

## НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.015.3

### СИНТЕЗ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe})\text{O}_2$ МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ ГЕЛЯ

© 2019 г. Г. Д. Нипан<sup>1</sup>, М. Н. Смирнова<sup>1</sup>, \* М. А. Копьева<sup>1</sup>, Г. Е. Никифорова<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: smirnova\_macha1989@mail.ru

Поступила в редакцию 15.02.2019 г.

После доработки 01.04.2019 г.

Принята к публикации 15.04.2019 г.

Изучена возможность гомогенного замещения кобальта, никеля и марганца на железо в твердом растворе со слоистой структурой типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , образующемся в системе  $\text{Li-Ni-Mn-Co-O}$ . Методом сжигания гелей на основе крахмала или сахарозы синтезированы и с помощью рентгенофазового анализа исследованы две серии образцов:  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33})_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  и  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.60}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.20})_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Впервые получены однофазные образцы  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe})\text{O}_2$ , содержащие 15–20% Fe от общего числа катионов. В рамках изобарно-изотермического тетраэдра  $\text{LiNiO}_2\text{-LiMnO}_2\text{-LiCoO}_2\text{-LiFeO}_2$  определено положение метастабильной области твердого раствора  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe})\text{O}_2$  по отношению к сечению  $\text{LiNiO}_2\text{-LiMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2\text{-LiFeO}_2$ .

*Ключевые слова:* метод сжигания геля, диаграмма квазичетверной системы

DOI: 10.1134/S0044457X19100106

#### ВВЕДЕНИЕ

Попытки замещения кобальта, никеля и марганца на железо в твердом растворе  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$  со слоистой структурой типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  ( $R\bar{3}m$ ) связаны с поиском более дешевых и экологически безопасных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) [1]. Получение и сохранение высокотемпературной полиморфной модификации  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$  ( $R\bar{3}m$ ) во многом зависят от условий синтеза. Один и тот же состав, например  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33})\text{O}_2$ , может отвечать как гомогенному твердому раствору со структурой  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , так и многофазной смеси с участием галита ( $Fm\bar{3}m$ ) –  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}$ , шпинели ( $Fd\bar{3}m$ ) –  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})_2\text{O}_4$  или твердого раствора на основе  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ( $C2/m$ ) [2]. Концентрационный объем однофазного  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$  в условном изобарно-изотермическом тетраэдре состава  $\text{Li}_2\text{O}-(\text{Ni}_2\text{O}_3)\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-(Co}_2\text{O}_3)$  трансформируется в зависимости от температуры и парциального давления кислорода, находясь между плоскостями  $\text{Li}_{0.35}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Li}_{1.2}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_{2+\delta}$  [3].

При введении еще одного элемента – Fe – ситуация с сохранением гомогенности высокотемпературной модификации  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$  усложняется и образуется концентрационный объем  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe})\text{O}_2$  со своими границами гомогенности по катионам. Предельному содержанию железа (50% от суммы катионов) соответствует

стехиометрический  $\text{LiFeO}_2$ , однако слоистая модификация феррита лития ( $R\bar{3}m$ ) существует метастабильно и образуется, например, при ионном обмене  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  с раствором  $\text{LiCl}$  в органических растворителях при 160–200°C, но переходит в кубическую модификацию ( $Fd\bar{3}m$ ) уже во время первой электрохимической деинтеркаляции лития [4]. Близость размеров катионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Fe}^{3+}$  позволяет последним входить в литиевые слои, что приводит к разупорядочению структуры  $R\bar{3}m$  и снижению электрохимической активности [4]. В синтезированных в ряде работ образцах  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe})\text{O}_2$  доля железа не превышает 10%. В классическом составе  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  [5] частично замещены кобальт до  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.17}\text{Fe}_{0.17}\text{O}_2$  (золь-гель синтез с использованием лимонной кислоты, отжиг при 750, 800 и 850°C в течение 16 ч) [6],  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.23}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  (спекание оксидов или цитратов, отжиг при 950°C, 15 ч) [7] и  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_2$  (сжигание геля с глицином, механоактивация, 800°C, 4 ч) [8], а также никель и марганец до  $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  (твердофазный [7] и золь-гель синтез, винная кислота, 800 и 900°C, 24, 48 и 72 ч [9] или ацетаты, 1000°C, 10 ч [10]). Кроме того, проведено допирование железом с получением составов  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$  (сжигание геля с сахарозой, 900°C, 1 ч) [11] и  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.15}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$  (сжигание геля с глицином, механоактивация, 800°C, 4 ч) [12].

