, L. Heider // *Electrochem. Soc.* – 1998. – V. 145 (9). – P. 3024-3034.
170. Croce, F. An electrochemical impedance spectroscopic study of the transport properties of  $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$  / F. Croce; F. Nobili; A. Deptula; W. Lada, R. Tossici, A. DrEpifanio, B. Scrosati; R. Marassi // *Electrochem. Commun.* – 1999. – V. 1. – P. 605-608.
171. Nobili, F. Electronic and electrochemical properties of  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  cathodes studied by impedance spectroscopy / F. Nobili, F. Croce, B. Scrosati, R. Marassi // *Chem. Mater.* – 2011. – V. 3 (5). – P. 1642-1646.
172. Nobili, F. An AC impedance spectroscopic study of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  at different temperatures / F. Nobili, R. Tossici, R. Marassi, F. Croce, B. Scrosati // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106 (15). – P. 3909-3915.
173. Nobili, F. An electrochemical ac impedance study of  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$  intercalation electrode / F. Nobili, R. Tossici, F. Croce, B. Scrosati, R. Marassi // *J. Power Sources.* – 2001. – V. 94 (2). – P. 238-241.
174. Nobili, F. An ac impedance spectroscopic study of Mg-doped  $\text{LiCoO}_2$  at different temperatures: electronic and ionic transport properties / F. Nobili, S Dsoke., F. Croce, R. Marassi // *Electrochim. Acta.* – 2005. – V. 50 (11). – P. 2307-2313.
175. Nobili, F. Correlation of Ac-impedance and in situ X-ray spectra of  $\text{LiCoO}_2$ / F. Nobili, S Dsoke., F. Croce, R. Marassi // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110(23). – P. 11310-11313.
176. Zhuang, Q.-C. An electrochemical impedance spectroscopic study of the electronic and ionic transport properties of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  / Q.-C. Zhuang, T. Wei, Li-Li Du, Y.-Li Cui, L. Fang, S.-G. Sun // *J. Phys. Chem.* – 2010. – V. 114. – P. 8614-8620.

177. Qiu, X.-Y. Electrochemical and electronic properties of LiCoO<sub>2</sub> cathode investigated by galvanostatic cycling and EIS / X.-Y. Qiu, Q.-C. Zhuang, Q.-Q. Zhang, R. Cao, P.-Z. Ying, Y.-H. Qiang, S.-G. Sun // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – V. 14. – P. 2617-2630.
178. Arora, P. Battery Separators / P. Arora, Z. (J.) Zhang // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104. – P. 4419-4462.
179. Zheng, J. Electrochemical kinetics and performance of layered composite cathode material Li[Li<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>]O<sub>2</sub> / J. Zheng, W. Shi, M. Gu, J. Xiao, P. Zuo, C. Wang, Ji-G. Zhang // *Electrochem. Soc.* – 2013. – V. 160 (11). – P. A2212-A2219.
180. Bai, Y. The kinetics of Li-ion deintercalation in the Li-rich layered Li<sub>1.12</sub>[Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>]<sub>0.89</sub>O<sub>2</sub> studied by electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic intermittent titration technique / Y. Bai, X. Wang, X. Zhang, H. Shu, X. Yang, B. Hu, Q. Wei, H. Wu, Y. Song // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V. 109. – P. 355-364.
181. Yu, H. Electrochemical kinetics of the 0.5Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>·0.5LiMn<sub>0.42</sub>Ni<sub>0.42</sub>Co<sub>0.16</sub>O<sub>2</sub> ‘composite’ layered cathode material for lithium-ion batteries / Yu, H., Wang, Y., Asakura, D., Hosono, E., Zhang, T., & Zhou, H. // *Rsc Advances.* – 2012. – V. 2 (23). – P. 8797-8807.
182. Shaju, K. M. Electrochemical Kinetic Studies of Li-Ion in O<sub>2</sub>-Structured Li<sub>2/3</sub>(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>)O<sub>2</sub> and Li<sub>(2/3)+x</sub>(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>)O<sub>2</sub> by EIS and GITT / K. M. Shaju, G. S. Rao, B. V. R. Chowdari // *Electrochem. Soc.* – 2003. – V. 150(1). – P. A1-A13.
183. Paled, E. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems – the solid electrolyte interphase model / E. Paled // *J. Electrochem. Soc.* – 1979. – V. 126. – P. 2047-2051.
184. Ho, C. Application of A-C techniques to the study of lithium diffusion in tungsten trioxide thin films / C. Ho, I. D. Raistrick, R. A. Huggins // *J. Electrochem. Soc.* – 1980. – V. 127(2). – P. 343-350.
185. Галюс, З. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс. – М.: Мир, 1974. – 552 с.
186. Таганова, А.А. Герметичные химические источники тока / А.А. Таганова, Ю.И. Бубнов, С.Б. Орлов. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2005. – 264 с.
187. Weppner, W. Determination of the kinetic parameters of mixed conducting electrodes and application to the system LiCoO<sub>2</sub> / W. Weppner, R.A. Huggins // *J. Electrochem. Soc.* – 1977. – V. 124. – P. 1569-1578.

