

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

УДК 544.015.3

**ТВЕРДЫЙ РАСТВОР СО СТРУКТУРОЙ α -NaFeO₂
В СИСТЕМЕ Li_{1+y}CoO₂–Li_{1+y}MnO₂–Li_{1+y}NiO₂–Li_{1+y}FeO₂**

© 2020 г. Г. Д. Нипан^а, М. Н. Смирнова^а*, Д. Ю. Корнилов^б, М. А. Копьева^а,
Г. Е. Никифорова^а, Н. П. Симоненко^а, С. П. Губин^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бООО “АкКо Лаб”, ул. Гуляровского, 65/1, Москва, 129110 Россия

*e-mail: smirnova_macha1989@mail.ru

Поступила в редакцию 21.10.2019 г.

После доработки 21.11.2019 г.

Принята к публикации 27.11.2019 г.

Методом рентгенофазового анализа (РФА) исследованы образцы номинальных составов Li_{1.1}Mn_{1-x}(Ni_{0.33}Co_{0.33}Fe_{0.33})_xO₂ (0 ≤ x ≤ 1), синтезированные методом сжигания геля с крахмалом. Получен гомогенный образец состава Li_{1.1}Ni_{0.27}Mn_{0.20}Co_{0.27}Fe_{0.27}O₂ со структурой α -NaFeO₂. По данным РФА оценена протяженность твердого раствора со структурой α -NaFeO₂ вдоль концентрационных медиан изобарно-изотермического тетраэдра Li_{1+y}NiO₂–Li_{1+y}MnO₂–Li_{1+y}CoO₂–Li_{1+y}FeO₂. Выявлена непрерывность твердого раствора Li(Ni,Mn,Co,Fe)O₂ для коноды Li_{1+y}CoO₂–Li_{1+y}Ni_{0.33}Mn_{0.33}Fe_{0.33}O₂, ограниченность для коноды Li_{1+y}NiO₂–Li_{1+y}Mn_{0.33}Co_{0.33}Fe_{0.33}O₂ и узкий интервал гомогенности для коноды Li_{1+y}MnO₂–Li_{1+y}Ni_{0.33}Co_{0.33}Fe_{0.33}O₂. Проанализировано изменение параметров элементарной ячейки Li(Ni,Mn,Co,Fe)O₂ в зависимости от катионного состава. Образцы Li_{1.1}Ni_{0.10}Mn_{0.10}Co_{0.70}Fe_{0.10}O₂, Li_{1.1}Ni_{0.70}Mn_{0.10}Co_{0.10}Fe_{0.10}O₂ и Li_{1.1}Ni_{0.60}Mn_{0.13}Co_{0.13}Fe_{0.13}O₂ протестированы в качестве катодов литий-ионного аккумулятора.

Ключевые слова: твердые растворы, материалы ЛИА

DOI: 10.31857/S0044457X20040133

ВВЕДЕНИЕ

Снижение содержания кобальта в слоистой структуре LiCoO₂ (*R $\bar{3}m$*), послужившей основой при создании катодных материалов литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) [1], привело к получению твердого раствора Li(Ni_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33})O₂ [2], а затем целого спектра составов, в которых доля Co не превышает 10% от общего числа катионов [3]. В качестве основного заместителя используется более дешевый и менее токсичный никель [4], однако Ni²⁺ из-за близости ионных радиусов способен замещать Li⁺ и разупорядочивать структуру α -NaFeO₂, ухудшая электрохимические характеристики ЛИА. Для компенсации эффекта разупорядочения вводится литий сверх стехиометрии, что при номинальном составе Li_{1+x}(Ni,Mn,Co)_{1-x}O₂, начиная с x = 0.2, приводит к образованию второй фазы Li₂MnO₃ (*C2/m*), не участвующей в электрохимическом процессе [5]. Избыточный литий не способствует снижению стоимости и пожароопасности ЛИА, между тем как замещение на Fe любого элемента из триады Ni, Mn, Co при сохранении гомогенности твердого раствора Li(Ni,Mn,Co,Fe)O₂ позволит

сделать ЛИА более дешевыми и экологически безопасными.

В образцах Li(Ni,Mn,Co,Fe)O₂, синтезированных в ряде работ, доля железа не превышает 10%. Исходя из классического состава LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂ [2], кобальт частично замещен до LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.17}Fe_{0.17}O₂ [6], LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.22}Fe_{0.11}O₂ [7], LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.23}Fe_{0.1}O₂ [8] и LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.25}Fe_{0.08}O₂ [9], а также никель и марганец до LiNi_{0.3}Mn_{0.3}Co_{0.3}Fe_{0.1}O₂ [8, 10, 11]. Кроме того, проведено допирование железом с получением составов LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.15}Fe_{0.05}O₂ [12] и LiNi_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.15}Fe_{0.05}O₂ [13].

