

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.05+546.06+546.136

ВЛИЯНИЕ ДОПАНТОВ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КАТОДНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЛИТИЯ  
ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2021 г. Л. С. Печень<sup>а, \*</sup>, Е. В. Махонина<sup>а, \*</sup>, А. Е. Медведева<sup>а</sup>, А. М. Румянцев<sup>б</sup>,  
Ю. М. Коштыл<sup>с</sup>, Ю. А. Политов<sup>а</sup>, А. С. Головешкин<sup>д</sup>, И. Л. Еременко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

<sup>с</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 195251 Россия

<sup>д</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

\*e-mail: lidia.s.maslennikova@gmail.com

Поступила в редакцию 02.12.2020 г.

После доработки 07.12.2020 г.

Принята к публикации 08.12.2020 г.

Проведено сравнительное исследование влияния природы допанта на электрохимические характеристики оксидов с высоким содержанием лития общего состава  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.31}\text{M}_{0.02}\text{O}_2$  (M = Mg, Sr, Zr). Полученные материалы испытаны в качестве катода в дисковых макетах относительно лития. Результаты проведенных исследований свидетельствуют в пользу того, что основную роль в деградации материала играет миграция переходных металлов, которая зависит от энергии связи допанта с кислородом. Введение магния стабилизирует структуру оксида, замедляя процесс фазовой перестройки. К 110-му циклу в диапазоне напряжений 2.5–4.8 В при токе 100 мА/г образец с магнием сохраняет на 10% больше удельной энергии, чем исходный оксид.

**Ключевые слова:** слоистые оксиды с избытком лития, допированные катодные материалы, литий-ионный аккумулятор

DOI: 10.31857/S0044457X21050147

## ВВЕДЕНИЕ

Создание высокоэнергоемких аккумуляторов – одна из наиболее актуальных задач на сегодняшний день в связи с большим распространением электро-транспорта, необходимостью иметь мощные резервные источники питания, развитием электросетей с накопителями энергии. Основным ресурсом повышения удельной энергии литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) – использование более энергоемких материалов положительного электрода (катода). Используемые в настоящее время коммерческие материалы, такие как  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{(x-y)}\text{Co}_{(1-x-y)}\text{Al}_y\text{O}_2$  и  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ , практически достигли пределов своих возможностей по удельной энергии и мощности. Недавно возникшее новое направление развития катодных материалов – сложные оксиды с избытком лития, в которых проявляет редокс-активность не только металл, но и кислород. Их использование позволяет существенно (практически вдвое) повысить удельную емкость ЛИА по сравнению с такими катодными

материалами, как  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и  $\text{LiFePO}_4$ . Общая формула оксидов с высоким содержанием лития (Li-rich, Li-excess оксиды) может быть записана как  $\text{Li}_{(1+y)}\text{M}_{(1-y)}\text{O}_2$ , где M – металлы с изменяющейся степенью окисления или их сочетание. Структура сложных оксидов также может быть различна: слоистая [1, 2], структура шпинели [3, 4], интегрированная слоисто-шпинельная [5, 6], разупорядоченная структура галита (каменной соли) [7, 8]. С точки зрения высокой удельной емкости наиболее привлекательны слоистые структуры. Обогащенные литием оксиды переходных металлов (Mn, Ni, Co и др.) обладают удельной разрядной емкостью 250 мА ч/г и более [9–12], что при среднем разрядном напряжении 3.6–3.7 В обеспечивает удельную энергию материала порядка 750–900 Вт ч/кг. Широко используемый материал катода  $\text{LiCoO}_2$  имеет удельную энергию ~500 Вт ч/кг.

Структура любого катодного материала вообще, и рассматриваемых сложных оксидов в частности, оказывает большое влияние на их

электрохимические свойства [11, 13]. К настоящему времени проведено большое число исследований оксидов на основе никеля, кобальта и марганца, которые были предложены первыми из обогащенных литием материалов [14–16]. Структуру таких оксидов можно рассматривать как состоящую из моноклинной ( $C2/m$ ,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ) и тригональной ( $R\bar{3}m$ ,  $\text{LiMO}_2$ ) фаз, а состав оксида может быть записан как  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ , где  $M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$  и т.д. Моноклинная фаза манганата лития  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  и слоистая тригональная фаза  $\text{LiMO}_2$  содержат слои с плотной гранцентрированной кубической упаковкой с межслоевым расстоянием  $\sim 4.7 \text{ \AA}$  между плоскостями (001) в моноклинной и (003) в тригональной фазах. Благодаря этому они могут легко интегрироваться одна в другую. Моноклинная фаза в составе таких структур стабилизирует тригональную фазу в процессе интеркаляции/деинтеркаляции лития до напряжения не выше 4.4 В [16, 17]. При заряде до более высокого напряжения (4.5–4.8 В) моноклинная структура  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  электрохимически активируется [18, 19]. Глубокая деинтеркаляция лития по реакции  $\text{Li}_2\text{MnO}_3 = \text{Li}_2\text{O} + \text{MnO}_2$  ведет к высоким значениям емкости и формированию при разряде (обратном внедрении лития) электрохимически активной фазы  $\text{LiMnO}_2$ . Компенсация заряда происходит за счет вовлечения в обратимый редокс-процесс аниона кислорода, при этом может происходить удаление молекулярного кислорода [16, 20], формирование соединений типа перекисных ( $\text{O}^{2-} - \text{O}^{2n-}$ ) [10, 21–23] или образование кислородных вакансий [16, 19]. Процесс более глубокого окисления-восстановления катионов переходного металла (ПМ), как правило, исключают, поскольку существование  $\text{Mn}^{5+}$  (наиболее вероятного кандидата на дальнейшее окисление) маловероятно в октаэдрических позициях.

Несмотря на большое число исследований структур оксидов с высоким содержанием лития в последнее десятилетие, для них остается ряд нерешенных проблем. Гистерезис напряжений заряда/разряда и падение емкости и напряжения при циклировании, необратимая емкость в первых циклах заряда/разряда за счет активации моноклинной фазы, сопровождающейся фазовой перестройкой с возможным выделением кислорода, что небезопасно при эксплуатации, являются основными препятствиями на пути коммерциализации данного типа катодных материалов. Наиболее дискутируемыми вопросами являются механизм анионного окисления, его связь с миграцией катионов и причины структурной перестройки сложных оксидов в процессе циклирования.

Ранее нами было показано, что на стабильность кристаллической структуры и сохранение емкости

в процессе длительного циклирования оксидов состава  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  значительно влияют как метод синтеза и морфология материала, в том числе наличие дефектов [24, 25], так и фазовый состав обогащенных литием оксидов [26]. Введение допирующих добавок в позиции переходных металлов может изменять электронную структуру оксидов, что, в свою очередь, будет влиять на функциональные свойства катодов на их основе.

В настоящей работе исследовано влияние на свойства оксида состава  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  допантов магния, хрома и циркония (2 мол. %), введенных в позиции катионов ПМ. Синтезированные оксиды охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и гранулометрического анализа с использованием статического рассеяния света. Исследованы стабильность циклирования и скоростные характеристики катодов на основе синтезированных оксидов в дисковых макетах относительно лития. Обнаружено существенное различие допированных образцов в отношении фазового перехода слоистой в шпинелеподобную фазу и циклировании высокими токами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксиды с высоким содержанием лития получали методом соосаждения с последующей твердофазной реакцией по методике, подробно описанной ранее [24]. В качестве исходных реагентов при синтезе использовали нитраты переходных металлов  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9%, ABCR),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99%, Acros Organics) и  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (98%, Alfa Aesar), гидроксид лития  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (99+%, Sigma-Aldrich). В качестве осадителя применяли карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (х. ч.), ХИММЕД с добавлением гидроксида аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ос. ч.), ХИММЕД. При допировании основного состава другими катионами дополнительно использовали нитрат магния  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч. д. а.), ХИММЕД, нитрат хрома  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (99%, Acros Organics) и нитрат циркония  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ч. д. а.), ХИММЕД.