Увеличение содержания железа в  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe})\text{O}_2$  предполагает определение концентрационной области гомогенности твердого раствора при выбранных температуре и парциальном давлении кислорода. Наряду с этим практическую значимость представляет сохранение однофазности  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe})\text{O}_2$  при изменении изобарно-изотермических условий.

Цель настоящей работы — оценка предельного содержания Fe в гомогенных кристаллитах  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe})\text{O}_2$  при фиксированном отношении  $\text{Ni} : \text{Mn} : \text{Co}$ . Для анализа были выбраны составы на нодах  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ — $\text{LiFeO}_2$  и  $\text{LiNi}_{0.60}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ — $\text{LiFeO}_2$ , принадлежащих сечению  $\text{LiNiO}_2$ — $\text{LiMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ — $\text{LiFeO}_2$  в тетраэдре  $\text{LiNiO}_2$ — $\text{LiMnO}_2$ — $\text{LiCoO}_2$ — $\text{LiFeO}_2$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы получены методом сжигания геля [13], основываясь на том, что успешный синтез  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe})\text{O}_2$  был проведен с использованием гелей [6–12]. Выбор восстановителя оказался немаловажной проблемой. Для серии  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33})_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) применялся крахмал, так как при использовании лимонной кислоты и глицина образовывались многофазные смеси. В случае  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.60}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.20})_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) выбрана сахароза, для которой отработана методика получения твердого раствора состава  $\text{LiNi}_{0.60}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ .

Для приготовления реакционных смесей использовали нитраты соответствующих металлов, крахмал и сахарозу с содержанием основных веществ >99.9% (х. ч.). Содержание катионов в нитратах определяли гравиметрическим методом. Сначала готовили растворы нитратов металлов для получения 10 г  $\text{LiM}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  с шагом  $x = 0.1$ . Растворы переносили в мерные колбы на 200 мл и доводили дистиллированной водой до метки. Для синтеза 2 г каждого образца соответствующего состава 40 мл раствора переносили в керамическую чашу, добавляли раствор рассчитанного количества восстановителя (крахмал, сахароза) в 10 мл воды и упаривали при 90–120°C до образования геля. Затем повышали температуру до ~150°C, что приводило к интенсивному выделению газообразных продуктов и образованию черных губчатых хлопьев, которые перетирали и отжигали в три этапа: 300 (5 ч), 500 (5 ч) и 800°C (5 ч), а затем охлаждали с печью.

Применение крахмала и сахарозы в качестве оптимальных восстановителей основано на результатах предварительных экспериментов. При выборе учитывались такие физико-химические свойства, как гидрофильность, комплексообразование с катионами металлов и теплопроводная способность. Для прекурсоров системы  $\text{Li}$ — $\text{Ni}$ — $\text{Mn}$ — $\text{Co}$ — $\text{Fe}$ — $\text{O}$  характеристические особенности

крахмала и сахарозы способствовали образованию устойчивых гелей, горение которых происходило в самоподдерживающемся режиме с образованием мелкодисперсных порошков.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ) в интервале углов  $2\theta = 10^\circ$ – $70^\circ$  с шагом сканирования 0.0133°. Обработку результатов проводили с помощью программного пакета DIFFRAC.EVA на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Соотношение  $\text{Ni} : \text{Mn} : \text{Co} : \text{Fe}$  в гомогенном образце  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe})\text{O}_2$  анализировали методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного анализатором Oxford Instruments X-Max, при ускоряющих напряжениях 3–20 кВ.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены данные РФА и результаты расшифровки для образцов  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33})_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ . При номинальном составе  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  (LNMC1, рис. 1) наряду со слоистой фазой образуется примесь шпинели, которая сохраняется в образцах  $\text{LiNi}_{0.30}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.30}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  и  $\text{LiNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_2$  (рис. 1, кривые 1 и 2).

