

УДК 546.05; 546.06; 546.136

ЭФФЕКТ ДОПИРОВАНИЯ ТИТАНОМ ОБОГАЩЕННЫХ ЛИТИЕМ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2022 г. Л. С. Печень^{а,*}, Е. В. Махонина^а, А. Е. Медведева^а,
Ю. А. Политов^а, академик РАН И. Л. Еременко^а

Поступило 28.09.2021 г.

После доработки 14.01.2022 г.

Принято к публикации 19.01.2022 г.

Изучено влияние допирования титаном обогащенного литием оксида $\text{Li}_{1,2}(\text{Mn}_{0,67}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,15}\text{Ti}_{0,02})_{0,8}\text{O}_2$ на его функциональные свойства в качестве катодного материала литий-ионного аккумулятора. Синтез проводили методом соосаждения карбонатного прекурсора с последующей твердофазной реакцией. Введение титана в количестве 2 ат. % в позиции переходных металлов привело к увеличению энергоемкости и улучшению циклируемости материала. Получены данные о положительном влиянии допанта на кинетику процессов, происходящих в катодном материале при циклировании.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, катодный материал, обогащенный литием оксид переходных металлов, допирование, титан

DOI: 10.31857/S2686953522010083

На сегодняшний день ведется большое количество исследований, связанных с разработкой материалов для химических источников тока, в частности литий-ионных аккумуляторов [1–3]. Увеличение энергоемкости материала положительного электрода – одна из важнейших задач литий-ионных технологий. Слоистые оксиды переходных металлов (ПМ), обогащенные литием $x\text{Li}_2\text{MO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$), в перспективе являются лучшими претендентами на роль высокоэнергоемких катодных материалов [4–6]. За счет электрохимической активации фазы Li_2MO_3 , сопровождающейся редокс-активностью не только ПМ, но и кислорода, материалы способны отдавать более $250 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ (среднее разрядное напряжение около 3.5 В) при разряде литиевой ячейки [7, 8].

Ранее были исследованы методы получения оксидов различного состава по соотношению фаз Li_2MO_3 и LiMO_2 [9, 10], а также изучено влияние катионного замещения магнием, хромом и цирконием на позиции ПМ [9]. В работе [9] сделано предположение о влиянии энергии связи допанта с кислородом на миграцию ПМ в литиевые слои, что в последующем приводит к образованию шпиннелеподобной фазы в исследуемых оксидах. Однако, помимо энергии связи с кислородом, на

электронную структуру, микроструктуру и последующие физико-химические и электрохимические показатели обогащенных литием оксидов могут влиять заряд вводимого допанта и его ионный радиус. Замещение кобальта как самого дорогостоящего и токсичного элемента в триаде Mn-Ni-Co является предпочтительным при варьировании состава слоистых оксидов ПМ. В настоящей работе проведено частичное замещение ионами Ti^{4+} ионов переходных металлов за счет уменьшения концентрации Co^{3+} в составе оксида $\text{Li}_{1,2}(\text{Mn}_{0,67}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,15}\text{Ti}_{0,02})_{0,8}\text{O}_2$ с целью изучения влияния такого замещения на функциональные свойства катодного материала. Ионы титана отличаются от ионов кобальта как зарядом, так и ионным радиусом.

Для синтеза использовали метод соосаждения прекурсора состава $\text{Mn}_{0,68}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,15}\text{CO}_3$, условия синтеза описаны в работе [8]. Полученный карбонатный прекурсор смешивали с необходимым количеством моногидрата гидроксида лития $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и оксида титана TiO_2 в вибрационной мельнице Retsch MM2 с использованием циркониевых стаканов и шаров. Затем смесь последовательно отжигали в муфельной печи при температурах 480°C (6 ч) и 900°C (12 ч) с промежуточной гомогенизацией образца (обозначение LR-Ti) в вибрационной мельнице. Образец сравнения получали из карбонатного прекурсора того же состава. На стадии твердофазной реакции к прекурзору добавляли необходимое количество $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и Co_3O_4 , и отжигали образец (обозна-