При синтезе исходного оксида сравнения (обозначение **LR**) и допированных образцов (обозначения **LR-Mg**, **LR-Cr**, **LR-Zr**) методом соосаждения карбонатных прекурсоров предварительно готовили смешанный водный раствор нитратов никеля, кобальта, марганца (при допировании добавляли соль допирующего элемента) с общей концентрацией 2 моль/л и раствор оса-

дителя —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2 моль/л) с добавкой  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0.3 моль/л). Концентрация вводимого допанта составляла 2 мол. % по отношению к сумме ПМ за счет уменьшения концентрации кобальта. Растворы с помощью перистальтических насосов автоматически подавали в стеклянный реактор с использованием специально разработанной программы для поддержания pH, температуры синтеза и скорости перемешивания. Осаждение карбонатного прекурсора проводили при подобранных ранее условиях в атмосфере углекислого газа [24, 25].

При расчете добавляемого лития на стадии твердофазной реакции образца LR-Cr учитывали, что карбонат хрома подвергается быстрому гидролизу до гидроксида хрома, а при синтезе образца LR-Zr — тот факт, что использование нитрата цирконила ведет к образованию  $\text{ZrO}_2$ .

Полученные осадки промывали большим количеством (5–7 л) деионизированной воды, ацетоном и диэтиловым эфиром и сушили в токе аргона при температуре  $110^\circ\text{C}$  в течение 16–20 ч. Высушенные прекурсоры смешивали с гидроксидом лития и тщательно гомогенизировали, перетирая в агатовой ступке в спиртовой среде, после чего отжигали в муфельной печи на воздухе при температуре  $480^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Затем образец снова тщательно перетирала и отжигали при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 12 ч, в процессе высокотемпературного отжига смеси неоднократно гомогенизировали.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Морфологию и микроструктуру, а также равномерность распределения элементов по составу полученных оксидов изучали с помощью СЭМ и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на приборе NVision-40 (Carl Zeiss).

Измерение распределения частиц по размерам проводили с использованием лазерного анализатора Analysette 22 MicroTec Plus в соответствии с процедурой, описанной в работах [24, 25]. Содержание металлов в полученных образцах определяли методом ICP-MS на приборе Agilent 7500ce (Agilent Technologies Inc.).

Химическое состояние металлов определяли методом РФЭС на приборе PH I5500 Versa Probe II. Источник возбуждения — монохроматизированное  $\text{AlK}_\alpha$ -излучение ( $h\nu = 1486.6$  эВ), мощность — 50 Вт, диаметр — 200 мкм. Область анализа составляла  $800 \times 400$  мкм<sup>2</sup>. Энергию связи ( $E_{\text{св}}$ ) фотоэлектронных линий определяли по спектрам высокого разрешения  $\text{C1s}$ ,  $\text{O1s}$ ,  $\text{Mn3s}$ , снятым при энергии пропускания анализатора 23.5 эВ и плотности сбора данных 0.2 эВ/шаг, и спектрам  $\text{Mn2p}$ ,  $\text{Co2p3}$  и  $\text{Ni2p3}$ ,  $\text{Zr3d}$ , а также  $\text{Cr2p}$ ,  $\text{Mg1s}$ , снятым при 29.35 и 0.25 эВ/шаг. Аппроксимацию спектров выполняли нелинейным методом наи-

меньших квадратов с использованием функции Гаусса–Лоренца с добавлением (или без добавления) асимметрии. Калибровка шкалы энергии связи проведена по  $\text{Au4f} - 83.96$  эВ и  $\text{Cu2p3} - 932.6$  эВ. Шкалу энергии связи корректировали по энергии связи спектра  $\text{C1s}$  адсорбированных углеводородов (284.9 эВ).

Дифрактометрические исследования проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.15418$  нм, 40 кВт/40 мА) в режиме  $\theta/2\theta$ -сканирования в интервале углов  $2\theta$   $5^\circ$ – $90^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ . Съемку осуществляли в геометрии Брэгга–Брентано, образец наносили на кремниевый прободержатель (без фона) в виде суспензии в гексане. Для повышения точности измерения параметров элементарной ячейки съемку образцов осуществляли в широком угловом диапазоне с добавлением внутреннего стандарта (высококристаллический кремний). РФА проводили также на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance Vario ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) с Ge-монохроматором и позиционно-чувствительным детектором LynxEye ( $\theta/2\theta$ -геометрия) с вращением.

Сбор данных осуществляли с помощью программного комплекса Bruker DIFFRACplus, анализ — с помощью программ EVA, TOPAS. Методом Ритвельда проводили уточнение дифрактограмм, что позволило оценить соотношение фаз в обогащенных литием оксидах. Уширение линий было описано методом Вильямсона–Холла. Анизотропное уширение пиков моноклинной формы проводилось с помощью модели Стефенса.

Определение электрохимической активности полученных катодных материалов осуществляли в дисковых макетах габарита CR2032 с использованием зарядно-разрядных стендов Neware CT3008W-5V10mA. Электродный слой состоял из исследуемого катодного материала (92 мас. %), электропроводящей добавки (сажа Super CB5 (Timcal) — 5 мас. %) и связующего (поливинилиденфторид Solef 5130 (Solvay) — 3 мас. %). Для изготовления электрода в сухую смесь катодного вещества добавляли связующее, растворенное в *n*-метилпирролидоне (СТП ТУ КОМП 2-207-10, х. ч., Компонент реактив). Полученную активную массу тщательно перемешивали и наносили на алюминиевую фольгу с применением намазочной машины (AFA 1, МТИ) и приспособления Dr Blade (зазор 100 мкм). Затем фольгу с нанесенным активным слоем сушили на воздухе при температуре  $60^\circ\text{C}$ , вырубали диски электродов и сушили их под вакуумом при температуре  $110^\circ\text{C}$ , затем без контакта с атмосферой переносили в камеру перчаточного бокса Omni-Lab (VAC) для последующей сборки дисковых макетов CR 2032 в атмосфере сухого аргона (ГОСТ 10157-20160, ЗАО “НУЗ”). В качестве отрицательного электрода,

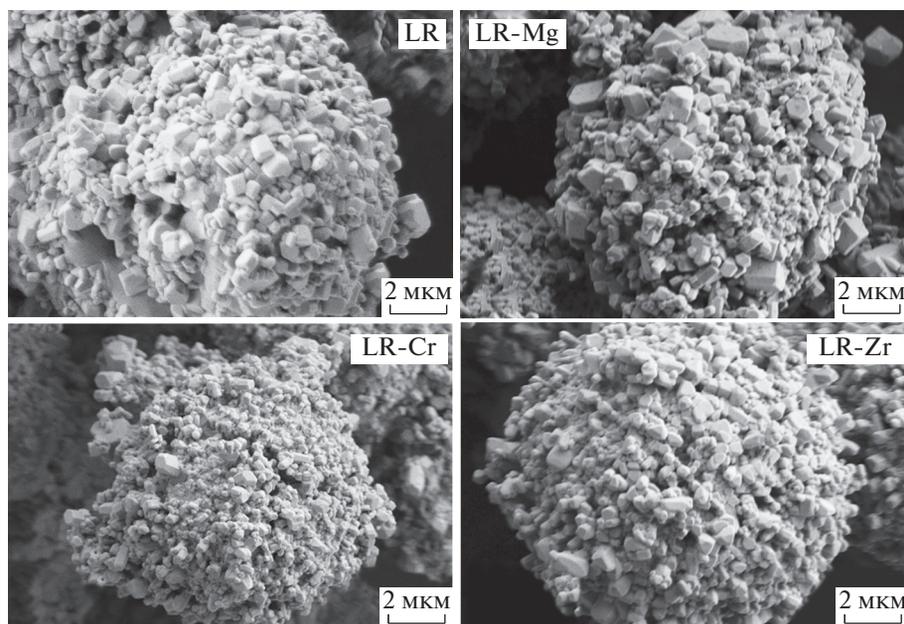


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии полученных оксидов.