Как показали исследования фазовых равновесий в системе  $\text{Li}$ — $\text{Ni}$ — $\text{Mn}$ — $\text{Co}$ — $\text{O}$  (температура 800°C, давление кислорода 100 кПа), в рамках изоконцентрационных сечений тетраэдра  $\text{Li}$ — $\text{Ni}$ — $\text{Mn}$ — $\text{Co}$  при 10, 20 и 30 мол. %  $\text{Co}$  [2] область гомогенности  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$  смещается при изменении скорости охлаждения образцов с 10 град/с на 10 град/мин в направлении  $\text{Li}$  [2]. Состав  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  не принадлежит сечениям, но для  $\text{Li}_{0.96}\text{Ni}_{0.32}\text{Mn}_{0.32}\text{Co}_{0.40}\text{O}_2$  можно отметить, что наряду со слоистым  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$  образуется шпинель  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})_2\text{O}_4$ , а медленно охлажденный состав  $\text{LiNi}_{0.60}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ , как видно на сечениях тетраэдра  $\text{Li}$ — $\text{Ni}$ — $\text{Mn}$ — $\text{Co}$ , из-за смещения области гомогенности  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$  оказывается граничным [2].

Однофазность, обнаруженная для образца  $\text{LiNi}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.40}\text{O}_2$  (рис. 1, кривая 3), нарушается при увеличении содержания железа до  $\text{LiNi}_{0.17}\text{Mn}_{0.17}\text{Co}_{0.17}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_2$  (рис. 1, кривая 4) и  $\text{LiNi}_{0.13}\text{Mn}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Fe}_{0.60}\text{O}_2$  (рис. 1, кривая 5), о чем свидетельствует появление (~30° и ~36°) и расщепление (~18° и ~44°) пиков. При наличии  $\text{Li}$  номинальное соотношение  $\text{Li} : (\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}) = 1 : 1$  не является препятствием к образованию шпинели, подобной  $\text{Li}_2\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ( $a = 8.34 \text{ \AA}$ ) [14]. Составы  $\text{LiNi}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.10}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_2$  (рис. 1, кривая 6) и  $\text{LiNi}_{0.07}\text{Mn}_{0.07}\text{Co}_{0.07}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_2$  (рис. 1, кривая 7) попадают в область гомогенности шпинели  $\text{Li}_2(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe})_2\text{O}_4$  ( $a = 8.335 \text{ \AA}$ ). В образце

LiNi<sub>0.03</sub>Mn<sub>0.03</sub>Co<sub>0.03</sub>Fe<sub>0.90</sub>O<sub>2</sub> (рис. 1, кривая 8) шпинель сохраняется в виде примеси при кубической модификации LiFeO<sub>2</sub> (рис. 1). Хотя одна из возможных причин образования шпинели при исходном соотношении Li : (Ni,Mn,Co,Fe) = 1 : 1 связана с потерей лития, синтез гомогенного LiFeO<sub>2</sub> это опровергает.

