

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА, СОДЕРЖАЩЕГО КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$, Li_2MnO_3 , LiNiO_2

© 2020 г. М. Монаджем^{а, б, *}, Ф. Молламин^б, П. Т. Ту^б, М. Отади^а, А. Алихоссейни^а,
Д. Т. М. Дунг^б, Д. М. Чиен^б

^аОтделение химической технологии, Центральный Тегеранский филиал, Исламский Университет Азад,
Тегеран, Иран

^бИнститут нанотехнологии (ИН), Вьетнамский национальный университет Хошимин (ВНУ ХШМ),
Хошимин, Вьетнам

*e-mail: Maj.monajjemi@iauctb.ac.ir

Поступила в редакцию 10.11.2018 г.

После доработки 27.05.2019 г.

Принята к публикации 29.07.2019 г.

Систему $(1 - n - m)\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ синтезировали золь–гель методом. Стехиометрические количества LiNO_3 , $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ были использованы в качестве исходных материалов лития, марганца, кобальта и никеля для получения 28 образцов $(1 - n - m)\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$, соответственно. Показано, что “ $\text{Li}_{1.333}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.267}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$ ” является лучшим составом для катодного материала среди этих составов. Очевидно, что используемое количество кобальта в этом образце ниже по сравнению с LiCoO_2 , что является преимуществом с точки зрения проблемы стоимости и токсичности. Зарядно-разрядные характеристики упомянутых катодных материалов были исследованы путем проведения циклических испытаний в диапазоне 2.2–4.5 В. Наши результаты подтвердили, что эти системы могут помочь устранить такие недостатки кобальта, как его стоимость и токсичность, при этом рабочие характеристики таких систем аналогичны катодному материалу LiCoO_2 .

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, золь–гель метод, катодный материал

DOI: 10.31857/S042485702003007X

ВВЕДЕНИЕ

Переходные элементы катодных материалов, включая никель, марганец, кобальт (НМК), являются особенными металлами для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) из-за их потенциалов, обеспечивающих работу при высоких напряжениях и накопление большого количества энергии в небольшом объеме. Хотя Ni в НМК дает высокую способность к накоплению энергии, он также пассивен и нестабилен, со склонностью к разрушительным реакциям с электролитом. Как видно из табл. 1, НМК ЛИА имеют как преимущества, так и недостатки [1–5]. Основным недостатком кобальта является его стоимость и токсичность, и как правило его производство в два раза дороже, чем никеля. Это один из важных факторов при рассмотрении вопроса об использовании его в массовых потребительских товарах, поскольку любая дополнительная стоимость является основной проблемой. Фактор безопасности также имеет решающее значение для литий-ионных аккумуляторов, эта проблема проявляется в аккумуляторах большого размера по сравнению

с аккумуляторами небольшого размера, то есть аккумуляторы для электромобиля имеют больший риск возгорания по сравнению с аккумуляторами для сотовых телефонов. Когда в качестве катодного материала используется смешанный твердый раствор, взрыв аккумуляторов можно контролировать, особенно при легировании других элементов, таких как Mg и Al. Кроме того, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ безопасен для окружающей среды по сравнению с изолированным катодом, таким как LiCoO_2 [4, 5].

Цель данного исследования заключается в том, чтобы найти тройной твердый раствор катодного материала на основе литированного НМК, который является выгодной заменой дорогого и токсичного LiCoO_2 . Поэтому была рассмотрена комбинация тройной диаграммы состава, включающей $(1 - x - y)\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$, $x\text{Li}_2\text{MnO}_3$ и $y\text{LiCoO}_2$. ЛИА на основе НМК оказались наиболее интересными для ученых в целях замены LiCoO_2 , о чем впервые сообщили Rossen et al. в 1992 г. [6] для состава $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$.

Таблица 1. Характеристики коммерческих катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов [5]

Материал	Потенциал относительно Li/Li ⁺	Емкость, мА ч г ⁻¹	Энергия, Вт ч кг ⁻¹	Преимущества	Недостатки
LiCoO ₂	3.9	140	546	Низкие	Высокие
НКА (никель, кобальт, алюминий)	3.8	180–200	680–760	Медленная реакция с электролитом Высокая емкость, высокое напряжение Отличная производительность	Высокая стоимость Ni и Co
НМК (никель, марганец, кобальт)	3.8	160–170	610–650	Высокая емкость, высокое рабочее напряжение Медленная реакция с электролитом Невысокая безопасность (выделение кислорода)	Высокая стоимость Ni и Co
LiMn ₂ O ₄ (ЛМО)	4.1	100–120	410–492	Низкая стоимость, невысокая безопасность (выделение кислорода), отличная способность работать при высоких скоростях заряда–разряда, высокое рабочее напряжение	Низкая емкость, влияющая на срок службы при циклировании
LiFePO ₄ (LFP)	3.45	150–170	518–587	Низкая стоимость, отличная способность работать при высоких скоростях заряда–разряда, медленная реакция с электролитом, отличная безопасность (выделение кислорода)	Низкое напряжение Низкая емкость