сепаратора и электролита применяли литиевую фольгу, два слоя Celgard 2325 и ТС-Е918 (Tinci) соответственно.

После сборки дисковых макетов при малых токах  $\sim 20$  мА/г ( $< C/10$ ) проводили циклы формирования: два цикла заряда/разряда в диапазоне напряжений 2.5–4.2 В, два цикла в диапазоне 2.5–4.4 В, за которыми следовала электрохимическая активация моноклинной фазы в диапазоне напряжений 2.5–4.8 В. Величина тока при гальваностатическом циклическом заряде/разряде составляла 80–100 мА/г. Работоспособность материалов оценивали также при высоких токах разряда в диапазоне 10–500 мА/г, ток заряда был постоянным – 80–100 мА/г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные катодные материалы обладают схожей микроструктурой и представляют собой шарообразные агломераты, состоящие из первичных частиц, размер которых находится в основном в диапазоне 250–750 нм, но может достигать 1.5–3 мкм (рис. 1).

По результатам гранулометрического анализа с использованием статического рассеяния света, все синтезированные образцы имеют узкое одно-модальное распределение агломератов по размерам (рис. 2).

Образец сравнения LR ( $D_{50} = 13.1$  мкм,  $D_{90} = 20.9$  мкм) и образец, допированный магнием, LR-Mg ( $D_{50} = 12.8$  мкм,  $D_{90} = 20.9$  мкм) имеют близкие параметры распределения. Допирование оксида хромом ( $D_{50} = 8.5$  мкм,  $D_{90} = 13.9$  мкм) и цирконием ( $D_{50} = 10.1$  мкм,  $D_{90} = 18.0$  мкм) приводит к смещению распределения агломератов в сторону меньших значений.

По данным РСМА, переходные металлы и допанты равномерно распределены по объему агломератов (рис. 3).

В соответствии с результатами химического анализа методом ICP-MS, концентрации элементов в синтезированных оксидах близки к заложенным при синтезе соотношениям (табл. 1).

Таким образом, в процессе синтеза получены допированные образцы катодных материалов  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-z}\text{M}_z\text{O}_2$  заданно-

Таблица 1. Состав полученных оксидов по данным ICP-MS анализа в сравнении с заложенным составом

Образец	Состав по данным ICP-MS	Заложенный состав
LR	$\text{Li}_{1.22}\text{Mn}_{0.529}\text{Ni}_{0.125}\text{Co}_{0.126}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1.200}\text{Mn}_{0.540}\text{Ni}_{0.130}\text{Co}_{0.130}\text{O}_2$
LR-Mg	$\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.537}\text{Ni}_{0.124}\text{Co}_{0.119}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1.200}\text{Mn}_{0.540}\text{Ni}_{0.130}\text{Co}_{0.114}\text{Mg}_{0.016}\text{O}_2$
LR-Cr	$\text{Li}_{1.22}\text{Mn}_{0.527}\text{Ni}_{0.127}\text{Co}_{0.110}\text{Cr}_{0.014}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1.200}\text{Mn}_{0.540}\text{Ni}_{0.130}\text{Co}_{0.114}\text{Cr}_{0.016}\text{O}_2$
LR-Zr	$\text{Li}_{1.21}\text{Mn}_{0.542}\text{Ni}_{0.130}\text{Co}_{0.107}\text{Zr}_{0.011}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1.200}\text{Mn}_{0.540}\text{Ni}_{0.130}\text{Co}_{0.114}\text{Zr}_{0.016}\text{O}_2$

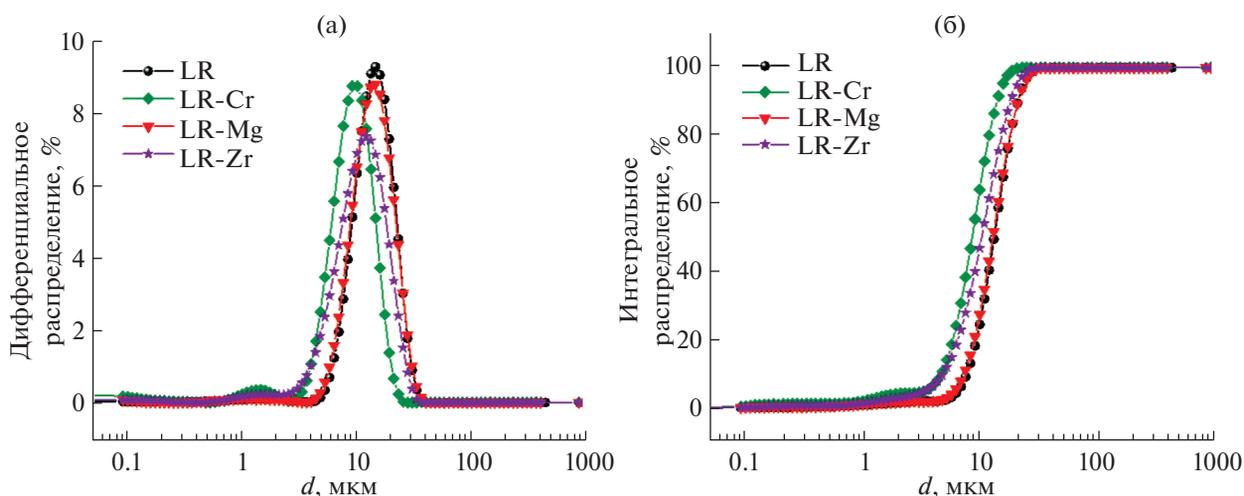


Рис. 2. Дифференциальные (а) и интегральные (б) кривые распределения агломератов по размерам для оксидов.

го состава с равномерным распределением всех элементов по объему частиц.

Дифрактограммы полученных оксидных материалов схожи, сильных различий в уширении пиков и их положении не наблюдается (рис. 4). Наиболее интенсивные пики отвечают тригональной структуре с пр. гр.  $R\bar{3}m$ . Пики низкой интенсивности в интервале углов  $20^\circ$ – $30^\circ$   $2\theta$  (приведены для каждого образца во вставке) характеризуют наличие моноклинной структуры с пр. гр.  $C2/m$  в образцах катодных материалов. Уточнение дифрактограмм методом Ритвельда позволило установить соотношение фаз в образцах литированных оксидов. По результатам этой оценки, содержание моноклинной фазы в образцах составляет ~25–35% (табл. 2).

По зависимости уширения пиков от дифракционного угла для тригональной формы можно заключить, что наибольший вклад в рамках метода Вильямсона–Холла на уширение пиков вносит наличие микронапряжений в образце, тогда как размер кристаллитов вносит меньший вклад и составляет  $>200$  нм.

Пики моноклинной фазы имеют сильное анизотропное уширение и перекрываются с пиками тригональной модификации, причем вклад в интенсивность перекрывающихся пиков гораздо выше у тригональной модификации. Поэтому определение размера кристаллитов и параметров ячейки моноклинной фазы может содержать систематические погрешности, исходя из этого, сопоставлять эти параметры между разными образцами достаточно проблематично. Достоверно удалось установить только параметры ячейки тригональной модификации во всех образцах, их значения приведены в табл. 2.

Для всех допированных образцов параметры ячейки больше, чем для образца LR, что подтверждает включение допирующих катионов с большими ионными радиусами в состав тригональной фазы.

Методом РФЭС определена энергия связей фотоэлектронных линий элементов по спектрам высокого разрешения для всех оксидов, данные приведены в табл. 3.