^а Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

*E-mail: lidia.s.maslennikova@gmail.com

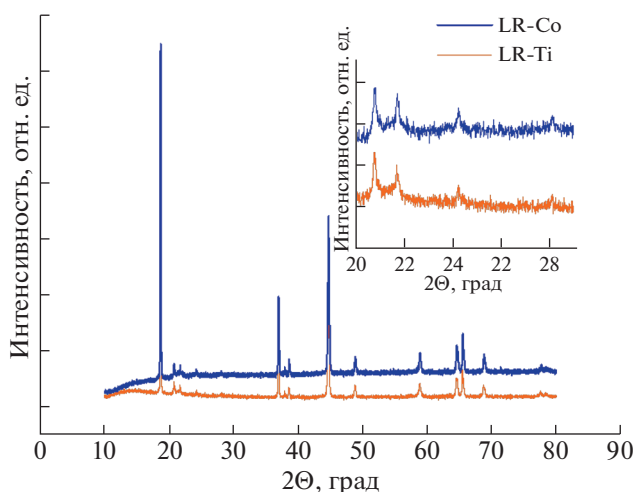


Рис. 1. Дифрактограммы оксидов LR-Co и LR-Ti. На вставке приведены увеличенные фрагменты дифрактограмм в области низкой интенсивности, пики принадлежат моноклинной фазе.

чение LR-Co) в муфельной печи при тех же условиях.

Полученные материалы охарактеризованы методом рентгенофазового анализа (РФА). Дифрактограммы образцов LR-Co и LR-Ti (рис. 1) очень схожи и типичны для полученных нами ранее оксидов [9]. Основные пики на дифрактограммах отнесены к тригональной структуре (LiMO_2 , $M = \text{Mn, Ni, Co}$) с пространственной группой $R\bar{3}m$, пики низкой интенсивности в диапазоне углов $2\theta = 20^\circ - 30^\circ$ описаны на базе моноклинной фазы (Li_2MO_3) с пространственной группой $C2/m$.

Проведено уточнение дифрактограмм методом Ритвельда. Пики моноклинной фазы перекрываются с таковыми для тригональной модификации, поэтому достоверно оценить параметры ячейки и размер областей когерентного рассеяния (ОКР) для моноклинной фазы не представляется возможным. Для $R\bar{3}m$ фазы по более интенсивным линиям возможно достаточно корректное определение параметров ячейки и размеров ОКР (табл. 1).

Таблица 1. Размер ОКР и параметры элементарной ячейки тригональной фазы образцов

Образец	LR-Co	LR-Ti
Размер ОКР, нм	100(8)	110(30)
Параметры ячейки:		
a , Å	2.84678(6)	2.85010(11)
c , Å	14.2180(5)	14.2272(10)
V , Å ³	99.788(5)	100.086(10)

Согласно данным табл. 1, образец, допированный титаном, имеет несколько большие параметры ячейки, вероятно, за счет того, что Ti^{4+} имеет больший (0.605 Å) ионный радиус по сравнению с Co^{3+} (0.545 Å) и Mn^{4+} (0.53 Å).

Оксидные материалы имеют схожую морфологию (рис. 2), примерно одинаковый размер агломератов и их распределение по размерам: для оксида LR-Co $D_{50} = 7.9$ мкм, для LR-Ti $D_{50} = 9.7$ мкм. Размер первичных частиц также схож для образцов и лежит в диапазоне от 300 нм до 1.5 мкм.

Количественный анализ элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с (ICP-MS) показал близость полученных значений к заложенным мольным долям всех металлов (табл. 2).

Равномерное распределение всех элементов в образцах подтверждено методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на разных участках образцов.

Полученные обогащенные литием оксиды испытывали в качестве активного материала положительного электрода в полужакейках с металлическим литием, который служил отрицательным электродом. Условия электрохимических испытаний подробно описаны в работах [6, 8]. Поскольку для активации моноклинной фазы, входящей в состав материалов, необходимо напряжение выше 4.5 В, первоначально проводили циклы с постепенным поднятием напряжения до 4.7 В при плотности тока заряда/разряда 20 mA g^{-1} . Далее катодные материалы испытывали в течении 50–100 циклов в диапазоне напряжений 2.5–4.7 В при плотностях тока 20 и 80 mA g^{-1} .

На рис. 3а приведены результаты циклирования образцов в диапазоне напряжений 2.5–4.7 В при разных плотностях тока заряда/разряда.