Подобную статью Россена [6] работу опубликовали в 1998 г. Saphr et al. [7], которые исследовали электрохимическое поведение и выяснили, что Ni в качестве активного иона и Mn присутствовали в степени окисления “+2” и “+4”, а не “+3”. Они проявляются при температуре 750°C, при этом наблюдается большое снижение емкости: от 150 до 125 мА ч/г после 25 циклов и до 75 мА ч/г после 50 циклов. Никель, который имеет степени окисления от +2 до +4, является активным материалом в составе этого катода, в то время как степень окисления марганца равна +4, и отсутствует искажение Яна–Теллера для марганца со степенью окисления +3 (Mn⁺³). Makimura и соавторы [8] представили начальный разряд около 150.5 мА ч/г в течение 30 циклов при 4.35 В, и снова в 2003 г. [9] их результаты показали 200 мА ч/г обратимой емкости LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O₂ для напряжения 2.5–4.5 В после 30 циклов [9].

Очевидно, что смешение в правильных мольных долях различных переходных элементов [8, 9] для получения преимуществ по эффективности каждого привело к открытию материалов такого типа. Поэтому эти материалы относятся к классу Li(Ni_(1-x-y)Mn_xCo_y)O₂, о которых впервые написали в 1999 и 2000 гг. Liu и Yoshio соответственно [10, 11]. Они показали, что увеличение кобальта стабилизирует состав, блокирует поступление Ni в слои лития. Между тем никель и марганец обеспечивают структурную стабильность и высокую емкость соответственно. Поскольку слишком большое количество кобальта вызывает снижение емкости, а большое количество никеля и марганца создает проблемы при смешивании катионов и шпинельных структур, то смешивание этих элементов должно быть оптимизировано в подходящих мольных долях.

Макимура и его коллеги в 2001 г. синтезировали слоистое соединение $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ [12] и показали, что этот катод имеет обратимую разрядную емкость около 205 мА ч/г в диапазоне 2.6–4.5 В, включая способность работать на больших скоростях и термическую стабильность.

Для соответствующей стехиометрии $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_{(1-2x)}\text{Mn}_x)\text{O}_2$, $x = 1/3$, средние степени окисления должны составлять +3, например Mn^{+4} , Co^{+3} и Ni^{+2} , при этом электрохимическая реакция будет протекать в диапазоне потенциалов 2.5 до 4.4 В относительно литиевого электрода сравнения (посредством реакции двухэлектронного переноса между $\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+4}$ и $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+4}$) [13]. В дополнение к такому электрохимическому явлению, было показано еще несколько исследованных катодов на основе $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ [14], $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ и $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ [15]. Хотя способность работать при высоких скоростях заряда–разряда этого материала меньше, чем у LiCoO_2 , термическая стабильность намного лучше.

Данная работа сосредоточена на различных составах двойных и тройных твердых растворов, содержащих Li_2MnO_3 , LiNiO_2 и $(1-n-m)\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ (схема 1). В настоящее время Li_2MnO_3 отличается своей подходящей емкостью, лучшей безопасностью, нетоксичностью и меньшей стоимостью по сравнению с LiCoO_2 [16].

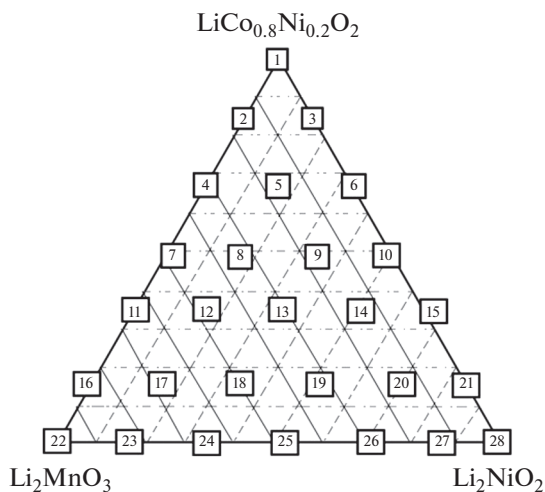


Схема 1. Двойная и тройная диаграмма составов $(1-n-m)\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$, $m\text{Li}_2\text{MnO}_3$ и $n\text{LiNiO}_2$.

Li_2MnO_3 , который можно представить как $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$, имеет структуру, аналогичную LiCoO_2 , но в слоях переходных металлов наблюдается сверхрешеточное упорядочение Li^+ и Mn^{4+} . Li_2MnO_3 имеет слоистую структуру, которая состоит из чередующихся ионов лития и марганца (в соотношении 1 : 2 соответственно), и эти слои разделены слоями, состоящими из атомов кислорода.

Поскольку марганец присутствует в степени окисления +4, дальнейшее окисление при низких напряжениях невозможно, поэтому Li_2MnO_3 может быть электрохимически неактивным, тогда как при более высоких напряжениях, т.е. больше 4.4 В, ионы лития будут экстрагироваться из этого материала (с образованием Li_2O) сквозь слой MnO_2 . Между тем, упомянутый механизм является односторонним и необратимым, поэтому только один ион Li^+ может вернуться во время разряда в структуру LiMnO_2 , которая является активным материалом. Дополнительный атом лития, который необратимо извлекается в процессе заряда, приписывают более высокой емкости. Использование катодов с Li_2MnO_3 важно из-за упрощения механизма интеркаляции, а также обеспечения структурной стабильности во время этой интеркаляции [17].