Энергия связи  $Mn2p3$  для всех образцов одинакова и составляет 642.0 эВ, что типично для иона  $Mn^{4+}$ . Однако величина энергетического расстояния между высокоспиновым и низкоспиновым компонентами в  $Mn3s$  в фотоэлектронных спектрах  $\Delta Mn3s$  различается для образцов (рис. 5). Зависимость  $\Delta Mn3s$  от числа неспаренных  $3d$ -электронов (степени окисления) на атоме марганца носит линейный характер [27] и дает возможность определения формальной валентности марганца в исследуемых оксидах.

В случае недопированного образца LR и образца с цирконием LR-Zr величины  $\Delta Mn3s$  составляют 4.54 и 4.50 эВ, что соответствует заряду иона марганца  $q = +4$  [27], а в образцах LR-Mg и LR-Cr эти значения равны соответственно 4.25 и 4.32 эВ. Вместе с тем линейную зависимость

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки и процентное содержание моноклинной фазы в образцах

Параметр	LR	LR-Mg	LR-Cr	LR-Zr
$a$ , Å	2.8477(3)	2.8491(4)	2.8483(4)	2.8504(7)
$c$ , Å	14.223(4)	14.227(5)	14.222(5)	14.234(9)
$V$ , Å <sup>3</sup>	99.888(4)	100.011(4)	99.927(5)	100.154(8)
фаза $C2/m$ , %	29	32	26	34

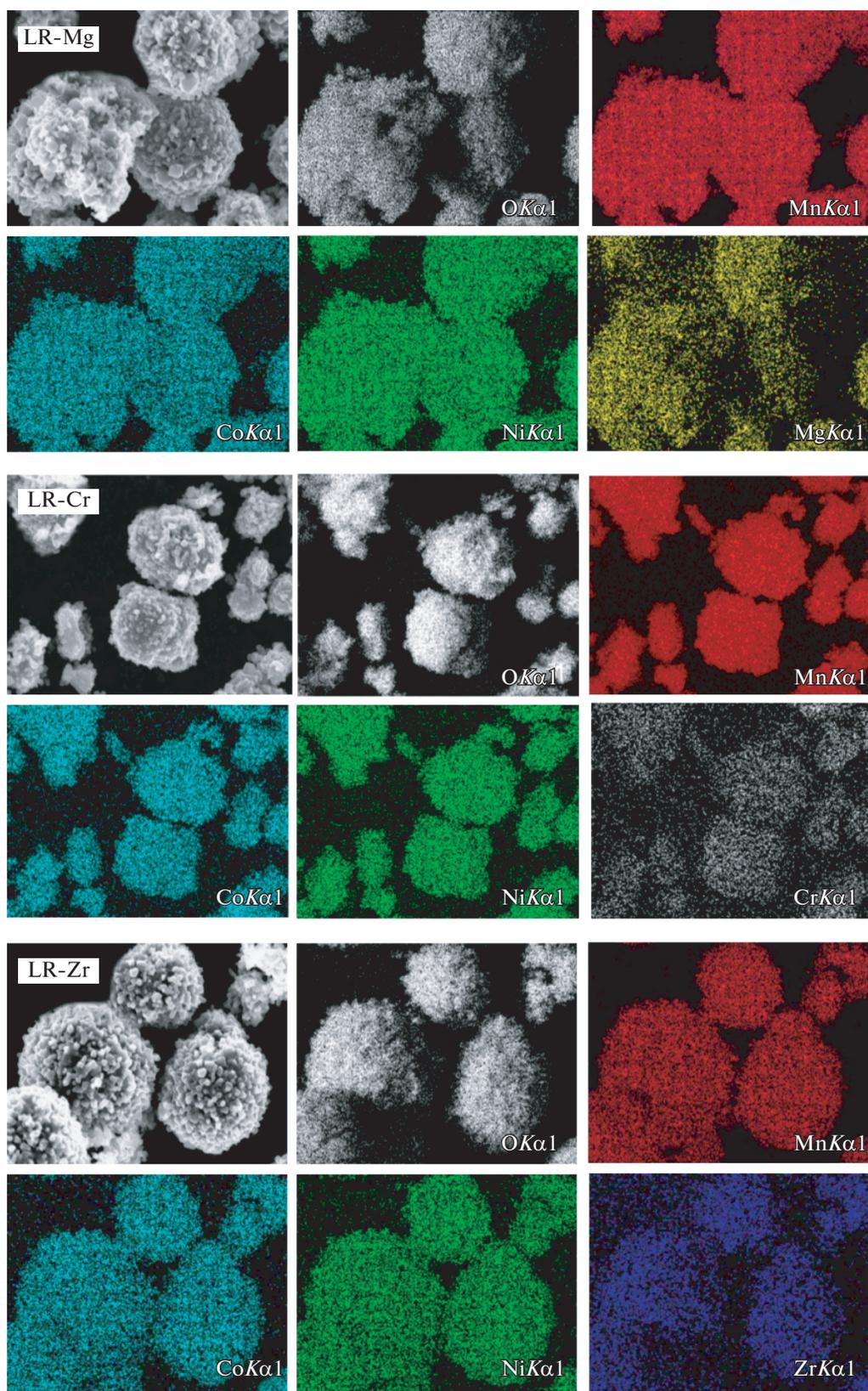
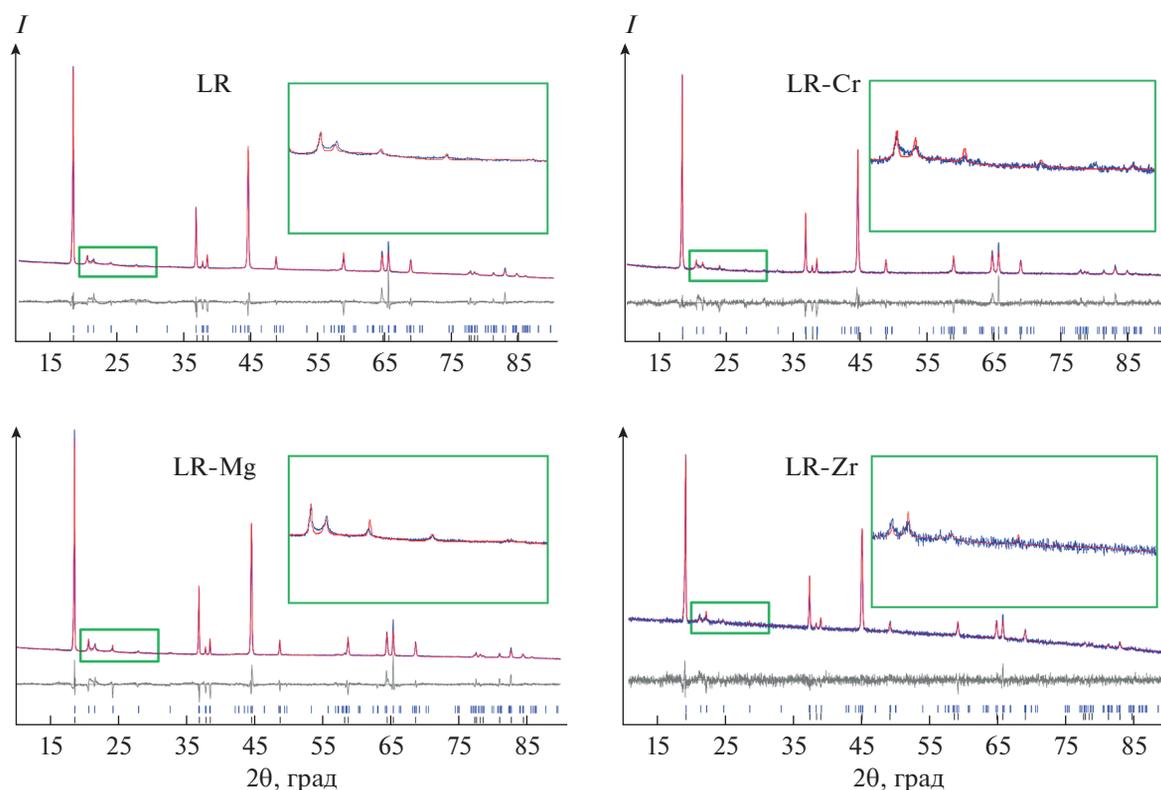


Рис. 3. Карты распределения элементов, полученные с использованием РСМА образцов LR-Mg, LR-Cr и LR-Zr.