Введение Fe приводит к образованию концентрационного объема Li(Ni,Mn,Co,Fe)O₂ в тетраэдре составов Li_{1+y}NiO₂–Li_{1+y}MnO₂–Li_{1+y}CoO₂–Li_{1+y}FeO₂ при постоянном давлении и температуре с новыми границами гомогенности по катионам относительно Li(Ni,Mn,Co)O₂. Ранее в изобарно-изотермическом тетраэдре Li_{1+y}NiO₂–Li_{1+y}MnO–Li_{1+y}CoO₂–Li_{1+y}FeO₂ нами определены фазовые состояния для образцов составов Li_{1.05}Fe_{1-x}(Ni,Mn,Co)_xO₂, Li_{1.1}Co_{1-x}(Ni,Mn,Fe)_xO₂ и

$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{1-x}(\text{Mn},\text{Co},\text{Fe})_x\text{O}_2$ с шагом $x = 0.1$ вдоль медиан $\text{Li}_{1+y}\text{FeO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ [14], $\text{Li}_{1+y}\text{CoO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_2$ [15], $\text{Li}_{1+y}\text{NiO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_2$ [15] и ноды $\text{Li}_{1+y}\text{FeO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{Ni}_{0.60}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ [14]. Установлена возможность получения однофазных образцов со структурой α -NaFeO₂ при содержании Fe 15–20% от общего числа катионов [14, 15].

В настоящей работе исследован фазовый состав вдоль концентрационной медианы $\text{Li}_{1+y}\text{MnO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_2$ и установлены границы объема гомогенности стабильного $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co},\text{Fe})\text{O}_2$ в изобарно-изотермическом тетраэдре $\text{Li}_{1+y}\text{NiO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{MnO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{CoO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{FeO}_2$. Протестированы отдельные образцы граничных составов твердого раствора в качестве катодов литий-ионных аккумуляторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Потери лития в процессе синтеза могут составлять 5–7% [16], поэтому в исходную реакционную смесь добавляли 10%-ный избыток лития. Образцы $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1-x}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Fe}_{0.33})_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) синтезировали методом сжигания геля на основе крахмала [14, 15], который выступал в качестве восстановителя, способствовал процессу гелеобразования за счет термической клейстеризации и обеспечивал горение геля в самоподдерживающемся режиме с образованием мелкодисперсных порошков.

Для приготовления исходных смесей использовали нитраты соответствующих металлов и крахмал с содержанием основных веществ >99.9% (х. ч.). Концентрацию металлов в нитратах определяли гравиметрическим методом. Растворы нитратов в расчете на 10 г конечного продукта $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1-x}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Fe}_{0.33})_x\text{O}_2$ с шагом $x = 0.1$ 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 крахмала в 10 мл воды и упаривали при 90–120°C до образования геля. Дальнейшее повышение температуры до ~150°C приводило к интенсивному выделению газообразных продуктов и образованию черных губчатых хлопьев. Этот промежуточный порошкообразный продукт перетгировали и поэтапно отжигали при температурах 300°C (5 ч), 500°C (5 ч) и 800°C (5 ч), а затем охлаждали в режиме выключенной печи.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}70^\circ$ с шагом сканирования 0.0133° . Обработку результатов проводили с помощью программного паке-

та DIFFRAC.EVA с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) структуры образцов $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co},\text{Fe})\text{O}_2$ и соотношения Ni : Mn : Co : Fe (с помощью энергодисперсионной приставки) осуществляли с использованием микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного анализатором Oxford Instruments X-Max, при ускоряющих напряжениях 3–20 кВ.

Электрохимические испытания $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co},\text{Fe})\text{O}_2$ проводили на автоматизированном зарядно-разрядном измерительно-вычислительном комплексе компании “АК БУСТЕР” (Россия) по двухэлектродной схеме в сборно-разборных тefлоновых ячейках, где в качестве анода и электрода сравнения применялся металлический литий марки ЛЭ-1 (ГОСТ 8774-75). Катоды для электрохимических испытаний готовили следующим образом: гомогенизированную смесь (порошок $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co},\text{Fe})\text{O}_2$ 90%, ацетиленовая сажа (Timcall) 5%, поливинилиденфторид (PVDF), растворенный в N-метилпиролидоне, 5%) наносили на алюминиевый токосъем размером 15×27.5 мм и сушили при температуре 80°C в течение 1 ч, затем осуществляли вакуумную термообработку при 120°C в течение 12 ч. Сборка тестовых электрохимических ячеек происходила в среде высокоочищенного аргона с использованием перчаточного бокса PureLab HE Glovebox (США), в работе применялся электролит марки SelectiLyte LP71 (США) и сепаратор Dreamweaver Silver AR™40 (США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В серии $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1-x}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Fe}_{0.33})_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) только состав $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.27}\text{Fe}_{0.27}\text{O}_2$ (рис. 1, кривая 9) принадлежит области гомогенного твердого раствора $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co},\text{Fe})\text{O}_2$. Начиная с $\text{Li}_{1.1}\text{MnO}_2$ сосуществуют шпинель $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co},\text{Fe})_2\text{O}_4$ и фаза с моноклинной структурой на основе Li_2MnO_3 (рис. 1, кривые 1–3). В интервале составов $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{0.70}\text{Co}_{0.10}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2\text{--Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.50}\text{Co}_{0.17}\text{Fe}_{0.17}\text{O}_2$ проявляется фаза со структурой α -NaFeO₂ (рис. 1, кривые 4–6). В образцах $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.23}\text{Fe}_{0.23}\text{O}_2$ вместо ромбоэдрической фазы обнаруживается шпинель $(\text{Mn},\text{Fe})_3\text{O}_4$ (рис. 1, кривые 7–8), которая в образце $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.27}\text{Fe}_{0.27}\text{O}_2$ исчезает вместе с Li_2MnO_3 , уступая место ромбоэдрической фазе (рис. 1, кривая 9). После прохождения области гомогенности для $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.30}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.30}\text{Fe}_{0.30}\text{O}_2$ образуется четырехфазная смесь с участием шпинели $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co},\text{Fe})_2\text{O}_4$, биксбиита $(\text{Mn},\text{Fe})_2\text{O}_3$ и кубической фазы на основе LiFeO_2 (рис. 1, кривая 10). В отсутствие Mn образец $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_2$