Твердые растворы были в основном выбраны с точки зрения получения катодной композиции с превосходной эффективностью циклируемости, емкости и структурной стабильности, а также с низкими затратами. В нескольких работах твердые растворы были использованы в качестве катодного материала, включая как двойные, так и тройные системы [18, 19]. Твердые растворы, содержащие Li_2MnO_3 , были сочтены пригодными для двух основных целей: одной – извлечения двух ионов Li^+ при напряжениях больше 4.4 В, что дает дополнительное количество начальных зарядных емкостей, и второй – того факта, что MnO_2 при извлечении лития обеспечивает хорошую структурную стабильность в этом составе.

Примечательно, что исходные кристаллические структуры катодного материала не только определяют начальную характеристическую емкость, но и подразумевают стабильность. Состав делиитированных катодных материалов является важным для любого увеличения срока службы при циклировании. Во время экстракции ионов лития никель и кобальт будут окисляться, изменяя степени окисления от +3 до +4, поэтому объем кристаллической ячейки будет меняться. Следовательно, в композиционной системе $(1-n-m)\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ (табл. 2) высокое содержание никеля обычно дает более высокие начальные удельные емкости, в то время как кобальт улучшает структурную стабильность и циклируемость. Ni не только значительно улучшает сохранение емкости [20], но также способствует диффузии Li^+ в составе $(1-n-m)\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$, $m\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $n\text{LiNiO}_2$. Кроме того, при этом подавляются фазовые переходы, которые обычно происходят в LiNiO_2 во время циклирования, и улучшается обратимость заряда–разряда соответствующего состава.

Таблица 2. 28 различных точек состава в соответствии с использованием правила рычага, стехиометрических весов и мольных долей треугольной диаграммы

Образец	Состав	Образец	Состав
1	$\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$	15	$\text{LiNi}_{0.733}\text{Co}_{0.267}\text{O}_2$
2	$\text{Li}_{1.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.666}\text{Mn}_{0.167}\text{O}_2$	16	$\text{Li}_{1.835}\text{Ni}_{0.033}\text{Co}_{0.132}\text{Mn}_{0.835}\text{O}_2$
3	$\text{LiNi}_{0.334}\text{Co}_{0.666}\text{O}_2$	17	$\text{Li}_{1.667}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.132}\text{Mn}_{0.667}\text{O}_2$
4	$\text{Li}_{1.333}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.533}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$	18	$\text{Li}_{1.5}\text{Ni}_{0.368}\text{Co}_{0.132}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$
5	$\text{Li}_{1.167}\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.533}\text{Mn}_{0.167}\text{O}_2$	19	$\text{Li}_{1.333}\text{Ni}_{0.535}\text{Co}_{0.132}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$
6	$\text{LiNi}_{0.467}\text{Co}_{0.533}\text{O}_2$	20	$\text{Li}_{1.167}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.132}\text{Mn}_{0.167}\text{O}_2$
7	$\text{Li}_{1.5}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	21	$\text{LiNi}_{0.868}\text{Co}_{0.132}\text{O}_2$
8	$\text{Li}_{1.333}\text{Ni}_{0.267}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$	22	Li_2MnO_3
9	$\text{Li}_{1.167}\text{Ni}_{0.433}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.167}\text{O}_2$	23	$\text{Li}_{1.833}\text{Ni}_{0.167}\text{Mn}_{0.833}\text{O}_2$
10	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$	24	$\text{Li}_{1.667}\text{Ni}_{0.333}\text{Mn}_{0.667}\text{O}_2$
11	$\text{Li}_{1.667}\text{Ni}_{0.066}\text{Co}_{0.267}\text{Mn}_{0.667}\text{O}_2$	25	$\text{Li}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$
12	$\text{Li}_{1.5}\text{Ni}_{0.233}\text{Co}_{0.267}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	26	$\text{Li}_{1.333}\text{Ni}_{0.667}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$
13	$\text{Li}_{1.333}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.267}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$	27	$\text{Li}_{1.167}\text{Ni}_{0.833}\text{Mn}_{0.167}\text{O}_2$
14	$\text{Li}_{1.167}\text{Ni}_{0.567}\text{Co}_{0.267}\text{Mn}_{0.167}\text{O}_2$	28	LiNiO_2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиты были синтезированы золь–гель методом с помощью простой химической реакции с низкой температурой и высокой степенью гомогенности. Стехиометрические весовые количества LiNO_3 , $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ были использованы в качестве исходных материалов лития, магния, марганца, кобальта и никеля в 28 образцах $(1 - n - m)\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ соответственно. Эти смеси сначала растворяли в 50 мл деионизованной воды, а затем добавляли эквивалентную молярную массу лимонной кислоты (количество лимонной кислоты было равно общему количеству молей Co, Ni и Mn). Все смеси нагревали на водяной бане при 100°C , и в процессе нагревания образовывался прозрачный розовый раствор без каких-либо осадков. Наконец, прозрачный раствор медленно высушили и превращали в гель. Этот раствор непрерывно перемешивали в течение около 20 мин для образования гомогенной гелеобразной смеси, а затем выдерживали на плитке в течение 12–14 ч при температуре около 100°C , чтобы вся дистиллированная вода испарилась. Обычно для получения правильной фазы ацетату требуются две температуры нагрева (низкая и высокая). Стакан, содержащий гель, затем выдерживали в печи и нагревали до 400°C в течение 4–6 ч. Первый нагрев осуществляли при низкой температуре. По существу, на этой стадии все присутствующие ацетаты сгорают, но желаемая фаза не образуется. Термообработанные продукты измельчали в агатовый ступке для получения порошков, а затем порошок прокачивали при $750\text{--}800^\circ\text{C}$ в течение 8–10 ч. Примечательно, что второй нагрев проводили при столь высоких температурах из-за наличия широкого диапазона материалов, присутствующих в компо-