188. Choi, Y.-M. Determination of electrochemical active area of porous  $\text{LiCoO}_2$  electrode using the GITT technique II // Y.-M. Choi, S.-I. Pyun // *Solid State Ionics*. – 1998. – V. 109. – P. 159-163.
189. Иванищев, А.В. Массоперенос в нестехиометрических соединениях лития на основе углерода и оксида вольфрама (VI) и закономерности пассивации лития в апротонных средах: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 / Иванищев Александр Викторович. – Саратов, 2005. – 22 с.
190. Иванищев, А.В. Импедансная спектроскопия литий-углеродных электродов / А.В. Иванищев, А.В. Чуриков, И.А. Иванищева, К.В. Запис, И.М. Гамаюнова // *Электрохимия*. – 2008. – Т. 44. – С. 553-568.
191. Чуриков, А.В. Кинетика электрохимического внедрения лития в тонкие слои оксида вольфрама (VI) / А.В. Чуриков, А.В. Иванищев, И.А. Иванищева, К.В. Запис, И.М. Гамаюнова, В.О. Сычева // *Электрохимия*. – 2008. – Т.44. – С. 574-586.
192. Liu, J. (2014). Electrochemical performance studies of Li-rich cathode materials with different primary particle sizes / J. Liu, H. Chen, J. Xie, Z. Sun, N. Wu, B. Wu // *J. Power Sources*. – 2014. – V. 251. – P. 208-214.
193. Mukasyan, A.S. Solution combustion synthesis of nanomaterials / A.S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka // *Proc. Combust. Inst.* – 2007. – V. 31 (2). – P. 1789-1795.
194. Aruna, S.T. Combustion synthesis and nanomaterials / S.T. Aruna, A.S. Mukasyan // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* – 2008. – V. 12. – P. 44-50.
195. Пат. 2383086 Российская Федерация, МПК H01M4/08 H01M10/05 Способ изготовления электродов литий-ионного аккумулятора / Щеколдин С.И. № 2009104526/09; заявл. 10.02.2009, Бюл. № 6. – 5 с.: ил.
196. Сахно, Е.В. Исследование структурных параметров электродов литий-ионного аккумулятора методом гальваностатических включений и электрохимического импеданса / Е.В. Сахно, Е.В. Холодов, Н.В. Шельдешов // *Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: материалы XII Междунар. конф.* – Краснодар. – 2012. – С. 198.
197. Park, S.-H. Lithium-manganese-nickel-oxide electrodes with integrated layered-spinel structures for lithium batteries / S.-H. Park, S.-H. Kang, C.S. Johnson, K. Amine, M.M. Thackeray // *Electrochem. Commun.* – 2007. – V. 9 (2). – P. 262-268.

198. Choi, In H. Influence of dilution effect on the electrochemical performance of integrated  $0.5\text{Li}(\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_4$   $0.5(\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{Li}(\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_2)$  cathodes / In H. Choi, J. M. Choi, Y. J. Hwang, V. Aravindan, Y. S. Lee, K. S. Nahm // *Ceram. Int.* – 2014. – V. 40. – P. 13033-13039.
199. Kosova, N.V.  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $x = y = 0.1, 0.2, 0.33$ ) Cathode materials prepared using mechanical activation: structure, state of ions, and electrochemical performance / N.V. Kosova, E.T. Devyatkina, V.V. Kaichev // *Inorg. Mater.* – 2007. – V. 43 (2). – P. 185-193.
200. General structure analysis system (GSAS): Report / A.C. Larson, R.B. Von Dreele. – Los Alamos: Los Alamos National Laboratory LAUR, 2004. – 662 p.
201. Lee, E.-S. Understanding the effect of synthesis temperature on the structural and electrochemical characteristics of layered-spinel composite cathodes for lithium-ion batteries / E.-S. Lee, A. Huq, A. Manthiram // *J. Power Sources.* – 2013. – V. 240. – P. 193-203.
202. Gao, J. High capacity  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$  composite cathodes with low irreversible capacity loss for lithium ion batteries / J. Gao, J. Kim, A. Manthiram // *Electrochem. Commun.* – 2009. – V. 11. – P. 84-86.
203. Kurilenko, K.A. The effect of synthesis conditions on the morphology, cation disorder and electrochemical performance of  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  / K.A. Kurilenko, O.A. Shlyakhtin, O.A. Brylev, O.A. Drozhzhin // *Electrochim. Acta.* – 2015. – V.152. – P. 255-264.
204. Бушкова, О.В. Механизмы деградации литий-ионных аккумуляторов с катодом на основе литий-марганцевой шпинели / О.В. Бушкова, О.Л. Андреев, Т.В. Ярославцева, М.В. Кузнецов, В.Т. Суриков, Б.Д. Антонов, В.Б. Малков, J. Kim, J. Song, P.V. Шпанченко // *Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: материалы XII Междунар. конф.* – Краснодар. – 2012. – С. 7-8.
205. Tarascon, J. M. The  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4 - \text{C}$  system Materials and electrochemical aspects / J.M. Tarascon, F. Coowar, G. Amatucci, F.K. Shokoohi, D.G. Guyomard // *J. Power Sources.* – 1995. – V. 54. – P.103-108.
206. Каллут, Ю.В. Анализ циклического ресурса ЛИА и диагностика его ресурсных характеристик электрохимическими методами / Ю.В. Каллут, В.П. Кулыга, Е. В. Ланина, А.В. Пачуев, В.А. Попов, Н.В. Шельдешов // *Теория и практика современных электрохимических производств: материалы III Междунар. конф.* Спб. – 2014. – С. 61-62.