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки твердого раствора $\text{Li}_{1+y}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe})\text{O}_2$

Номинальный состав	a , Å	c , Å	c/a	V , Å ³	I_{003}/I_{104}	$(I_{006} + I_{102})/I_{101}$
$\text{Li}_{1.1}\text{CoO}_2$	2.8162	14.0540	4.9904	92.528	2.06	0.31
$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.03}\text{Mn}_{0.03}\text{Co}_{0.90}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$	2.8199	14.1189	5.0069	97.230	1.85	0.55
$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.07}\text{Mn}_{0.07}\text{Co}_{0.80}\text{Fe}_{0.07}\text{O}_2$	2.8210	14.0917	4.9953	97.118	2.09	0.51
$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.70}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$	2.8397	14.1804	4.9936	99.029	1.88	0.54
$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.70}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2^*$	2.8453	14.2370	5.0037	99.821	2.58	—
$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.13}\text{Co}_{0.60}\text{Fe}_{0.13}\text{O}_2$	2.8521	14.2309	4.9896	100.252	2.24	0.72
$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.17}\text{Co}_{0.50}\text{Fe}_{0.17}\text{O}_2$	2.8606	14.2726	4.9894	101.146	1.94	0.77
$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.40}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_2$	2.8751	14.3019	4.9744	102.384	2.17	0.66
$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.23}\text{Co}_{0.30}\text{Fe}_{0.23}\text{O}_2$	2.8861	14.3377	4.9678	103.427	2.29	0.50
$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.27}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.27}\text{O}_2$	2.8934	14.3559	4.9616	104.083	2.44	0.52
$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.30}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.10}\text{Fe}_{0.30}\text{O}_2$	2.9012	14.3601	4.9497	104.675	0.96	—
$\text{Li}_{1.1}\text{NiO}_2$	2.8980	14.2367	4.9126	103.547	0.66	—
$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.10}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$	2.8935	14.2321	4.9186	103.192	0.49	—
$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.10}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2^*$	2.9030	14.2684	4.9151	104.14	0.99	—
$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.60}\text{Mn}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{O}_2$	2.8902	14.2348	4.2332	102.976	0.59	—
$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.60}\text{Mn}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{O}_2^*$	2.9033	14.3125	4.9297	104.482	1.17	—
$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.17}\text{Co}_{0.17}\text{Fe}_{0.17}\text{O}_2$	2.8873	14.2731	4.9434	103.046	0.88	—
$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.40}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_2$	2.8884	14.2945	4.9489	103.280	1.03	—
$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.30}\text{Mn}_{0.23}\text{Co}_{0.23}\text{Fe}_{0.23}\text{O}_2$	2.8956	14.3389	4.9520	104.118	1.19	—
$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.27}\text{Fe}_{0.27}\text{O}_2$	2.8976	14.3501	4.9525	104.340	1.88	—

* Образец после электрохимических испытаний.

представляет собой смесь ромбоэдрической и кубической фаз (рис. 1, кривая *II*).

В табл. 1 приведены результаты расшифровки дифрактограмм для гомогенных образцов серий $\text{Li}_{1.1}\text{Co}_{1-x}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_{0.33})_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.9$), $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{1-x}(\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Fe}_{0.33})_x\text{O}_2$ ($0.3 \leq x \leq 0.7$) и $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.27}\text{Fe}_{0.27}\text{O}_2$. Дублеты пиков (006)/(102) и (108)/(110) подтверждают наличие слоистой структуры $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (рис. 1) [17]. Параметры гексагональной ячейки с уменьшением содержания Со увеличиваются от $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.03}\text{Mn}_{0.03}\text{Co}_{0.90}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$ ($a = 2.8199$, $c = 14.1189$ Å) до $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.30}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.10}\text{Fe}_{0.30}\text{O}_2$ ($a = 2.9012$, $c = 14.3601$ Å). Характеристическое отношение между интенсивностями I_{003}/I_{104} (табл. 1) достигает величины 2.44 для $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.27}\text{Fe}_{0.27}\text{O}_2$, указывая на катионное упорядочение в литиевом слое [18], но для $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.30}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.10}\text{Fe}_{0.30}\text{O}_2$ резко падает до 0.96. Параметр $R = (I_{006} + I_{102})/I_{101}$, не превышающий 0.50, свидетельствует о наиболее выраженной гексагональной структуре для $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.23}\text{Co}_{0.30}\text{Fe}_{0.23}\text{O}_2$ в Со-ряду [19].