**Рис. 4.** Теоретические (красные линии) и экспериментальные (синие линии) дифрактограммы образцов и их разность (серые линии). Синие штрихи обозначают расчетные положения пиков моноклинной фазы, черные – тригональной.

$\Delta Mn3s$  от числа неспаренных  $3d$ -электронов нельзя использовать напрямую для определения степени окисления в сложных системах [28], а наблюдаемые отклонения невелики, что позволяет предполагать в совокупности с данными энергии связи  $Mn2p3$  в этих образцах четырехвалентное состояние марганца. Энергия связи  $Co2p3$  для всех образцов находится в диапазоне значений 779.8–779.9 эВ. Все спектры  $Co2p3$  имеют одинаковую форму – достаточно узкий асимметричный пик и спутник, сдвинутый на +9.7 эВ с интенсивностью 7–9%, что характерно для  $Co^{3+}$  [29, 30]. Спектры  $Ni2p$  для всех образцов подобны по фор-

ме – широкий пик и сильный спутник, отстоящий на 6.5 эВ. Полученные значения энергии связи  $Ni2p3$  соответствуют заряду иона  $2+$  [29, 30].

Энергия связи  $Mg1s$  в образце LR-Mg составила 1302.9 эВ (рис. 6а), эта величина характерна для зарядового состояния ионов магния  $2+$  [31]. Энергия связи  $Zr3d$ , равная 182.0 эВ (рис. 6б), соответствует  $Zr^{4+}$  в образце LR-Zr. В спектре  $Cr2p3$  образца LR-Cr обнаружено два дублета (рис. 6в): дублет 1-1' с  $E_{cb}(Cr2p3/2) = 577.0$  эВ (30%) и дублет 2-2' с  $E_{cb}(Cr2p3/2) = 579.7$  эВ (70%). Последний приписывают  $Cr^{6+}$  [30, 31]. По данным [32], мед-

**Таблица 3.** Энергия связи в синтезированных катодных материалах

Образец	Энергии связи, эВ						$\Delta Mn3s$ , эВ/q $\pm 0.05$ эВ
	C1s пик 1 $\pm 0.1$ эВ	Mn2p3 $\pm 0.30$ эВ	Co2p3 $\pm 0.2$ эВ/ ПШПВ	Ni2p3 $\pm 0.2$ эВ/ ПШПВ	O1s		
					пик 1 $\pm 0.2$ эВ	пик 2 $\pm 0.2$ эВ	
LR	284.9	642.0	779.8/1.2	854.6/1.7	529.1	531.0	4.54; $q = +4.0$
LR-Mg	284.9	642.0	779.9/1.3	854.8/1.9	529.1	531.3	4.25; $q = +4.0$
LR-Cr	284.9	642.0	779.9/1.3	854.8/2.0	529.1	531.3	4.32; $q = +4.0$
LR-Zr	284.9	642.0	779.9/1.3	854.8/2.0	529.1	531.3	4.50; $q = +4.0$

Примечание. ПШПВ – полуширина на полувысоте.

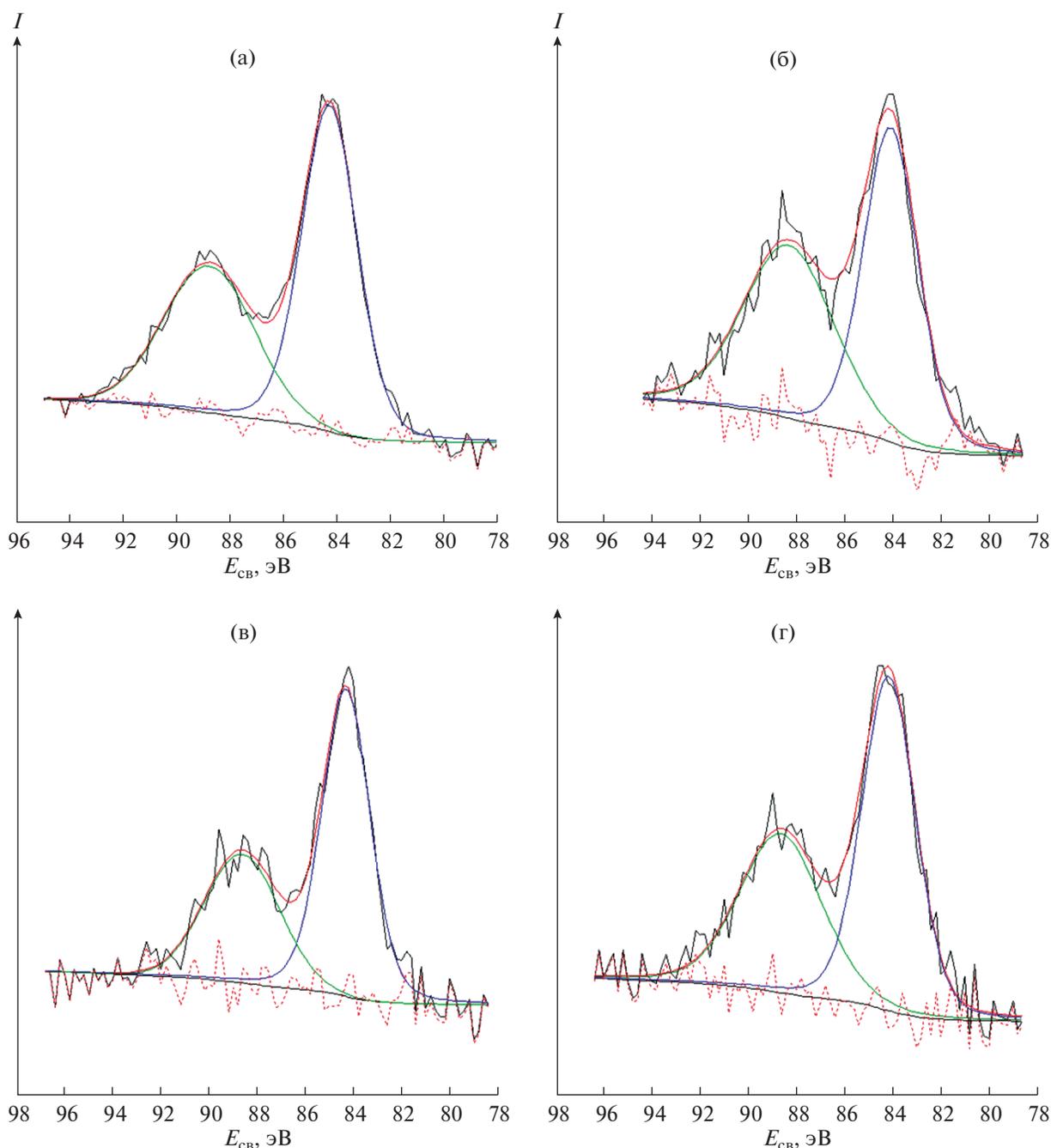


Рис. 5. Фотоэлектронные спектры  $Mn3s$  оксидов: а – LR, б – LR-Mg, в – LR-Cr и г – LR-Zr.

ленное окисление гидроксида хрома до шестивалентного состояния возможно при температурном отжиге в анаэробной атмосфере, а также в присутствии  $MnO_2$  в водной среде как при наличии воздуха, так и без него. Данные РФЭС свидетельствуют в пользу такого сценария.