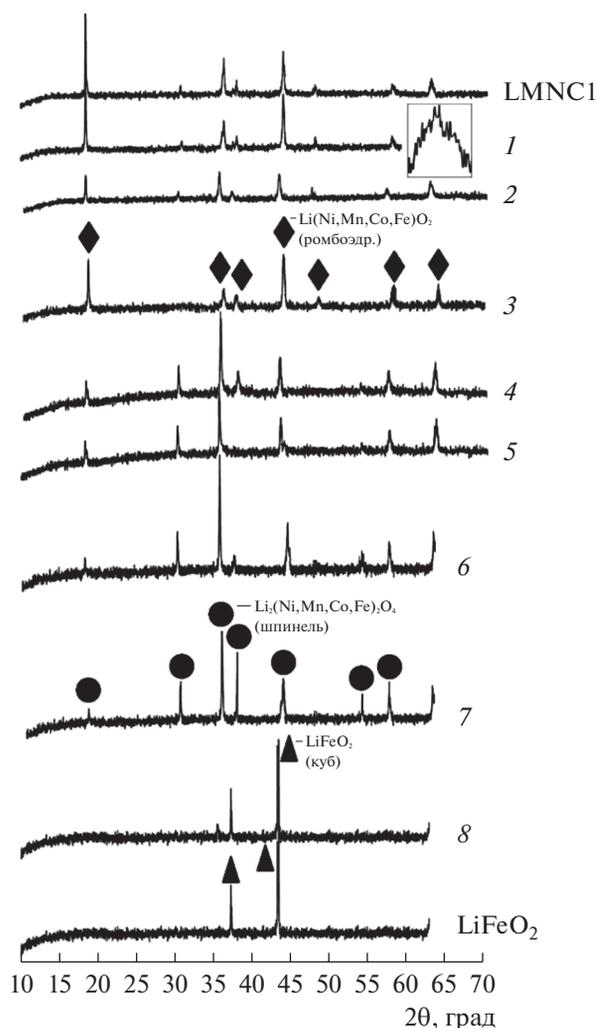
Фазовые составы Li(Ni<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>)<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (рис. 1) и Li(Ni<sub>0.60</sub>Mn<sub>0.20</sub>Co<sub>0.20</sub>)<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (рис. 2) заметно отличаются. В материаловедении ЛИА расщепление пиков (006)/(102) и (108)/(110) при 38° и 65°, а также соотношение интенсивностей I<sub>003</sub>(~18°)/I<sub>104</sub>(~44°) являются индикатором существования ромбоэдрической фазы. Для LiNi<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> и LiNi<sub>0.60</sub>Mn<sub>0.20</sub>Co<sub>0.20</sub>O<sub>2</sub>, полученных методом соосаждения с отжигом (15 ч) при 950 и 900°C, значения I<sub>003</sub>/I<sub>104</sub> составили 1.35 и 1.26 [15], однако в случае синтеза LiNi<sub>0.60</sub>Mn<sub>0.20</sub>Co<sub>0.20</sub>O<sub>2</sub> по золь-гель методике с использованием лимонной кислоты и после отжига (12 ч) при 800°C двойные пики не проявились и значение I<sub>003</sub>/I<sub>104</sub> уменьшилось до 1.16, а расщепление после 900°C сопровождалось снижением I<sub>003</sub>/I<sub>104</sub> до 1.01 [16].

На рис. 2 для LiNi<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> (LNMC2) явное расщепление пиков отсутствует и I<sub>003</sub>/I<sub>104</sub> < 1. Подобную картину наблюдали для слоистых твердых растворов, обогащенных никелем, в системе Li–Mn–Ni–O [17].

В образцах LiNi<sub>0.54</sub>Mn<sub>0.18</sub>Co<sub>0.18</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> и LiNi<sub>0.48</sub>Mn<sub>0.16</sub>Co<sub>0.16</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> (рис. 2, кривые 1 и 2), кроме шпинели, как в случае LiNi<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> и LiNi<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.25</sub>Co<sub>0.25</sub>Fe<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> (рис. 1, кривые 1 и 2), дополнительно выделяются фазы со структурой биксбиита – (Mn,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и α-Li(Fe,Mn)<sub>5</sub>O<sub>8</sub>. Это свидетельствует о том, что при таких соотношениях катионов и таких условиях синтеза оксид железа не встраивается в слоистую структуру Li(Ni,Mn,Co)O<sub>2</sub>, но составу LiNi<sub>0.42</sub>Mn<sub>0.14</sub>Co<sub>0.14</sub>Fe<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> отвечает гомогенный твердый раствор, для которого наблюдается расщепление пиков (108)/(110) (рис. 2, кривая 3). Анализ химического состава образца, проведенный с помощью РСМА, подтвердил его гомогенность исходно заданному соотношению Ni : Mn : Co : Fe.

Подобное растворение Fe наблюдается для LiNi<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub> (рис. 1, кривая 3) и не противоречит тому, что для твердых растворов LiNi<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>2</sub> со слоистой структурой гомогенность сохраняется до y = 0.3 [18].