Согласно полученным данным (рис. 3) при циклировании малой плотностью тока (20 mA g^{-1}) катодные материалы показывают довольно высокие значения разрядной емкости (280 mA h g^{-1} для LR-Ti и 240 mA h g^{-1} для LR-Co). Образец LR-Ti имеет большие абсолютные значения разрядной емкости, однако ее падение к 60-му циклу практически одинаково для обоих катодных материа-

Таблица 2. Данные химического анализа методом ICP-MS

Образец	Элементный анализ, ат. доли ^a				
	Li	Mn	Ni	Co	Ti
LR-Co	1.54	0.68	0.16	0.16	–
LR-Ti	1.55	0.68	0.17	0.14	0.02

^a Относительное стандартное отклонение 1–2%.

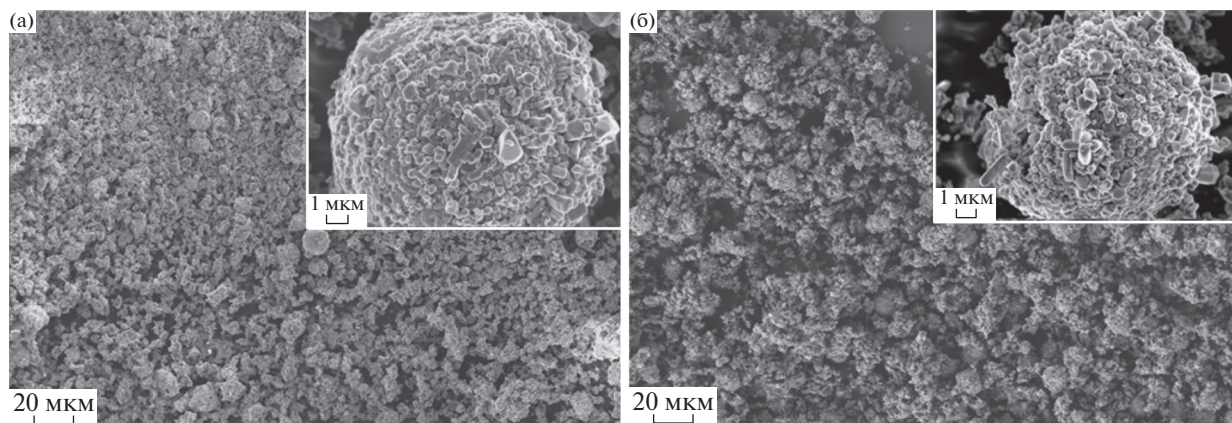


Рис. 2. Микрофотографии образцов LR-Co (а), LR-Ti (б) при разном увеличении.

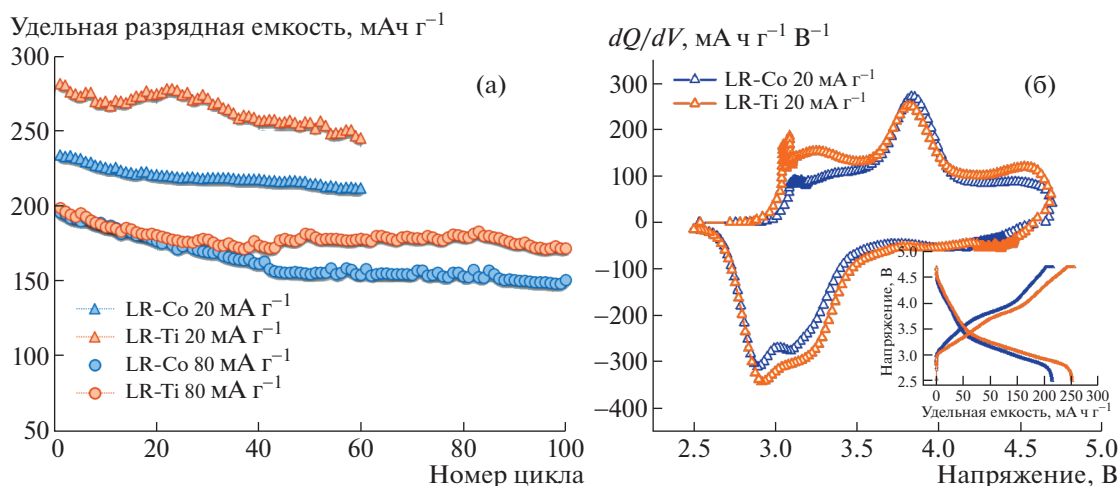


Рис. 3. Зависимости разрядной емкости образцов LR-Co, LR-Ti от номера цикла при разных плотностях тока (а); зависимость первой производной емкости по напряжению dQ/dV от напряжения на 50-м цикле (б), на вставке показаны соответствующие им зарядно-разрядные кривые. Диапазон напряжений 2.5–4.7 В.