Зарядно-разрядные кривые первого цикла гальваностатического циклирования до высокого напряжения 4.8 В при токе 20 мА/г (циклы формирования) представлены на рис. 7а, соответствующие

им дифференциальные кривые емкости по напряжению – на рис. 7б.

На зарядных кривых наблюдается два плато, одно из которых соответствует деинтеркаляции лития из тригональной фазы, сопровождающейся окислением никеля и кобальта; ему соответствует пик при 4.0–4.05 В на дифференциальной кривой. Положение пика несколько смещается в зависимости от образца. Второе длинное плато при 4.5 В соответствует дальнейшему удалению ли-

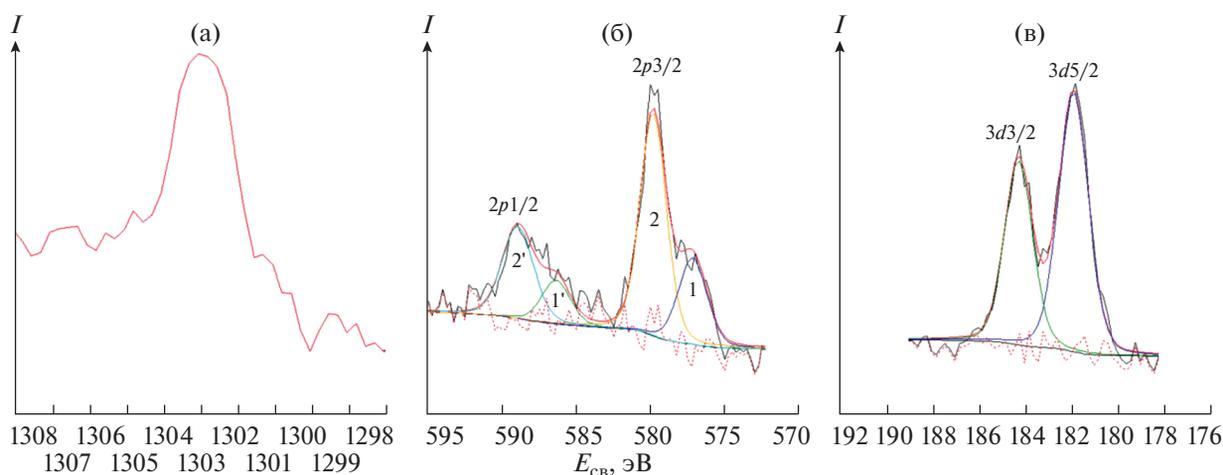


Рис. 6. Фотоэлектронные спектры Mg1s образца LR-Mg (а), Cr2p образца LR-Cr – пики 1 и 2 – 2p3/2, пики 1' и 2' – 2p1/2 (б), и Zr3d образца LR-Zr (в).

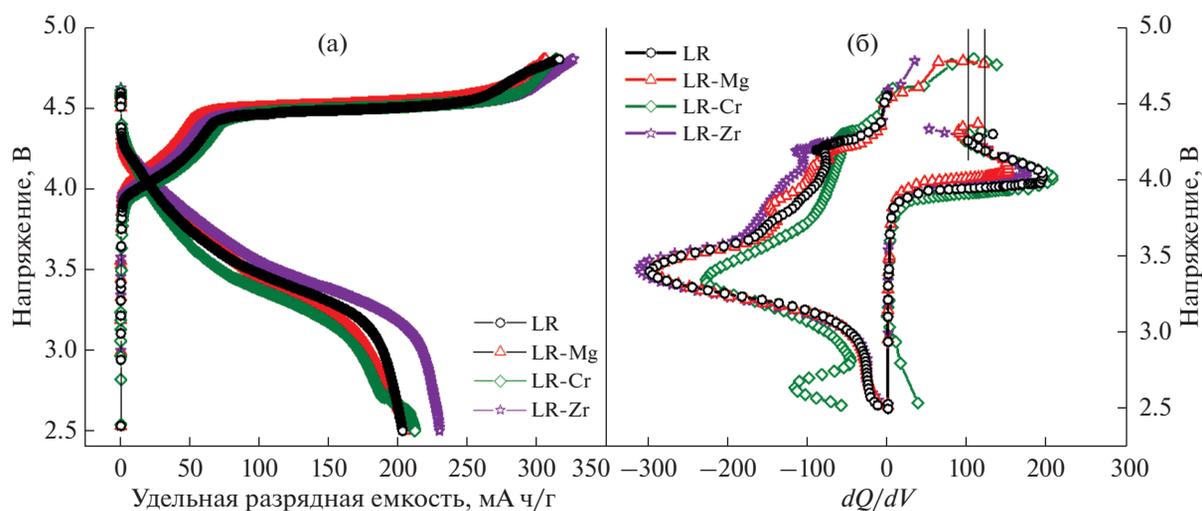


Рис. 7. Зарядно-разрядные кривые на первом цикле циклирования до высокого напряжения (а) и первая производная емкости по напряжению от напряжения на том же цикле (б) (диапазон напряжений 2.5–4.8 В, удельный ток 20 мА/г; пик при 4.5 В не показан).

тия, связанному с редокс-процессом с участием кислорода [12] (на рисунке пик на дифференциальной кривой не показан). Разрядные кривые сглажены, а дифференциальные разрядные кривые характеризуются присутствием обратного катодного пика при 3.4 В, соответствующего восстановлению никеля и кобальта.

Значительно отличается поведение образца, допированного хромом. Уже в первом цикле на разрядной кривой для него наблюдается небольшое плато в районе 2.6 В, необычное для структур данного типа. На дифференциальной кривой этому плато соответствует пик, который не может быть отнесен к появлению в системе шпинели или шпинелеподобной структуры, для которых характерен пик при 2.7–2.9 В [33, 34]. Авторы ра-

бот [35, 36] также наблюдали наличие катионов хрома в степени окисления +6 в подобных оксидах. В работе [36] его наличие трактуют как результат процесса окисления первоначально присутствующего трехвалентного хрома или как возможное наличие обратимо работающей фазы  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ . Однако в нашем случае  $\text{Cr}^{6+}$  присутствует в исходном соединении, как и в работе [35], авторами которой этот факт не комментируется. Возможно, в данном диапазоне напряжений при разряде происходит восстановление  $\text{Cr}^{6+}$  до более низких степеней окисления [37]. Следует отметить, что обратного пика окисления в нашем случае мы также не видим, а пик при 2.6 В постепенно исчезает в процессе циклирования. Такое поведе-

**Таблица 4.** Сравнение удельной емкости, величин необратимой емкости в первом цикле до 4.8 В и теоретических значений разрядной емкости оксидов

Образец	Зарядная емкость	Разрядная емкость	Необратимая емкость	Теоретическая емкость (на 1 ион лития)
	1 цикл 2.5–4.8 В			
LR	314	203	111	250
LR-Mg	307	203	104	254
LR-Cr	312	212	100	250
LR-Zr	323	230	93	251

Примечание. Теоретическая емкость рассчитана при условии интеркаляции одного иона лития в структуру оксида, доли элементов в котором рассчитаны исходя из данных ICP-MS анализа.

ние образца, допированного хромом, несмотря на первоначально большие значения зарядной и разрядной емкости (табл. 4), должно приводить к постепенному ухудшению циклируемости образца.

Приведенные значения (табл. 4) близки для всех оксидов; наибольшей емкостью и меньшей необратимостью первого цикла обладает образец, допированный цирконием.