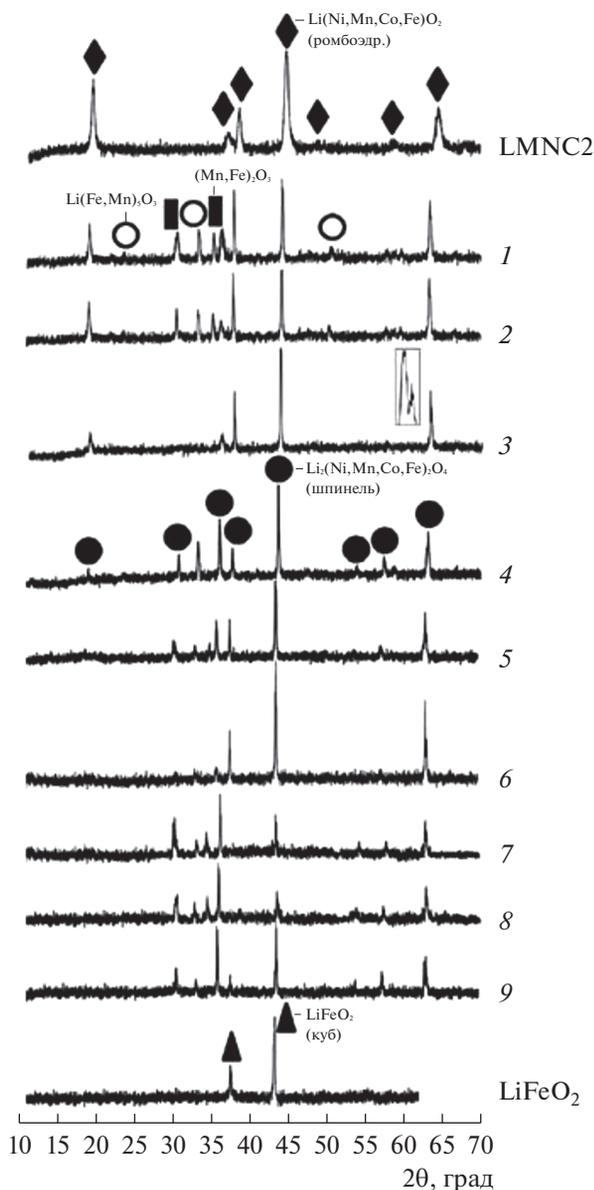
Дальнейшее увеличение доли катионов железа в образцах Li(Ni<sub>0.60</sub>Mn<sub>0.20</sub>Co<sub>0.20</sub>)<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> приводит вначале к появлению (Mn,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и шпинели (LiNi<sub>0.36</sub>Mn<sub>0.12</sub>Co<sub>0.12</sub>Fe<sub>0.40</sub>O<sub>2</sub>, a = 8.329 Å; рис. 2, кривая 4), а затем и α-Li(Fe,Mn)<sub>5</sub>O<sub>8</sub> (LiNi<sub>0.30</sub>Mn<sub>0.10</sub>Co<sub>0.10</sub>Fe<sub>0.50</sub>O<sub>2</sub>; рис. 2, кривая 5). Следующему составу LiNi<sub>0.24</sub>Mn<sub>0.08</sub>Co<sub>0.08</sub>Fe<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub> (рис. 2, кривая 6) соответствует шпинель с приме-



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов номинального состава Li(Ni<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>)<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub>: LNMC1 – LiNi<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub>, 1 – LiNi<sub>0.30</sub>Mn<sub>0.30</sub>Co<sub>0.30</sub>Fe<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub>, 2 – LiNi<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.25</sub>Co<sub>0.25</sub>Fe<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>, 3 – LiNi<sub>0.20</sub>Mn<sub>0.20</sub>Co<sub>0.20</sub>Fe<sub>0.40</sub>O<sub>2</sub>, 4 – LiNi<sub>0.17</sub>Mn<sub>0.17</sub>Co<sub>0.17</sub>Fe<sub>0.50</sub>O<sub>2</sub>, 5 – LiNi<sub>0.13</sub>Mn<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>Fe<sub>0.60</sub>O<sub>2</sub>, 6 – LiNi<sub>0.10</sub>Mn<sub>0.10</sub>Co<sub>0.10</sub>Fe<sub>0.70</sub>O<sub>2</sub>, 7 – LiNi<sub>0.07</sub>Mn<sub>0.07</sub>Co<sub>0.07</sub>Fe<sub>0.80</sub>O<sub>2</sub>, 8 – LiNi<sub>0.03</sub>Mn<sub>0.03</sub>Co<sub>0.03</sub>Fe<sub>0.90</sub>O<sub>2</sub>.