зиции, а также, что более важно, для обеспечения формирования правильной кристаллической структуры. После этого материал, извлеченный из печи, хранили в сухом месте до тех пор, пока из него не изготавливали катоды. Для изготовления катодов полученные продукты сначала смешивали с ацетиленовой сажой и поливинилиденфторидом в N-метилпирролидоне (NMP).

Ацетиленовую сажу добавляли для улучшения электропроводности, а NMP добавляли, главным образом чтобы сохранить целостность смеси. Для систем использовали перчаточный бокс модели kk-011AD (серийный номер: kk-1760) (схема 2).

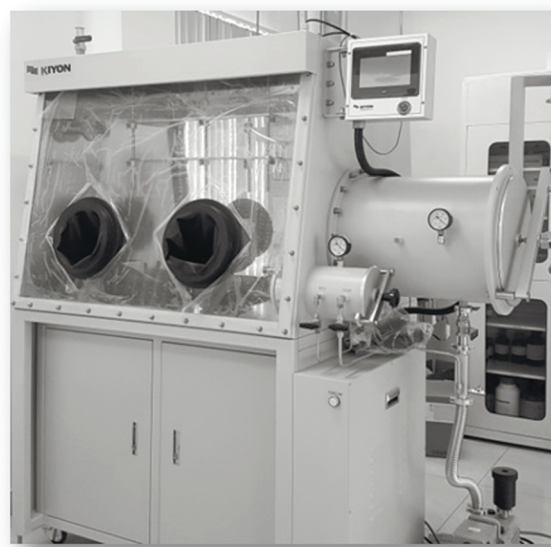


Схема 2. Перчаточный бокс модели kk-011AD в Институте нанотехнологий, Вьетнамский национальный университет (Хошимин, Вьетнам).

Электрохимические исследования проводили с использованием дисковых ячеек типоразмера CR2032, которые состоят из катода, литиевой фольги в качестве анода. Элементы заряжали и разряжали при комнатной температуре в диапазоне напряжений 2.4–4.6 В (относительно Li/Li^+). Циклические вольтамперограммы $\text{Li}_{1.333}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.267}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$ были получены с помощью ИМ6 в диапазоне напряжений 2.4–4.6 В со скоростью сканирования 0.1 мВ с^{-1} . Электрод сравнения и противозлектрод были изготовлены из металлического лития.

Изготовление катода

Фазовую идентичность и кристаллическую структуру материалов исследовали путем измерения дифракции рентгеновских лучей (Bruker, Германия), а морфологию поверхности наблюдали с помощью сканирующей электронной мик-

роскопии (СЭМ) (схемы 3 и 4). Эти виды исследований были выполнены для проверки состава и анализа морфологии синтезированных образцов. На схемах 3 и 4 изображения морфологии, полученные с помощью СЭМ, представлены для частиц размером от 1 до 10 микрон, что важно для повышения эксплуатационных качеств аккумулятора. Образцы были сделаны по методике изготовления катодов, которая обычно используется в лабораторных испытаниях. Было подтверждено, что ни один из электродов не показал видимых дефектов, таких как трещины, присутствующие на поверхности электрода, и что все они имели одинаковую толщину, а также условия синтеза для всех образцов были одинаковыми. Основываясь на наших предыдущих работах, данные были проанализированы на наномолекулярном уровне [21–25].