207. Levi, M. D. Solid-State Electrochemical Kinetics of Li-Ion Intercalation into  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ : Simultaneous Application of Electroanalytical Techniques SSCV, PITT, and EIS / M. D. Levi, G. Salitra, B. Markovsky, H. Teller, D. Aurbach, U. Heider, L. Heider // *J. Electrochem. Soc.* – 1999. – V. 146. – P. 1279-1289.
208. Nobili, F. An AC impedance spectroscopic study of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  at different temperatures / F. Nobili, R. Tossici, R. Marassi, F. Croce, B. Scrosati // *J. Phys. Chem. B.* 2002. – V. 106. – P. 3909-3915.
209. Scrosati, B. Lithium batteries: Status, prospects and future / B. Scrosati, J. Garche // *J. Power Sources.* – 2010. – V. 195. – P. 2419-2130.
210. Галкин, В.В. Зависимость электрохимических характеристик литий-ионного аккумулятора в исходном состоянии и после деградации от структурных параметров положительного электрода / В.В. Галкин, Е.В. Ланина, Н.В. Шельдешов // *Электрохим. энергетика.* – 2013. – Т. 13. – С. 103-112.
211. Zhou, J. Lithium metal microreference electrodes and their applications to Li-ion batteries / J. Zhou // Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven. – 2007.
212. Zhang, Y. Cycle-life characterization of automotive lithium-ion batteries with  $\text{LiNiO}_2$  cathode / Y. Zhang, C.-Y. Wang // *J. Electrochem. Soc.* – 2009. – V. 156. – P. 527-535.
213. Графов, Б.М. Электрохимические цепи переменного тока / Б.М. Графов, Е.А. Укше М.: Наука. – 1973. – 128 с.
214. Dees, D. Electrochemical modeling of lithium-ion positive electrodes during hybrid pulse power characterization test / D. Dees, E. Gunen, D. Abraham, A. Jansen, J. Prakash // *J. Electrochem. Soc.* – 2008. – V. 155 (8). – P. 603-613.
215. Mohanty, D. Structural transformation of a lithium-rich  $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$  cathode during high voltage cycling resolved by in situ X-ray diffraction / D. Mohanty, S. Kalnaus, R. A. Meisner, K. J. Rhodes, J. Li, E. A. Payzant, D. L. Wood III, C. Daniel // *J. Power Sources.* – 2013. – V. 229. – P. 239-248.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Акт об использовании результатов  
диссертационной работы в ИХТТ УрО РАН, г.  
Екатеринбург



**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК**  
Федеральное государственное  
бюджетное учреждение науки  
**ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА**  
Уральского отделения Российской академии наук  
**(ИХТТ УрО РАН)**  
Первомайская ул., 91,  
г. Екатеринбург, 620990  
тел. (343) 374-52-19, факс (343) 374-44-95  
e-mail: server@ihim.uran.ru



УТВЕРЖДАЮ  
Директор ИХТТ УрО РАН

академик РАН Кожевников В.Л.

Дата « 9 » февраля 2017 г.

10.02.2017 № 16.351-2151-SS

На № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

## АКТ

об использовании результатов исследований  
кандидатской диссертационной работы

Ланиной Елены Владимировны, аспиранта кафедры физической химии

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Комиссия в составе:

зам. директора, д.х.н.	Кузнецов М.В.
ученый секретарь, д.х.н.	Денисова Т.А.
г.н.с., д.х.н.	Патракеев М.В.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Электрохимические характеристики материалов  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$ ,  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  положительного электрода», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук, рекомендованы к использованию в процессе выполнения НИР в ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург.