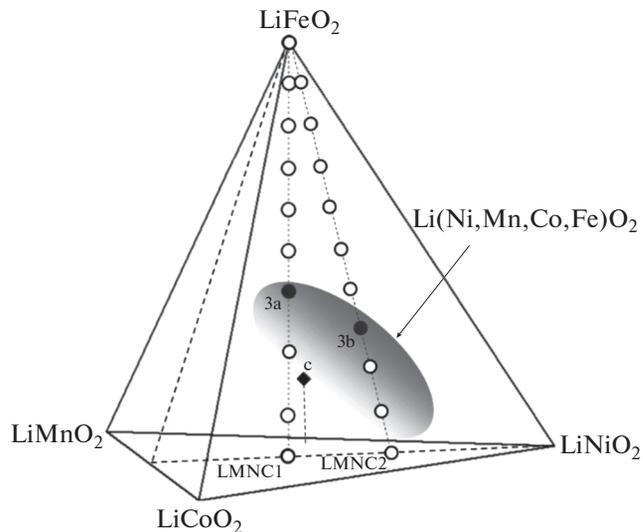
сью (Mn,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а далее (LiNi<sub>0.18</sub>Mn<sub>0.06</sub>Co<sub>0.06</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>2</sub>, рис. 2, кривая 7) опять образуется α-Li(Fe,Mn)<sub>5</sub>O<sub>8</sub>. В образцах LiNi<sub>0.12</sub>Mn<sub>0.04</sub>Co<sub>0.04</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> и LiNi<sub>0.06</sub>Mn<sub>0.02</sub>Co<sub>0.02</sub>Fe<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub>, кроме шпинели, (Mn,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и α-Li(Fe,Mn)<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, проявляется кубический феррит лития LiFeO<sub>2</sub> (рис. 2, кривые 8 и 9).

Тетраэдр составов псевдочетырехкомпонентной системы LiNiO<sub>2</sub>–LiMnO<sub>2</sub>–LiCoO<sub>2</sub>–LiFeO<sub>2</sub> (рис. 3) не позволяет представить многофазные равновесия с участием шпинели Li(Ni,Mn,Co,Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, галита Li(Ni,Mn,Co,Fe)O, биксбиита (Mn,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов номинального состава  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.60}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.20})_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ :  
 LMNC2 –  $\text{LiNi}_{0.60}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ ,  
 1 –  $\text{LiNi}_{0.54}\text{Mn}_{0.18}\text{Co}_{0.18}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ,  
 2 –  $\text{LiNi}_{0.48}\text{Mn}_{0.16}\text{Co}_{0.16}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_2$ ,  
 3 –  $\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{0.14}\text{Co}_{0.14}\text{Fe}_{0.30}\text{O}_2$ ,  
 4 –  $\text{LiNi}_{0.36}\text{Mn}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{Fe}_{0.40}\text{O}_2$ ,  
 5 –  $\text{LiNi}_{0.30}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.10}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_2$ ,  
 6 –  $\text{LiNi}_{0.24}\text{Mn}_{0.08}\text{Co}_{0.08}\text{Fe}_{0.60}\text{O}_2$ ,  
 7 –  $\text{LiNi}_{0.18}\text{Mn}_{0.06}\text{Co}_{0.06}\text{Fe}_{0.70}\text{O}_2$ ,  
 8 –  $\text{LiNi}_{0.12}\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.04}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_2$ ,  
 9 –  $\text{LiNi}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}\text{Co}_{0.02}\text{Fe}_{0.90}\text{O}_2$ .

и  $\alpha\text{-Li}(\text{Fe},\text{Mn})_5\text{O}_8$ . Однако с помощью тетраэдра можно оценить положение концентрационного полиэдра  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co},\text{Fe})\text{O}_2$ , который смещен к  $\text{LiNiO}_2$ , согласно исследованиям в тройной системе  $\text{LiNiO}_2\text{--LiMnO}_2\text{--LiCoO}_2$  [19–21]. Ноды (рис. 3), соединяющие  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  и



**Рис. 3.** Поверхность гомогенности твердого раствора  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co},\text{Fe})\text{O}_2$  в тетраэдре  $\text{LiNiO}_2\text{--LiMnO}_2\text{--LiCoO}_2\text{--LiFeO}_2$ . Отмечены точки:  
 3a –  $\text{LiNi}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.40}\text{O}_2$ ,  
 3b –  $\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{0.14}\text{Co}_{0.14}\text{Fe}_{0.30}\text{O}_2$ ,  
 c –  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.17}\text{Fe}_{0.17}\text{O}_2$  [6].