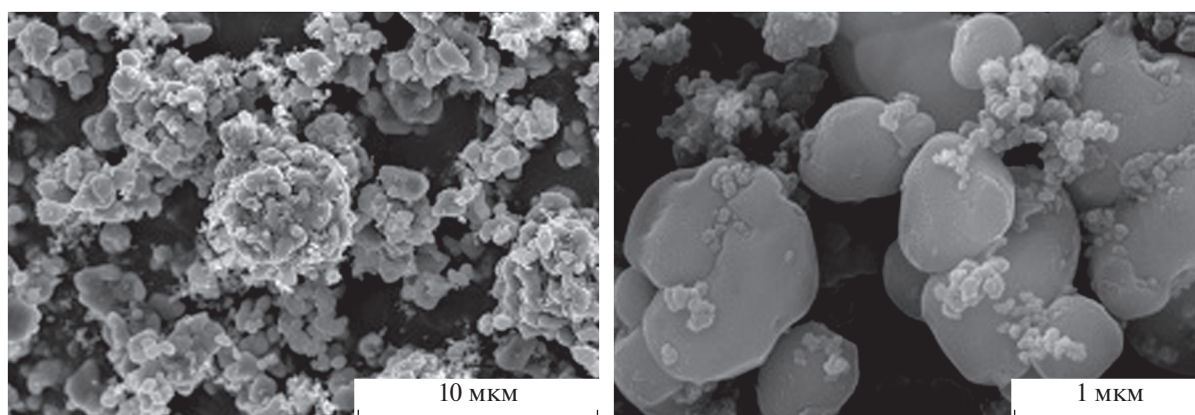


Схема 3. Изображения морфологии, полученные с помощью СЭМ для $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$.

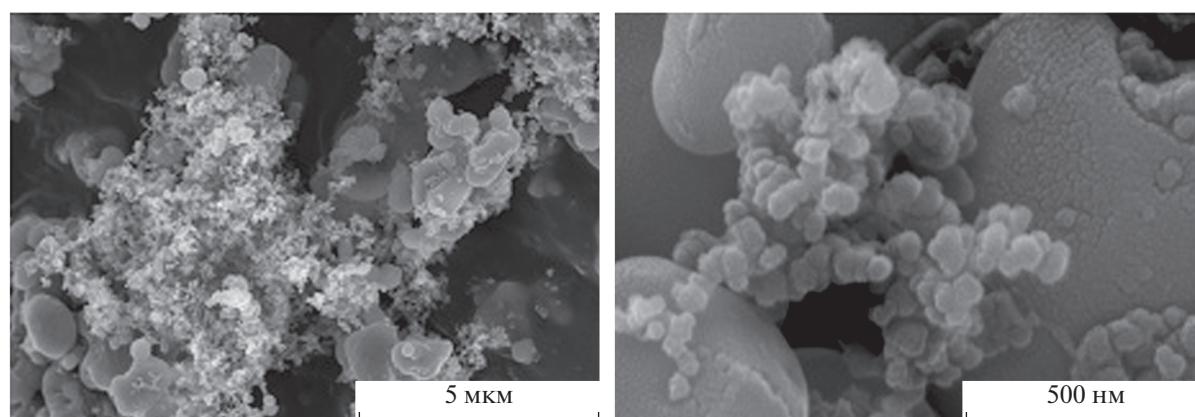


Схема 4. Изображения морфологии, полученные с помощью СЭМ для Li_2MnO_3 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Это исследование используется для определения наилучших составов катодных материалов,

включая системы $(1 - n - m)\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$, $n\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $m\text{LiNiO}_2$ с высокой начальной разрядной емкостью, высокой циклируемостью и низ-

Таблица 3. Обзор емкости и циклируемости для 28 образцов системы $(1 - n - m)\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$

Образец	Состав	Li_2MnO_3	LiNiO_2	$(1 - n - m)\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$	Емкость, мА ч г ⁻¹	Циклируемость
1	Чистый	0	0	1	172.5	49
2	Двойной	0.167	0	0.833	112.3	47
3	Двойной	0	0.167	0.833	109.5	48
4	Двойной	0.333	0	0.667	125.5	51
5	Тройной	0.167	0.167	0.667	149.5	58
6	Двойной	0	0.333	0.667	79.5	69
7	Двойной	0.500	0	0.500	173.5	71
8	Тройной	0.333	0.167	0.500	155.2	51
9	Тройной	0.167	0.333	0.500	159.8	71
10	Двойной	0	0.500	0.500	149.5	70
11	Двойной	0.667	0	0.333	258.5	69
12	Тройной	0.500	0.167	0.333	256.5	97
13	Тройной	0.333	0.333	0.333	255.5	99
14	Тройной	0.167	0.500	0.333	253.5	89
15	Двойной	0	0.667	0.333	140.6	99
16	Двойной	0.833	0	0.167	171.5	70
17	Тройной	0.667	0.167	0.167	151.5	98
18	Тройной	0.500	0.333	0.167	210.2	99
19	Тройной	0.333	0.5	0.167	247.5	99
20	Тройной	0.167	0.667	0.167	201.5	50
21	Двойной	0	0.833	0.167	179.5	95
22	Чистый	1	0	0	140.5	90
23	Двойной	0.833	0.167	0	199.5	95
24	Двойной	0.667	0.333	0	255.5	94
25	Двойной	0.500	0.500	0	249.5	99
26	Двойной	0.333	0.667	0	175.5	45
27	Двойной	0.167	0.833	0	155.5	74
28	Чистый	0	1	0	223.2	90

кой стоимостью по сравнению с существующими катодными материалами литий-ионных аккумуляторов. Изначально было выбрано 28 различных точек состава в соответствии с правилом рычага, стехиометрические веса и мольные доли, чтобы найти оптимальный материал с хорошими электрохимическими характеристиками. Эти 28 точек были выделены на фазовой диаграмме треугольника определенной системы (схема 1 и таблицы 2 и 3) и были синтезированы с помощью золь–гель методов. Фотографии сканирующей электронной микроскопии были сделаны для характеристики приблизительного размера частиц и морфологии поверхности для различных составов, и, как показано на схеме 3 и 4, материалы $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ и Li_2MnO_3 , по-видимому, имеют однородное распределение по размерам с субмикронными раз-

мерами частиц. Фактически такие частицы этих материалов, синтезированные с помощью золь–гель-методов, могут иметь больше преимуществ для механизма интеркаляции и деинтеркаляции электродов во время процессов заряда–разряда, и могут обеспечить большую емкость.