Полученные в диссертационной работе данные о сопротивлении переноса заряда через границу «поверхностная пленка / поверхность частицы» в  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  и величины коэффициентов диффузии иона лития для исследуемых образцов, могут быть учтены при совершенствовании методики синтеза катодных материалов. Зависимость величины сопротивления переноса заряда от соотношения мольных долей кобальта и лития для слоистых оксидов типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , таких как  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$ ,  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_6$  и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,525}\text{O}_2$ , свидетельствует о том, что чем меньше это соотношение, тем больше сопротивление переноса заряда.

В перспективе, результаты, полученные в диссертации Ланиной Е.В., могут быть использованы для дальнейших разработок материалов положительного электрода.

Зам. директора ИХТТ УрО РАН, д.х.н.

Кузнецов М.В.

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН, д.х.н.

Денисова Т.А.

Г.н.с. лаб. оксидных соединений, д.х.н.

Патракеев М.В.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

## Акт о внедрении результатов диссертационной работы на предприятии ПАО «Сатурн»



ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
«Сатурн»

**САТУРН**



УТВЕРЖДАЮ  
Генеральный директор  
Лихоносов С.Д.

МП  
Дата « 30 » сентября 2017 г.

## АКТ

о внедрении результатов

кандидатской диссертационной работы

Ланиной Елены Владимировны, аспиранта кафедры физической химии

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Комиссия в составе:

Зам. Генерального директора по научной работе	Скачков А.Ф.
Начальник Проблемной лаборатории	Щеколдин С.И.
Начальник отдела 21 СКТБ–2	Кулыга В.П.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Электрохимические характеристики материалов  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$ ,  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$  положительного электрода», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук, использованы в технологической инструкции «Измерение внутреннего сопротивления ЛИА» в составе НТД в работе СКТБ–2 предприятия ПАО «Сатурн» г. Краснодар. Технологическая инструкция предназначена для определения внутреннего сопротивления литий-ионного аккумулятора любого номинала методами импульсной хронопотенциометрии и электрохимического импеданса в процессе разработки новых изделий и определения их надежности.

Полученные в диссертационной работе данные о связи поляризационного сопротивления литий-ионных аккумуляторов и микроструктурных параметров кобальтата лития, позволяют сделать вывод о том, что, чем выше гексагональная



упорядоченность и чем ближе степень катионного смешения к оптимальному значению, тем меньше поляризационное сопротивление аккумулятора.

Использование этих зависимостей позволяет на начальной стадии испытаний выявить литий-ионные аккумуляторы с потенциально низким ресурсом, а поляризационное сопротивление использовать как параметр диагностики ресурсоспособности аккумулятора.

Анализ составляющих сопротивления электрохимических групп различного исполнения, позволяет оптимизировать требования по макро- и микроструктурным параметрам к активным материалам для электродов и значительно продвинуться в части создания литий-ионных аккумуляторов с удельной энергией порядка или более 250 Вт·ч/кг.

Зам. Генерального директора по научной работе  
Начальник Проблемной лаборатории  
Начальник отдела 21 СКТЬ-2



Скачков А.Ф.  
Щеколдин С.И.  
Кулыга В.П.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Заключение об использовании результатов  
диссертационной работы в учебном процессе  
кафедры физической химии Кубанского  
государственного университета (г. Краснодар)

УТВЕРЖДАЮ  
Декан факультета химии  
и высоких технологий  
ФГБОУ ВО «Кубанский  
государственный университет»



Т.В. Костырина

«46» 01 2017 г.

АКТ

об использовании результатов диссертационной работы  
Ланиной Елены Владимировны «Электрохимические характеристики  
материалов  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$ ,  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$   
положительного электрода», представленной на соискание ученой степени  
кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия  
(химические науки)

Комиссия в составе председателя заведующего кафедрой физической химии, д.х.н., профессора Заболоцкого В.И., д.х.н., профессора Кононенко Н.А. и к.х.н., доцента Фалиной И.В. составила настоящий акт о том, что в учебном процессе кафедры физической химии используются результаты диссертационной работы Ланиной Е.В.

Комплекс методов оценки внутреннего сопротивления коммерческих литий-ионных аккумуляторов используются студентами при выполнении лабораторных работ в рамках дисциплины «Современные методы исследования в электрохимии» по направлению подготовки 04.04.01 Химия (уровень магистратура).

Председатель комиссии

В.И. Заболоцкий

Члены комиссии:

Н.А. Кононенко

И.В. Фалина