$\text{LiNi}_{0.60}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$  (точки LMNC1 и LMNC2 на основании тетраэдра) с  $\text{LiFeO}_2$  (вершина тетраэдра), касаются объема гомогенности  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co},\text{Fe})\text{O}_2$  вблизи составов  $\text{LiNi}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.40}\text{O}_2$  и  $\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{0.14}\text{Co}_{0.14}\text{Fe}_{0.30}\text{O}_2$  (точки 3a и 3b). Однофазный  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.17}\text{Fe}_{0.17}\text{O}_2$ , синтезированный в [6], оказывается внутри объема гомогенности (рис. 3). Параметры элементарной гексагональной ячейки для исходных образцов  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  и  $\text{LiNi}_{0.60}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$  составляют:  $a = 2.892$ ,  $c = 14.302$  Å и  $a = 2.896$ ,  $c = 14.245$  Å, а для беспримесных образцов  $\text{LiNi}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.40}\text{O}_2$  и  $\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{0.14}\text{Co}_{0.14}\text{Fe}_{0.30}\text{O}_2$   $a = 2.88$ ,  $c = 14.34$  Å и  $a = 2.938$ ,  $c = 14.376$  Å. Для  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.17}\text{Fe}_{0.17}\text{O}_2$  [6] получены величины:  $a = 2.8854$ ,  $c = 14.3690$  Å (синтез при 750°C) и  $a = 2.864$ ,  $c = 14.247$  Å (900°C).

Предельное содержание Fe в твердом растворе  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co},\text{Fe})\text{O}_2$  изменяется в зависимости от соотношения Li : Ni : Mn : Co, температуры и парциального давления кислорода. Систематические исследования системы Li–Ni–Mn–Co–Fe–O проводятся в рамках изоконцентрат, изобар, изотерм и их комбинаций, но даже при таких ограничениях стабильность или метастабильность фазовых состояний экспериментально изучаемых материалов определяется методикой синтеза.

В нашем случае при использовании метода сжигания геля и последующего отжига до температуры 800°C на воздухе получены однофазные образцы составов  $\text{LiNi}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$  и  $\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{0.14}\text{Co}_{0.14}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$ . Хотя сжигание геля не

является оптимальным методом синтеза твердых растворов Li(Ni,Mn,Co,Fe)O<sub>2</sub> [22], из-за неустойчивой воспроизводимости фазового состава образцов это обстоятельство не опровергает возможности введения 15–20% Fe в слоистую структуру Li(Ni,Mn,Co,Fe)O<sub>2</sub>.

Допирование Li(Ni,Mn,Co)O<sub>2</sub> алюминием [23], титаном [24] или цирконием [25] в пределах 1.5–4% от общего числа катионов не решает проблему принципиального улучшения материалов ЛИА. В то же время обнаруженная растворимость 15–20% железа в кристаллитах Li(Ni,Mn,Co,Fe)O<sub>2</sub> позволяет рассчитывать на создание более дешевых и безопасных материалов, а также на введение больших количеств других элементов в Li(Ni,Mn,Co)O<sub>2</sub> с целью последующего установления их влияния на электрохимические характеристики ЛИА.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом сжигания геля на основе крахмала и сахара впервые получены гомогенные кристаллиты LiNi<sub>0,20</sub>Mn<sub>0,20</sub>Co<sub>0,20</sub>Fe<sub>0,40</sub>O<sub>2</sub> и LiNi<sub>0,42</sub>Mn<sub>0,14</sub>Co<sub>0,14</sub>Fe<sub>0,3</sub>O<sub>2</sub> со структурой α-NaFeO<sub>2</sub>.