Для образцов $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{1-x}(\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Fe}_{0.33})_x\text{O}_2$ ($0.3 \leq x \leq 0.7$) явное расщепление пиков (006)/(102) и (108)/(110) отсутствует. Подобная картина наблюдается в системе Li–Mn–Ni–O [20].

Влияние Со в серии $\text{Li}_{1.1}\text{Co}_{1-x}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_{0.33})_x\text{O}_2$ и Ni в серии $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{1-x}(\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Fe}_{0.33})_x\text{O}_2$ на структуру $R\bar{3}m$, как видно из табл. 1, заметно отличается. При снижении содержания Со соотношение c/a монотонно уменьшается от 5.0069 до 4.9497, что свидетельствует об искажении гексагональной ячейки [21], а отношение I_{003}/I_{104} , характеризующее упорядочение в литиевом слое, возрастает до 2.44 для $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.27}\text{Fe}_{0.27}\text{O}_2$ и резко падает до 0.96 для $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.30}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.10}\text{Fe}_{0.30}\text{O}_2$. При снижении содержания Ni соотношение c/a , в свою очередь, увеличивается от 4.9186 до 4.9520, что указывает на снятие искажения в гексагональной структуре, однако отношение I_{003}/I_{104} едва достигает критической величины 1.2 для $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.30}\text{Mn}_{0.23}\text{Co}_{0.23}\text{Fe}_{0.23}\text{O}_2$.

Для $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.27}\text{Fe}_{0.27}\text{O}_2$ параметры $a = 2.8976$, $c = 14.3501$ Å и $I_{003}/I_{104} = 1.88$ (табл. 1).

Согласно РСМА, содержание никеля, марганца, кобальта и железа в синтезированных образцах $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe})\text{O}_2$ отклоняется от заданного значения не более чем на 1 ат. %. На рис. 2 представлена микроструктура $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.30}\text{Mn}_{0.23}\text{Co}_{0.23}\text{Fe}_{0.23}\text{O}_2$, которая характеризуется однородными частицами с размером не более 100 нм.