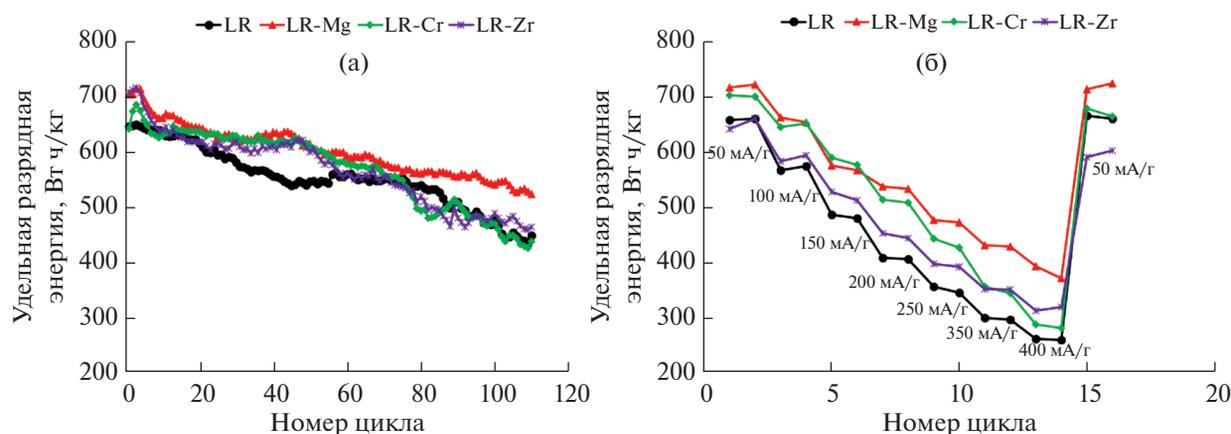
В зависимости от условий заряда/разряда снижается не только разрядная емкость, но и среднее разрядное напряжение, в связи с этим для оценки работоспособности целесообразно использовать изменение удельной энергии, включающей оба параметра. Поэтому результаты гальваностатического циклирования образцов в диапазоне напряжений 2.5–4.8 В (рис. 8) приведены в единицах отдаваемой при разряде энергии.

О ресурсе работы можно судить по величине сохранения энергии в результате проведения фиксированного числа циклов. Введение хрома и циркония практически не влияет на работоспособность катодных материалов. С другой стороны, площадь под кривой зависимости удельной энергии от числа циклов для этих образцов выше,

чем для исходного образца. Это свидетельствует о большей величине запасаемой и отдаваемой энергии за фиксированное число циклов заряд/разряд. Вместе с тем отметим, что образец LR-Cr имеет самый большой процент падения по сравнению с остальными образцами, что согласуется с вышеприведенным предположением о необратимости восстановления хрома в процессе интеркаляции лития.

Образец, допированный магнием, демонстрирует более высокие значения удельной энергии, чем все остальные (рис. 8а); для него к 110-му циклу сохраняется почти 80% первоначальной энергии, и зависимость удельной энергии от числа циклов располагается выше, чем у других образцов. Этот же образец показывает лучшие характеристики при разряде высокими токами (рис. 8б). По сравнению с исходным образцом лучшую циклируемость при высоких скоростях показывают все допированные образцы, что, скорее всего, связано с большим ионным радиусом допантов.

Кривые заряда-разряда на 80-м цикле в том же диапазоне напряжений для всех образцов приве-



**Рис. 8.** Удельная энергия, отдаваемая материалом при разряде в диапазоне 2.5–4.8 В, в зависимости от номера цикла (а) и удельного тока разряда (б).

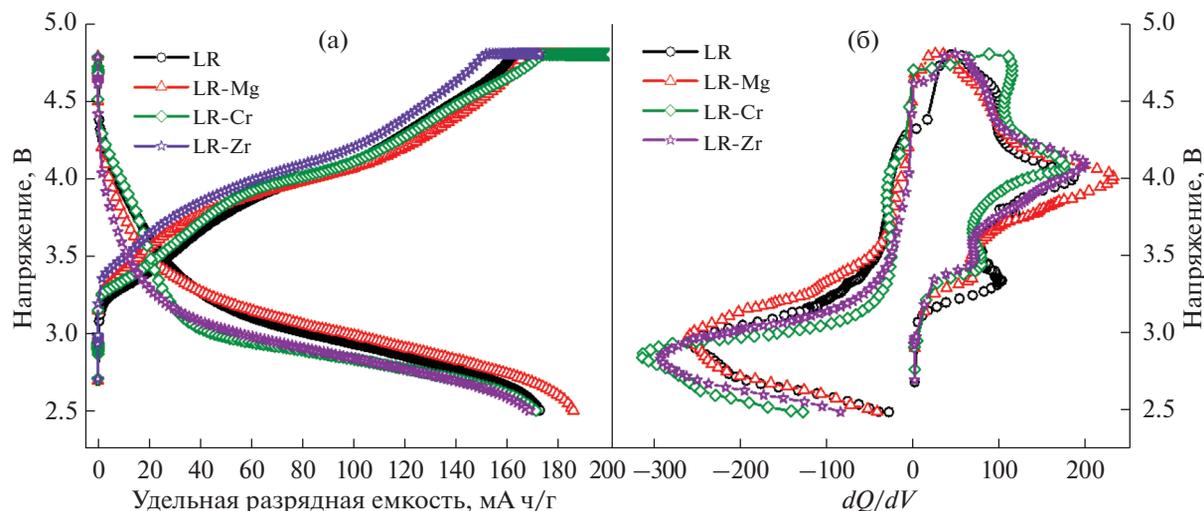


Рис. 9. Зарядно-разрядные кривые на 80-м цикле (а) и первая производная емкости по напряжению от напряжения на 80-м цикле заряда-разряда (б) (диапазон напряжений 2.5–4.8 В, удельный ток 100 мА/г).

дены на рис. 9а. Видно, что прогиб разрядной кривой имеется в районе 3.0 В, который соответствует переходу в шпинельную фазу, больше всего для образцов, допированных хромом и цирконием; средние разрядные напряжения для этих образцов составляют 2.98 и 2.96 В соответственно. Образцы LR и LR-Mg показывают большие значения, около 3.10 В. При этом образец, допированный магнием, сохраняет значительно большую разрядную емкость. Кривые первой производной разрядной емкости по напряжению, соответствующие окислительно-восстановительным потенциалам в процессе электрохимической работы ячейки, приведены на рис. 9б. Катодный пик в районе 2.7 В подтверждает образование шпинельной фазы [33, 34] во всех оксидах, однако смещение в сторону низких напряжений для образцов с хромом и цирконием больше, чем для образца с магнием.

Таблица 5. Характеристики выбранных допантов, входящих в состав синтезируемых оксидов, по сравнению с Mn, Ni, Co и Li

Ион	Ионный радиус, Å	КЧ	Энергия связи с кислородом, кДж/моль
Co <sup>3+</sup>	0.545	6	397.4 ± 8.7
Ni <sup>2+</sup>	0.69	6	366.0 ± 30.0
Mn <sup>4+</sup>	0.530	6	362.0 ± 25.0
Zr <sup>4+</sup>	0.720	6	766.1 ± 10.6
Mg <sup>2+</sup>	0.720	6	358.2 ± 7.2
Cr <sup>3+</sup>	0.615	6	461.0 ± 8.7
Li <sup>+</sup>	0.760	6	340.5 ± 6.3

При выборе допантов для исследования мы руководствовались тем, что процесс миграции ПМ рассматривается как основной механизм, ведущий к формированию шпинели или шпинелеподобной структуры [11, 12], что приводит к снижению среднего разрядного напряжения и разрядной емкости материала. Для подтверждения этого предположения выбраны элементы, энергия связи с кислородом у которых больше (хром, цирконий) и меньше (магний) по сравнению с Mn, Ni, Co (табл. 5) при сравнимых ионных радиусах. Большая энергия связи должна ослаблять связь ПМ с кислородом и способствовать их миграции в тетраэдрические позиции лития, тем самым ускоряя фазовый переход материала катода. Действительно, введение магния ведет к замедлению фазового перехода и стабилизации структуры образца LR-Mg.