Аналогичные распределения по размеру и морфологии наблюдаются для легированных Mn материалов с различной мольной долей, что свидетельствует о том, что Mn хорошо проникает в чистый $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ для получения идеального состава $\text{Li}_{1.333}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.267}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$ и образования твердого раствора (схема 5), это указывает, что ионы Mn гомогенно растворяются в коллоидном прекурсор перед последующей тепловой обработкой методом прокаливания.

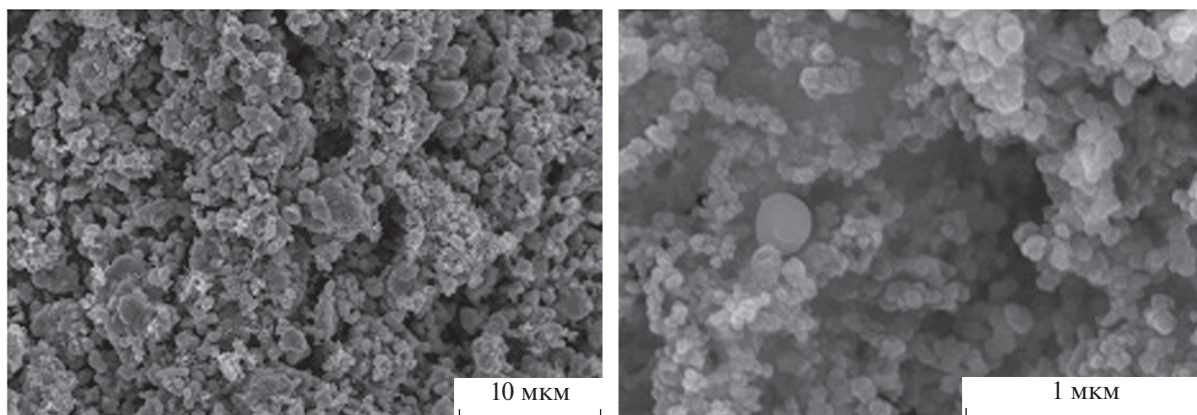


Схема 5. Изображения морфологии, полученные с помощью СЭМ для $\text{Li}_{1.333}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.267}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$.

Кроме того, размеры этого вида частиц $\text{Li}_{1.333}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.267}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$ необходимы для повышения электрохимического КПД электродов за счет уменьшения ионной диффузии при ионном механизме интеркаляции и деинтеркаляции лития. Электрохимическая эффективность этих систем была оценена при комнатной, а также при высоких температурах, поэтому зарядно-разрядные кривые кажутся довольно монотонными, и в ходе реакций экстракции/внедрения лития не происходит значительных структурных переходов.

Как видно из табл. 2 и схемы 1, содержание кобальта уменьшается в направлении треугольника вниз, в то время как образец 22 имеет нулевой процент содержания Ni. Высокое значение Mn обнаружено в образце 22, и его содержание уменьшается в противоположных конечных точках треугольника. Процентное содержание никеля находится в широкой области в треугольнике и также уменьшается вблизи Li_2MnO_3 или $\text{Li}(\text{Li}_{0.33}\text{Mn}_{0.66})\text{O}_2$. Предсказано, у каких композиции емкость и циклируемость напрямую связаны с количеством Mn, Co и Ni. Примечательно, что удельная емкость определяется как величина энергии, которая может быть отнесена к объему или массе (Ач), в то время как способность к быстрому заряду и разряду (которая связана с их конструкцией и значительно варьируется между различными производителями) может быть определена как скорость, с которой заряжается ячейка. Поэтому показатель C представляет собой емкость аккумулятора, деленную на скорость заряда, выраженную в часах. Кривые разрядной емкости этой работы сравнивались с результатом аккумулятора системы C/LiCoO₂ типоразмера 18650 фирмы Sony, который был модифицирован в работе Ehrlich [26].

Поскольку катод LiCoO₂ имеет начальную емкость разряда около 145 мА ч/г [27], то могут быть рассмотрены любые материалы этих составов с начальной емкостью, превышающей это количество (конечно, с подходящей циклируемостью). Образ-

цы тестировались на приборе для циклирования (система тестирования аккумуляторов Arbin BT 2000), в диапазоне напряжений от 2.4 до 4.6 В с низкой скоростью заряда-разряда, составляющей C/10. Первоначальные результаты указывают на широкий разброс и беспорядочность в циклируемости и емкости. Начальная емкость разряда варьировалась от 172.5 до 258.5 мА ч/г. Как емкость, так и циклируемость возрастают от $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ к двойному составу Li_2MnO_3 и LiNiO_2 .