лов – около 10%. При циклировании большей плотностью тока (80 mA г^{-1}) на первых циклах значения разрядной емкости для обоих образцов близки и составляют около 200 mA ч г^{-1} . Однако после 40-го цикла образец с титаном показывает лучшие результаты. Так, для него к 55-му циклу падение емкости составило 11%, а к 100-му – 14%, тогда как для LR-Co – 21 и 25% соответственно.

Пики на зависимостях первой производной емкости по напряжению (dQ/dV) от значения напряжения соответствуют окислительно-восстановительным потенциалам ПМ при работе аккумуляторной ячейки. В ходе циклирования катодных материалов на основе обогащенных литием оксидов часть материала постепенно претерпевает структурную перестройку с формированием дефектной шпинелеподобной фазы [13]. Окислительно-восстановительные потенциалы в области

низких напряжений dQ/dV -кривых (на рис. 3б приведены данные 50-го цикла, плотность тока 20 mA г^{-1}) можно отнести к процессам, происходящим в этой постепенно формирующейся фазе [14]. Вместе с тем при плотности тока 80 mA г^{-1} интенсивность пиков на dQ/dV -кривых (на рисунке не приведены) значительно меньше для обоих образцов, что может указывать как на то, что формирование этой фазы кинетически затруднено, так и на кинетически лимитированную редокс-реакцию шпинелеподобной фазы. Для допированного титаном образца пики на dQ/dV -кривых в области низких напряжений выражены более явно при разных скоростях циклирования, что может свидетельствовать о том, что введение титана, вероятно, влияет на кинетику процессов, происходящих в ходе циклирования. Анодный пик при 3.8 В и обратный пик на катод-

ной части в области 3.15–3.20 В соответствуют окислительно-восстановительным потенциалам ПМ в тригональной фазе материала.