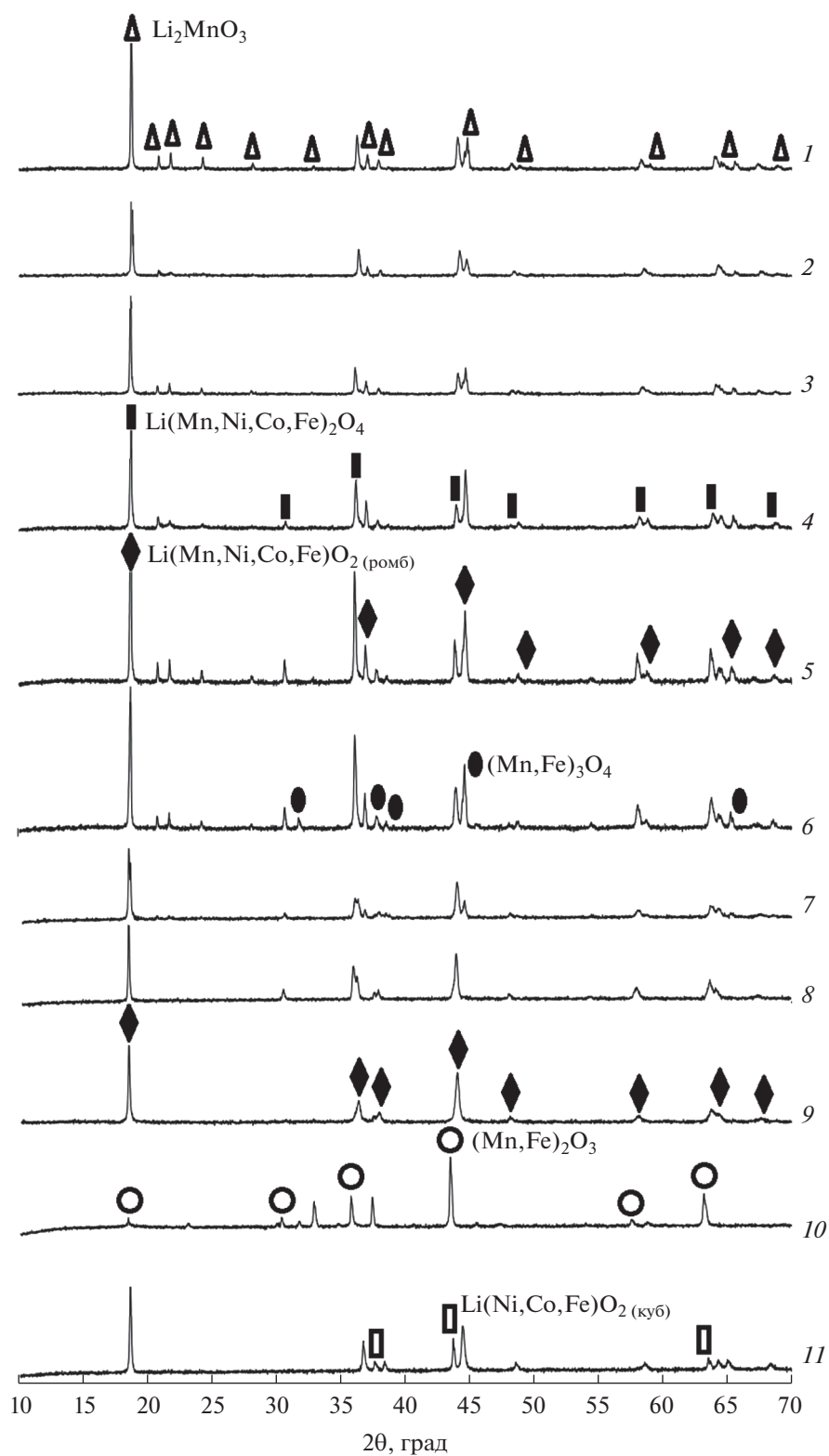


Рис. 1. Дифрактограммы образцов состава $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1-x}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Fe}_{0.33})_x\text{O}_2$:

1 – $\text{Li}_{1.1}\text{MnO}_2$, 2 – $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.03}\text{Mn}_{0.90}\text{Co}_{0.03}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$, 3 – $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.07}\text{Mn}_{0.80}\text{Co}_{0.07}\text{Fe}_{0.07}\text{O}_2$,
 4 – $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{0.70}\text{Co}_{0.10}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$, 5 – $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.60}\text{Co}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{O}_2$, 6 – $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.50}\text{Co}_{0.17}\text{Fe}_{0.17}\text{O}_2$,
 7 – $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_2$, 8 – $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.23}\text{Fe}_{0.23}\text{O}_2$, 9 – $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.27}\text{Fe}_{0.27}\text{O}_2$,
 10 – $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.30}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.30}\text{Fe}_{0.30}\text{O}_2$, 11 – $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_2$.

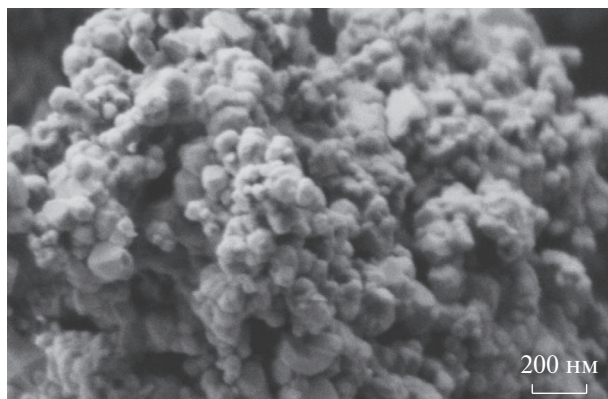


Рис. 2. СЭМ-микрофотография образца $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.30}\text{Mn}_{0.23}\text{Co}_{0.23}\text{Fe}_{0.23}\text{O}_2$ после отжига при 800°C .

Тетраэдр составов псевдочетырехкомпонентной системы $\text{Li}_{1+y}\text{NiO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{MnO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{CoO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{FeO}_2$ не позволяет представить многофазные равновесия с участием шпинели $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co},\text{Fe})_2\text{O}_4$, галита $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co},\text{Fe})\text{O}$, биксбиита $(\text{Mn},\text{Fe})_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Li}(\text{Fe},\text{Mn})_5\text{O}_8$. В отсутствие расплава в качестве квазибинарной системы можно рассматривать медиану $\text{Li}_{1+y}\text{CoO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_2$, но не медианы

$\text{Li}_{1+y}\text{NiO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1+y}\text{MnO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_2$. Однако с помощью тетраэдра можно оценить положение полиэдра гомогенности $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co},\text{Fe})\text{O}_2$ в концентрационном пространстве системы $\text{Li}_{1+y}\text{NiO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{MnO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{CoO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{FeO}_2$. На рис. 3 в изобарно-изотермическом тетраэдре $\text{Li}_{1+y}\text{NiO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{MnO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{CoO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{FeO}_2$ ($t = 800^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 21$ кПа) исследованные однофазные составы $\text{Li}_{1.1}\text{Co}_{1-x}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_{0.33})_x\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{1-x}(\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Fe}_{0.33})_x\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1-x}(\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Fe}_{0.33})_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) показаны черными кружками. Для удобства восприятия составы твердого раствора приведены на медианах $\text{Li}_{1+y}\text{CoO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+y}\text{NiO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1+y}\text{MnO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_2$. Фазовый объем $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co},\text{Fe})\text{O}_2$ включает в себя составы $\text{Li}_{1+y}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+y}\text{Ni}_{0.60}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+y}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.40}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+y}\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.14}\text{Co}_{0.14}\text{Fe}_{0.30}\text{O}_2$ (рис. 3, точки 1–4) [14], $\text{Li}_{1+y}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.17}\text{Fe}_{0.17}\text{O}_2$ (рис. 3, точка 5) [6] и находится по одну сторону от плоскости $\text{Li}_{1+y}\text{CoO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2\text{--Li}_{1+y}\text{FeO}_2$.