В этой работе программное обеспечение STATISTICA использовалось для анализа данных, где Var1, Var2, Var3 представляют собой Li_2MnO_3 , Li_2NiO_2 и $(1 - n - m)\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$, соответственно, в то время как Var4 поочередно представляет собой емкость и циклируемость (табл. 3 и рис. 1–3).

На рис. 2 представлены профили зависимости напряжения от емкости некоторых образцов для

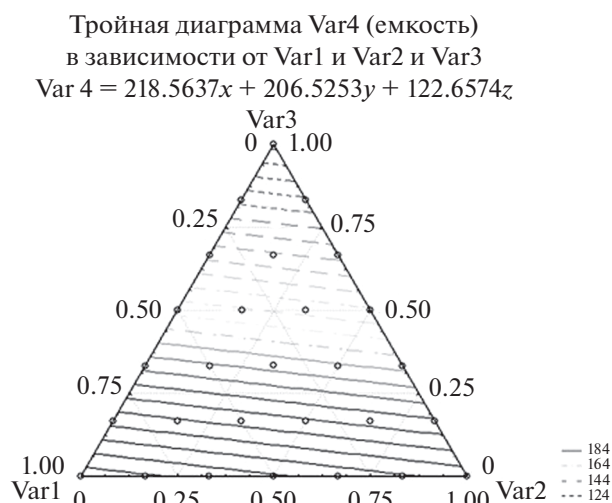


Рис. 1. Тройная зависимость емкости от Var1, Var2 и Var3 для 28 образцов Li_2MnO_3 , Li_2NiO_2 и $(1 - n - m)\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ соответственно.

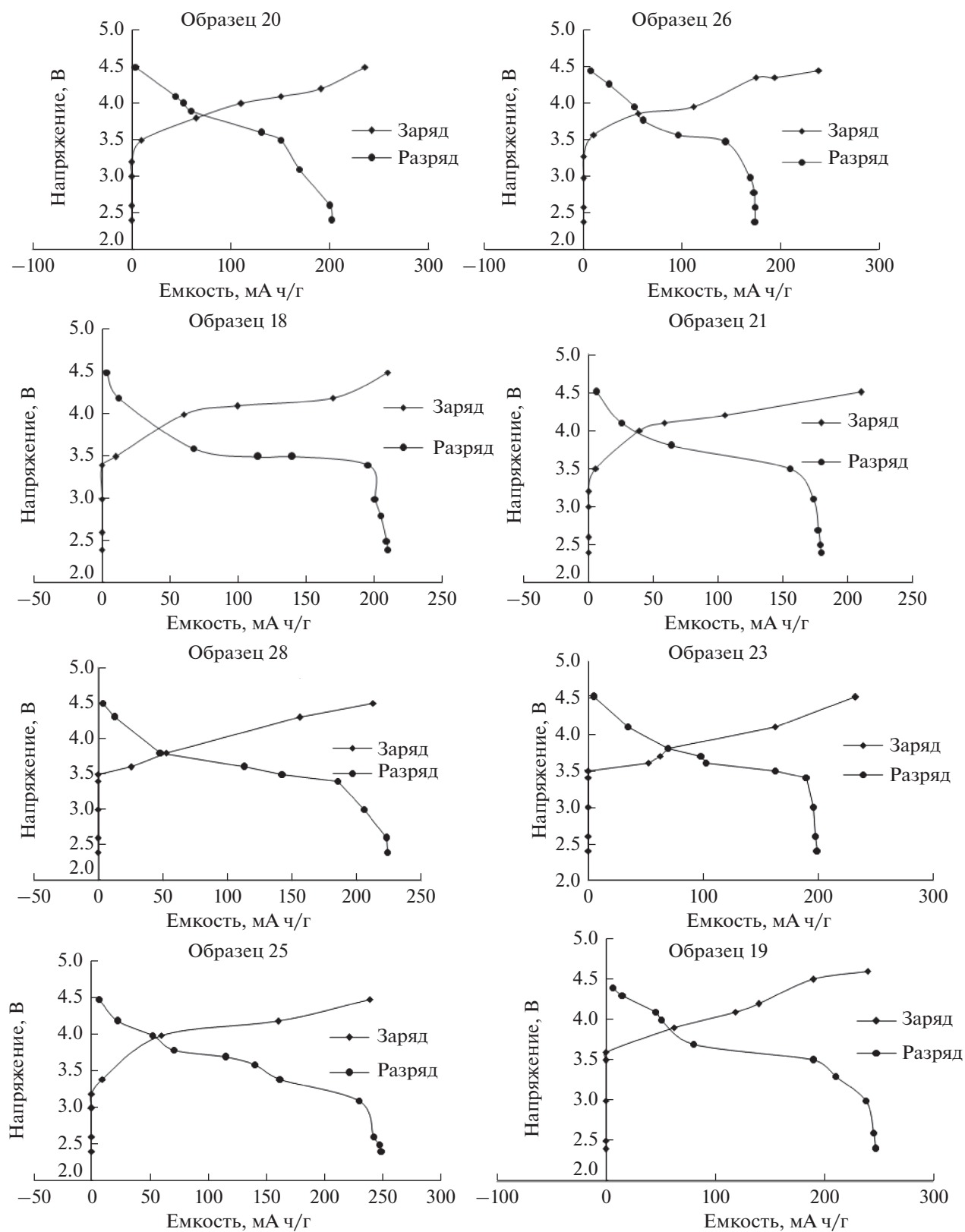


Рис. 2. Зависимости напряжения от емкости для начальных циклов заряда/разряда различных образцов.