Методом рентгенофазового анализа исследованы образцы брутто-составов Li(Ni<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,33</sub>Co<sub>0,33</sub>)<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> и Li(Ni<sub>0,60</sub>Mn<sub>0,20</sub>Co<sub>0,20</sub>)<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 1) и определено положение метастабильной области твердого раствора Li(Ni,Mn,Co,Fe)O<sub>2</sub> в рамках изобарно-изотермической диаграммы квазиотвержденной системы LiNiO<sub>2</sub>–LiMnO<sub>2</sub>–LiCoO<sub>2</sub>–LiFeO<sub>2</sub>.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Xie Y., Jin Y., Xiang L. // Crystals. 2017. V. 7. № 7. 221. P. 1. <https://doi.org/10.3390/cryst7070221>
- Brown C.R., McCalla E., Watson C. et al. // ASC Comb. Sci. 2015. V. 17. P. 381. <https://doi.org/10.1021/acscombsci.5b00048>
- Нипан Г.Д., Клындыук А.И. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 2. С. 154. [Nipan G.D., Klyndyuk A.I. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 2. P. 135. <https://doi.org/10.1134/S0020168519020080> <https://doi.org/10.1134/S0002337X19020088>
- Hirayama M., Tomita H., Kubota K. et al. // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. № 1. P. 79. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.09.024>
- Ohzuku T., Makimura Y. // Chem. Lett. 2001. V. 30. № 7. P. 642. <https://doi.org/10.1246/cl.2001.642>
- Meng Y.S., Wu Y.W., Hwang B.J. et al. // J. Electrochem. Soc. 2004. V. 151. № 8. P. A1134. <https://doi.org/10.1149/1.1765032>
- Idemoto Y., Matsui T. // Electrochemistry (Japan). 2007. V. 75. № 10. P. 791.
- Wilcox J., Patoux S., Doeff M. // J. Electrochem. Soc. 2009. V. 156. № 3. P. A192. <https://doi.org/10.1149/1.3056109>
- Mohd Hilmi J., Nor Sabirin Mohamed, Yahya R. // Adv. Mater. Res. 2012. V. 501. P. 56. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.501.56>
- Son J.-T., Cairns E. // Korean J. Chem. Eng. 2007. V. 24. № 5. P. 888. <https://doi.org/10.1007/s11814-007-0060-4>
- El Mofid W. // Dissertation. Synthesis and characterization of novel cathode material with improved specific capacity and safety for lithium ion batteries. Technischen Universität Ilmenau. 2016. 121 p. urn:nbn:de:gbv:ilm1-2016000524
- Wilcox J.D., Rodrigues E.E., Doeff M.M. // J. Electrochem. Soc. 2009. V. 156. № 12. P. A1011. <https://doi.org/10.1149/1.3237100>
- Смирнова М.Е., Копьева М.А., Береснев Э.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 10. С. 1257. [Smirnova M.N., Kop'eva M.A., Beresnev E.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 10. P. 1257. <https://doi.org/10.1134/S0036023618100182> <https://doi.org/10.1134/S0044457X18100185>
- Ding K., Zhao J., Zhou J. et al. // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 177. P. 31. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.03.030>
- Noh H.-J., Youn S., Youn C.S. et al. // J. Power Sources. 2013. V. 233. P. 121. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.063>
- Lee S.-W., Kim H., Kim M.-S. et al. // J. Power Sources. 2016. V. 315. P. 261. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.020>
- McCalla E., Rowe A.W., Shunmugasundaram R. et al. // Chem. Mater. 2013. V. 25. P. 989. <https://doi.org/10.1021/cm304002b>
- Prado G., Suard E., Fournes L. et al. // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. P. 2553. <https://doi.org/10.1039/B002975K>
- Kan W.H., Huq A., Mathiram A. // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 6. P. 1832. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04994>
- Wei Y., Zheng J., Cui S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 26. P. 8364. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04040>
- Zheng J., Liu T., Hu Z. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 40. P. 13326. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b07771>
- Xu L., Zhou F., Liu B. et al. // Int. J. Electrochem. 2018. V. 2018. P. 1. <https://doi.org/10.1155/2018/6930386>
- Yi T.-F., Han X., Yang S.-Y. et al. // Sci. China Mater. 2016. V. 59. № 8. P. 618. <https://doi.org/10.1007/s40843-016-5097-7>
- Kam K.C., Doeff M.M. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 9991. <https://doi.org/10.1039/c0jm04193a>
- Lu Y., Pang M., Shi S. et al. // Sci. Reports. 2018. V. 8. № 1. P. 2981. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21345-6>