Содержание Fe в твердом растворе $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co},\text{Fe})\text{O}_2$ изменяется вместе с гомогенным фазовым объемом в зависимости от соотно-

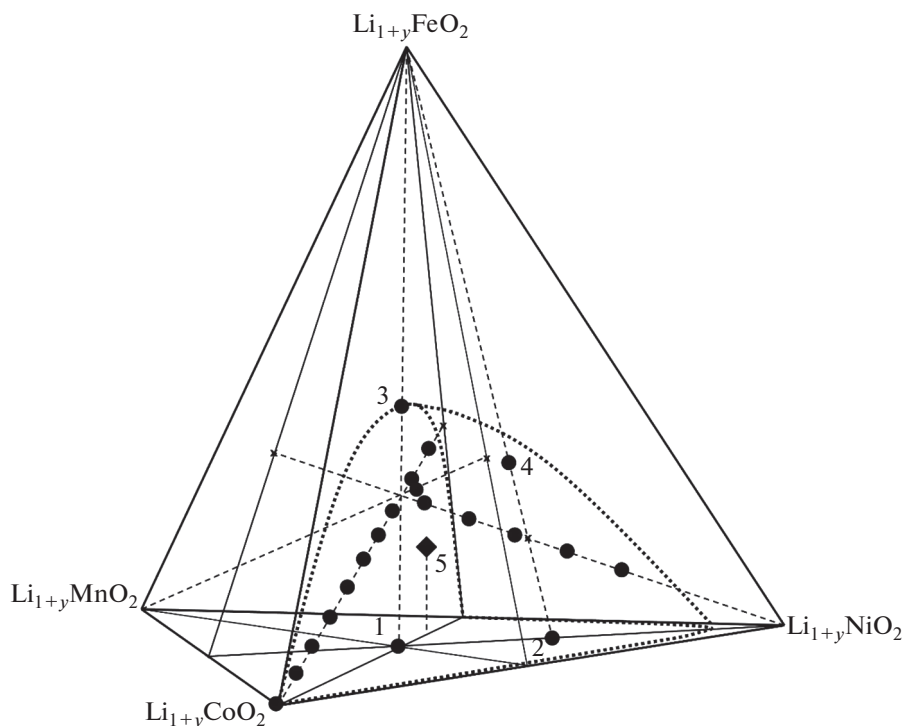


Рис. 3. Составы твердого раствора $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co},\text{Fe})\text{O}_2$ в тетраэдре $\text{Li}_{1+y}\text{NiO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{MnO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{CoO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{FeO}_2$. Отмечены точки: 1 – $\text{Li}_{1+y}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$, 2 – $\text{Li}_{1+y}\text{Ni}_{0.60}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$, 3 – $\text{Li}_{1+y}\text{Ni}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.40}\text{O}_2$ [14], 4 – $\text{Li}_{1+y}\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.14}\text{Co}_{0.14}\text{Fe}_{0.30}\text{O}_2$ [14] и 5 – $\text{Li}_{1+y}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.17}\text{Fe}_{0.17}\text{O}_2$ [6].