Кроме того, из рис. 3б видно, что для обоих катодных материалов наблюдается большой гистерезис зарядного и разрядного напряжений, который также может быть связан с происходящими структурными перестройками в оксидах. При этом допирование титаном положительно влияет и на этот параметр: для LR-Ti гистерезис меньше, а среднее разрядное напряжение выше.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты показывают, что допирование титаном приводит к увеличению удельной энергоемкости и лучшей циклируемости обогащенного литием катодного материала. Помимо влияния на кинетику процессов интеркаляции–деинтеркаляции лития и/или структурных и фазовых переходов, введение титана может приводить к появлению кислородных вакансий и изменению локальной электронной структуры оксидов. Последний фактор, по данным [15, 16], оказывает существенное влияние на редокс-реакцию кислорода и пути ее протекания.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Авторы работы выражают благодарность к.х.н. Румянцеву Александру Михайловичу и к.х.н. Коштылю Юрию Михайловичу (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) за проведение анализа распределения частиц по размерам и части электрохимических исследований, и к.х.н. Головешкину Александру Сергеевичу (ИНЭОС РАН) за проведение рентгенофазового анализа.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ (№ 20-13-00423).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Booth S.G., Nedoma A.J., Anthonisamy N.N., Baker P.J., Boston R., Bronstein H., Clarke S.J., Cussen E.J., Daramalla V., De Volder M., Dutton S.E., Falkowski V., Fleck N.A., Geddes H.S., Collapally N., Goodwin A.L., Griffin J.M., Haworth A.R., Hayward M.A., Hull S., Inkson B.J., Johnson B.J., Lu Z., Macmanus-Driscoll J.L., De Irujo Labalde X.M., McClelland I., McCombie K., Murdock B., Nayak D., Park S., Pérez G.E., Pickard C.J., Piper L.F.J., Playford H.Y., Price S., Scanlon D.O., Stal-lard J.C., Tapia-Ruiz N., Zhu B., Cussen S.A. // *APL Mater.* 2021. V. 9. P. 109201. <https://doi.org/10.1063/5.0051092>
2. Kulova T.L., Gavrilin I.M., Kudryashova Y.O., Skundin A.M. // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. № 6. P. 775–776. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.11.029>
3. Istomin S.Ya., Lyskov N.V., Mazo G.N., Antipov E.V. // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. № 6. P. 644–676. <https://doi.org/10.1070/RCR4979>
4. Ding Y., Cano Z.P., Yu A., Lu J., Chen Z. // *Electrochem Energy Rev.* 2019. V. 2. P. 1–28. <https://doi.org/10.1007/s41918-018-0022-z>
5. Hong J., Gwon H., Jung S.-K., Ku K., Kang K. // *J. Electrochem. Soc.* 2015. V. 162. № 14. P. A2447–A2467. <https://doi.org/10.1149/2.0071514jes>
6. Rozier P., Tarascon J.M. // *J. Electrochem. Soc.* 2015. V. 162. № 14. P. A2490–A2499. <https://doi.org/10.1149/2.0111514jes>
7. Eum D., Kim B., Kim S.J., Park H., Wu J., Cho S.-P., Yoon G., Lee M.H., Jung S.-K., Yang W., Seong W.M., Ku K., Tamwattana O., Park S.K., Hwang I., Kang K. // *Nat. Mater.* 2020. V. 19. P. 419–427. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0572-4>
8. Nayak P.K., Erickson E.M., Schipper F., Penki T.R., Munichandraiah N., Adelhelm P., Sclar H., Amalraj F., Markovsky B., Aurbach D. // *Adv. Energy Mat.* 2018. V. 8. P. 1702397. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702397>
9. Makhonina E.V., Pechen L.S., Volkov V.V., Rummyantsev A.M., Koshtyal Y.M., Dmitrienko A.O., Politov Y.A., Pervov V.S., Eremenko I.L. // *Russ. Chem. Bull.* 2019. V. 68. P. 301–312. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2386-6>
10. Makhonina E.V., Maslennikova L.S., Volkov V.V., Medvedeva A.E., Rummyantsev A.M., Koshtyal Y.M., Maximov M.Y., Pervov V.S., Eremenko I.L. // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 474. P. 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.159>
11. Pechen L.S., Makhonina E.V., Medvedeva A.E., Rummyantsev A.M., Koshtyal Y.M., Politov Y.A., Goloveshkin A.S., Eremenko I.L. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 777–788. <https://doi.org/10.1134/S0036023621050144>
12. Pechen L.S., Makhonina E.V., Rummyantsev A.M., Koshtyal Y.M., Pervov V.S., Eremenko I.L. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. P. 1534–1540. <https://doi.org/10.1134/S0036023618120173>
13. Печень Л.С. Оксидные электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов. Поиск путей достижения высоких электрохимических характеристик структур, обогащенных литием: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. / Печень Л.С. Москва, 2021. 165 с.
14. Thackeray M.M. // *Prog. Solid State Chem.* 1997. V. 25. P. 1–71. [https://doi.org/10.1016/S0079-6786\(97\)81003-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6786(97)81003-5)
15. Assat G., Tarascon J.-M. // *Nat. Energy.* 2018. V. 3. P. 373–386. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0097-0>
16. Assat G., Foix D., Delacourt C., Iadecola A., Dedryvère R., J.-M. // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. P. 2219. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02291-9>

EFFECT OF Ti DOPING ON Li-RICH CATHODE MATERIALS

**L. S. Pechen^{a,#}, E. V. Makhonina^a, A. E. Medvedeva^a,
Yu. A. Politov^a, and Academician of the RAS I. L. Eremanko^a**

^a*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

[#]*E-mail: lidia.s.maslennikova@gmail.com*

The influence of Ti doping on the functional properties of $\text{Li}_{1.2}(\text{Mn}_{0.68}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.15}\text{Ti}_{0.02})_{0.8}\text{O}_2$ Li-rich cathode material for lithium-ion batteries was studied. The oxide was synthesized by coprecipitation of the appropriate carbonate precursor followed by a solid-state reaction. Ti doping in the transition metal sites in amounts of 2 at. % leads to an increase in the material energy and improving its cycling performance. The evidence in favor of positive doping influence on the kinetics of the processes occurring in the cathode material during cycling was obtained.

Keywords: lithium-ion battery, cathode material, Li-rich oxide, doping, titanium