Таким образом, различия в поведении допированных образцов обусловлены разной величиной их энергии связи с кислородом. В случае магния не исключена также роль вакансий кислорода, которые могут возникать при введении двухзарядного катиона Mg и, по данным [38, 39], улучшать электрохимические показатели обогащенных литием оксидов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнительное исследование влияния магния, хрома и циркония на электрохимические характеристики оксида состава  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.31}\text{M}_{0.02}\text{O}_2$  (M — допант) с высоким содержанием лития. Оксиды синтезированы методом соосаждения в виде шарообразных агломератов с размером первичных частиц 250–750 нм. Составы полученных матери-

алов близки к заложенным при синтезе и характеризуются равномерным распределением элементов. Дифрактограммы оксидов идентифицированы на основе двух фаз: тригональной (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) и моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ). По данным РФА, доля моноклинной фазы варьируется от 25 до 35%. Все допированные образцы имеют лучшие скоростные характеристики, чем исходный образец, что, по-видимому, связано с большим ионным радиусом элементов по сравнению с радиусами ПМ. Среди допированных материалов образец с магнием показал лучшие результаты как при высоких токах, так и в ресурсных испытаниях в диапазоне напряжений 2.5–4.8 В. Анализ электрохимических данных показал, что введение магния замедляет процесс фазового перехода слоистой структуры оксида в шпинельную, появление которой ведет к снижению удельной емкости, напряжения и в итоге удельной энергии материала. Различие в поведении допированных образцов обусловлено разной величиной энергии связи допанта с кислородом.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФ (20-13-00423).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ates M.N., Mukerjee S., Abraham K.M.* // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161. № 3. P. A355. <https://doi.org/10.1149/2.070403jes>
2. *Robert R., Villeveille C., Novák P.* // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. № 23. P. 8589. <https://doi.org/10.1039/c3ta12643a>
3. *Liddle B.J., Collins S.M., Bartlett B.M.* // Energy Environ. Sci. 2010. V. 3. № 9. P. 1339. <https://doi.org/10.1039/c0ee00059k>
4. *Buzanov G.A., Simonenko N.P., Zhizhin K.Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 12. P. 1482. [Бузанов А.Г., Симоненко Н.П., Жижин К.Ю. и др. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1246.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619120040>
5. *Feng X., Yang Z., Tang D. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. № 2. P. 1257. <https://doi.org/10.1039/C4CP04087B>
6. *Long B.R., Croy J.R., Park J.S. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161. № 14. P. A2160. <https://doi.org/10.1149/2.0681414jes>
7. *Wang R., Li X., Liu L. et al.* // Electrochem. Commun. 2015. V. 60. P. 70. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.08.003>
8. *Yu Z., Qu X., Dou A. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. № 39. P. 35777. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b12822>
9. *Ohzuku T., Nagayama M., Tsuji K. et al.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. № 27. P. 10179. <https://doi.org/10.1039/c0jm04325g>
10. *Rozier P., Tarascon J.M.* // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162. № 14. P. A2490. <https://doi.org/10.1149/2.0111514jes>
11. *Manthiram A., Knight J.C., Myung S.-T. et al.* // Adv. Energy Mater. 2016. V. 6. № 1. P. 1501010. <https://doi.org/10.1002/aenm.201501010>
12. *Wang J., He X., Paillard E. et al.* // Adv. Energy Mater. 2016. V. 6. № 21. P. 1600906. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600906>
13. *Nipan G.D., Smirnova M.N., Kornilov D.Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 573. [Хунан Г.Д., Смирнова М.Н., Корнилов Д.Ю. и др. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 534.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620040130>
14. *Lu Z., MacNeil D.D., Dahn J.R.* // Electrochem. Solid-State Lett. 2001. V. 4. № 11. P. A191. <https://doi.org/10.1149/1.1407994>
15. *Lu Z., Beaulieu L.Y., Donaberger R.A. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149. № 6. P. A778. <https://doi.org/10.1149/1.1471541>
16. *Thackeray M.M., Kang S.-H., Johnson C.S. et al.* // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. № 30. P. 3112. <https://doi.org/10.1039/b702425h>
17. *Johnson C.S., Li N., Lefief C. et al.* // Electrochem. Commun. 2007. V. 9. № 4. P. 787. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.11.006>
18. *Robertson A.D., Bruce P.G.* // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 10. P. 1984. <https://doi.org/10.1021/cm030047u>
19. *Armstrong A.R., Holzappel M., Nová P. et al.* // JACS 2006. V. 128. № 26. P. 8694. <https://doi.org/10.1021/ja062027>
20. *Fell C.R., Qian D., Carroll K.J. et al.* // Chem. Mater. 2013. V. 25. № 9. P. 1621. <https://doi.org/10.1021/cm4000119>
21. *Sathiya M., Rousse G., Ramesha K. et al.* // Nat. Mater. 2013. V. 12. № 9. P. 827. <https://doi.org/10.1038/nmat3699>
22. *Assat G., Iadecola A., Delacourt C. et al.* // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 22. P. 9714. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03434>
23. *McCalla E., Abakumov A.M., Saubanere M. et al.* // Science. 2015. V. 350. № 6267. P. 1516. <https://doi.org/10.1126/science.aac8260>
24. *Pechen L.S., Makhonina E.V., Rumyantsev A.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 12. P. 1534. [Печень Л.С., Махонина Е.В., Румянцев А.М. и др. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 12. С. 1522.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618120173>
25. *Makhonina E.V., Pechen L.S., Volkov V.V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. № 2. P. 301. [Махонина Е.В., Печень Л.С., Волков В.В. и др. // Изв. АН. Сер. хи-

- мическая. 2019. С. 301.]  
<https://doi.org/10.1007/s11172-019-2386-6>
26. *Pechen L.S., Makhonina E.V., Rumyantsev A.M. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. № 2. P. 293. [*Печень Л.С., Махонина Е.В., Румянцев А.М. и др.* // Изв. АН. Сер. химическая. 2019. № 2. С. 293.]  
<https://doi.org/10.1007/s11172-019-2385-7>
27. *Qi-Hui W., Thissen A., Jaegermann W.* // Chin. Phys. Lett. 2006. V. 23. № 8. P. 2202.  
<https://doi.org/10.1088/0256-307X/23/8/066>
28. *Kochur A.G., Ivanova T.M., Shchukarev A.V. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2010. V. 74. № 5. P. 625.  
<https://doi.org/10.3103/S1062873810050126>
29. *Moses A.W., Flores H.G.G., Kim J.-G. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 253. № 10. P. 4782.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.10.044>
30. *Biesinger M.C., Payne B.P., Grosvenor A.P. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. № 7. P. 2717.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>
31. [https://srdata.nist.gov/xps/main\\_search\\_menu.aspx](https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx)
32. *Apte A., Tare V., Bose P.* // J. Hazard. Mater. 2006. V. 128. № 2–3. P. 164.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.057>
33. *Armstrong A.R., Dupre N., Paterson A.J. et al.* // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 16. P. 3106.  
<https://doi.org/10.1021/cm034964b>
34. *Thackeray M.M.* // Prog. Solid State Chem. 1997. V. 25. № 1–2. P. 1.  
[https://doi.org/10.1016/S0079-6786\(97\)81003-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6786(97)81003-5)
35. *Nisar U., Amin R., Shakoob A. et al.* // Emergent Mater. 2018. V. 1. № 3–4. P. 155.  
<https://doi.org/10.1007/s42247-018-0014-0>
36. *Mangani I.R., Park C.W., Yoon Y.K. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2007. V. 154. № 4. P. A359.  
<https://doi.org/10.1149/1.2509096>
37. *Wang W., Meng J., Yue X. et al.* // Chem. Commun. 2018. V. 54. № 98. P. 13809.  
<https://doi.org/10.1039/C8CC07660J>
38. *Sun Y., Cong H., Zan L. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces 2017. V. 9. № 44. P. 38545.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b12080>
39. *Huang Z., Xiong T., Lin X. et al.* // J. Power Sources. 2019. V. 432. P. 8.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.05.069>