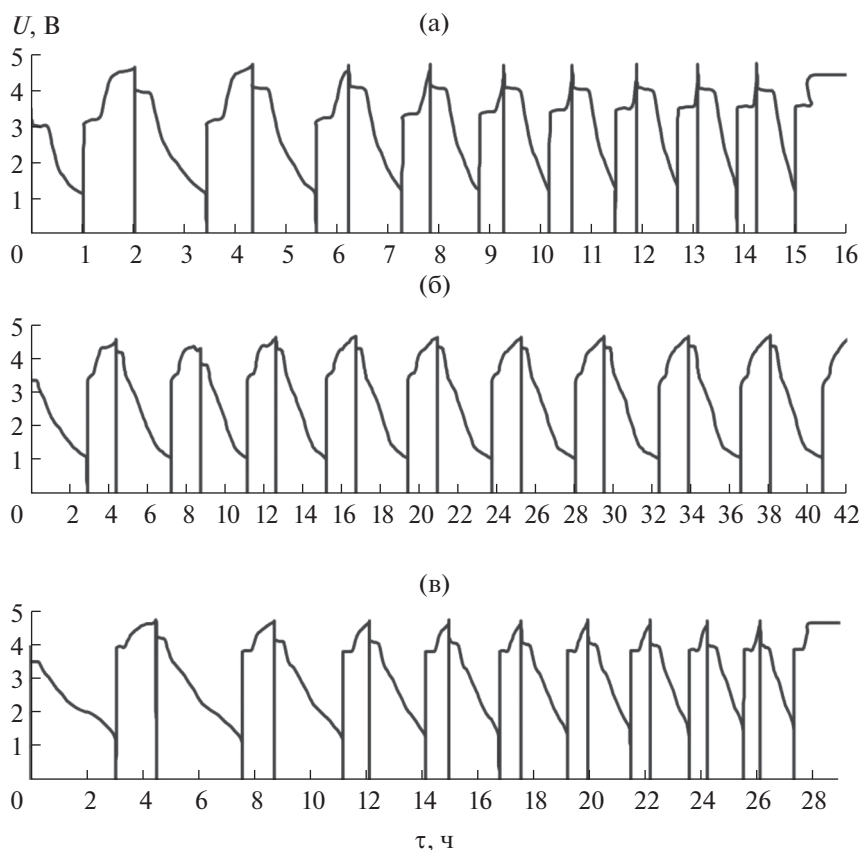


Рис. 4. Заряд-разрядные кривые для десяти циклов при токе заряда $1C$ и токе разряда $C/2$: а – $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.10}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$, б – $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.60}\text{Mn}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{O}_2$, в – $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.70}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$.

шения $\text{Li} : \text{Ni} : \text{Mn} : \text{Co}$, температуры, парциального давления кислорода, а также от методики синтеза, которая позволяет получить однофазный метастабильный материал наряду со стабильным. При использовании метода сжигания геля и последующего отжига до температуры 800°C на воздухе получены однофазные образцы $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe})\text{O}_2$ с 15% Fe в слоистой структуре $\alpha\text{-NaFeO}_2$, при этом содержание Co может снижаться до 5%.

Допирование $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ железом в пределах 2.5% от общего числа катионов с образованием моноклинной фазы Li_2MnO_3 [22, 23] не решает проблему принципиального улучшения материалов ЛИА. В то же время обнаруженная растворимость 15% железа в твердом растворе

$\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe})\text{O}_2$ позволяет рассчитывать на создание более дешевых и безопасных ЛИА.

В табл. 2 представлены результаты электрохимического тестирования образцов составов $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.10}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.60}\text{Mn}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.70}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ в модельных литиевых ячейках в интервале напряжений 1.0–4.5 В при токе заряда $1C$ и разряда $C/2$ (рис. 4). После 10 циклов заряда–разряда емкость образца $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.60}\text{Mn}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{O}_2$ сохранилась на уровне 95% и составила 66 мА ч/г, для образца состава $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.10}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ разрядная емкость не превышала 36 мА ч/г, а для $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.70}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ значения емкости материала в первых циклах разряда составили 95 мА ч/г,

Таблица 2. Результаты электрохимического тестирования образцов $\text{Li}_{1+y}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe})\text{O}_2$

Состав образца	Масса, г	Емкость, мА ч/г	Число циклов	Ток заряда/разряда, мкА
$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.10}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$	0.0194	36–19	10	1000/500
$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.60}\text{Mn}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{O}_2$	0.0203	69–66	10	1000/500
$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.70}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$	0.0161	95–37	10	1000/500

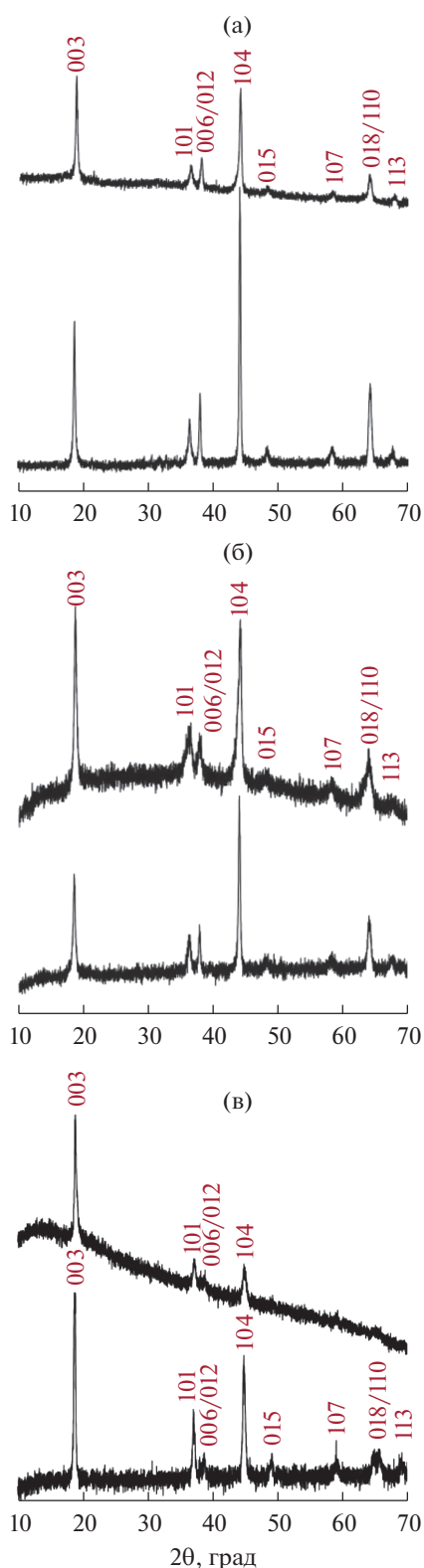


Рис. 5. Дифрактограммы образцов до (нижний спектр) и после (верхний спектр) электрохимического циклирования: а – $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.10}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$, б – $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.60}\text{Mn}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Fe}_{0.13}\text{O}_2$, в – $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.70}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$.

но к 10-му циклу емкость материала снизилась до 37 мА ч/г.

Согласно результатам РФА (рис. 5), в образце $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.70}\text{Mn}_{0.10}\text{Co}_{0.10}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ после циклирования снизилось содержание примесей. Как видно из табл. 1, в результате электрохимического воздействия отношение I_{003}/I_{104} , характеризующее упорядочение в литиевом слое структуры $\alpha\text{-NaFeO}_2$, увеличилось примерно вдвое.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом сжигания геля с крахмалом впервые получен гомогенный образец состава $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.27}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.27}\text{Fe}_{0.27}\text{O}_2$ со структурой $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Методом рентгенофазового анализа определен фазовый состав образцов $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1-x}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Fe}_{0.33})_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$). Определено положение (и границы) объема гомогенности твердого раствора $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe})\text{O}_2$ в изобарно-изотермическом тетраэдре $\text{Li}_{1+y}\text{NiO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{MnO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{CoO}_2\text{--Li}_{1+y}\text{FeO}_2$. Экспериментально показано, что в твердом растворе состава $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ переходные металлы, взятые в эквимольном отношении, могут быть замещены на Fe (до 25%) без разрушения структуры $\alpha\text{-NaFeO}_2$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mizushima K., Jones P.C., Wiseman P. J. et al. // Mater. Res. Bull. 1980. V. 15. № 6. P. 783. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90012-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90012-4)
2. Ohzuku T., Makimura Y. // Chem. Lett. 2001. V. 30. № 7. P. 642. <https://doi.org/10.1246/cl.2001.642>
3. Nipan G.D., Klyndyuk A.I. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 2. P. 135. <https://doi.org/10.1134/S0020168519020080>
4. 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>
5. Zhang X., Yu C., Huang X. et al. // Electrochim. Acta. 2012. V. 81. P. 233. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.07.069>
6. Meng Y.S., Wu Y.W., Hwang B.J. et al. // J. Electrochem. Soc. 2004. V. 151. P. A1134. <https://doi.org/10.1149/1.1765032>
7. Samarasingha P.B., Wijayasinghe A., Behm M. et al. // Solid State Ionics. 2014. V. 268. P. 226. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.07.012>

8. *Idemoto Y., Matsui T.* // *Electrochem. Japan.* 2007. V. 75. № 10. P. 791.
<https://doi.org/10.5796/electrochemistry.75.791>
9. *Wilcox J., Patoux S., Doeff M.* // *J. Electrochem. Soc.* 2009. V. 156. № 3. P. A192.
<https://doi.org/10.1149/1.3056109>
10. *Hilmi J.M., Sabirin M.N., Yahya R. et al.* // *Adv. Mater. Res.* 2012. V. 501. P. 56.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.501.56>
11. *Son J.-T., Cairns E.* // *Korean J. Chem. Eng.* 2007. V. 24. № 5. P. 888.
<https://doi.org/10.1007/s11814-007-0060-4>
12. *Mofid W. El*, Dissertation. Synthesis and characterization of novel cathode material with improved specific capacity and safety for lithium ion batteries. Techniscen Universität Ilmenau. 2016. 121 p. urn:nbn:de:gbv:ilm1-2016000524
13. *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>
14. *Nipan G.D., Smirnova M.N., Kop'eva M.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 10. P. 1304. [*Нипан Г.Д., Смирнова М.Н., Копьева М.А. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2019. Т. 64. № 10. С. 1111.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023619100103>
15. *Nipan G.D., Smirnova M.N., Kop'eva M.A. et al.* // *J. Phase Equilibria and Diffusion.* 2019. V. 40. № 5. P. 725.
<https://doi.org/10.1007/s11669-019-00758-4>
16. *Shunmugasundaram R., Arumugam R.S., Dahn J.R.* // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. № 3. P. 757.
<https://doi.org/10.1021/cm504583y>
17. *Lee S.-W., Kim H., Kim M.-S.J. et al.* // *Power. Sources.* 2016. V. 315. P. 261.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.020>
18. *Zhang X., Jiang W.J., Mauger Qilu A. et al.* // *J. Power. Sources.* 2010. V. 195. № 10. P. 1292.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.09.029>
19. *Mohanty D., Gabrish H.* // *J. Power. Sources.* 2012. V. 220. P. 405.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.08.005>
20. *McCalla E., Rowe A.W., Shunmugasundaram R. et al.* // *Chem. Mater.* 2013. V. 25. № 6. P. 989.
<https://doi.org/10.1021/cm4001619>
21. *Antaya M., Ceams K., Preston J.S. et al.* // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 76. P. 2799.
<https://doi.org/10.1063/1.357514>
22. *Li H., Chen G., Zhang B. et al.* // *Solid State Commun.* 2008. V. 146. P. 115.
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.006>
23. *Nayak P.K., Grinblat J., Levi M. et al.* // *J. Solid State Electrochem.* 2015. V. 19. P. 2781.
<https://doi.org/10.1007/s10008-015-2790-2>