Тройная диаграмма Var4 (циклируемость) в зависимости от Var1 и Var2 и Var3
 $Var4 = 91.2435x + 891923y + 484214z$

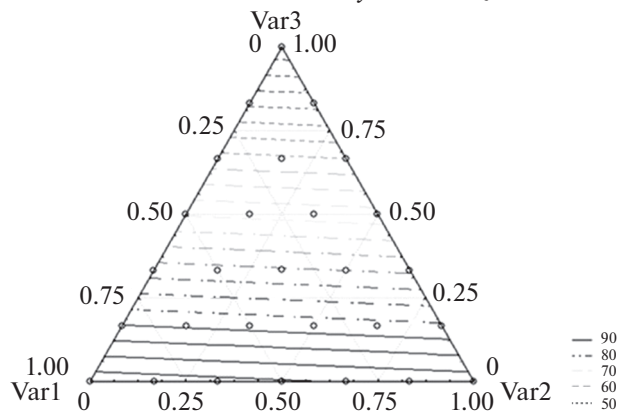


Рис. 3. Тройная зависимость циклируемости от Var1, Var2 и Var3 для 28 образцов Li_2MnO_3 , Li_2NiO_2 и $(1 - n - m)LiCo_{0.8}Ni_{0.2}O_2Li_2MnO_3$ соответственно.

составов $(1 - n - m)LiCo_{0.8}Ni_{0.2}O_2$, mLi_2MnO_3 и $nLiNiO_2$ катодных материалов для начальных циклах заряда/разряда. Хотя образец (11) демонстрирует высокую емкость (около $258.5 \text{ mA ч г}^{-1}$), он обладает низкой циклируемостью. Образцы 13, 25 и 19 демонстрируют хорошую емкость 255.5, 249.5 и 247.5 mA ч/г соответственно, с высокой циклируемостью, в то время как из-за присутствия иона Mn^{4+} образец 22 имеет низкую емкость. Хотя данные такого рода недостаточны для определения подходящего катодного материала с точки зрения значений емкости и циклируемости, статистический анализ может быть полезен для нахождения области наилучшего состава по данным 28 составов. Поэтому необходимо любое исследование в отношении как емкости, так и циклируемости для всех точек треугольника.

В этой работе различные составы используются для исследования новых катодных материалов с двумерной слоистой структурой на диаграмме тройного состава среди изоструктурных материалов.

Хотя Li_2MnO_3 или $Li(Li_{1/3}Mn_{2/3})O_2$ имеет структуру, аналогичную $LiCoO_2$, существует сверхрешеточное упорядочение Mn^{4+} и Li^+ в переходных слоях. $(1 - n - m)LiCo_{0.8}Ni_{0.2}O_2$, который может быть представлен как твердый раствор между $LiCoO_2$ и $LiNiO_2$, представляет собой весьма перспективный катодный материал из-за его улучшенной стабильности и электрохимических характеристик.

В результате анализа среди этих составов были отобраны три образца, которые впоследствии были синтезированы, охарактеризованы и испытаны с высокой точностью. Сравнивая начальную разряд-

Тройная диаграмма Var4 (емкость) в зависимости от Var1 и Var2 и Var3

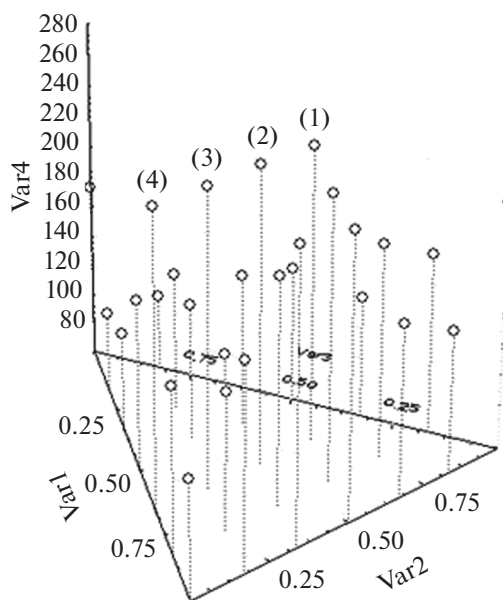


Рис. 4. Три образца композитов $(1 - n - m)LiCo_{0.8}Ni_{0.2}O_2Li_2MnO_3$ (Var3), mLi_2MnO_3 (Var1), $nLiNiO_2$ (Var2) с высокой точностью определения производительности по сравнению с Var1, Var2 и Var3.

Тройная диаграмма Var4 (емкость) в зависимости от Var1 и Var2 и Var3

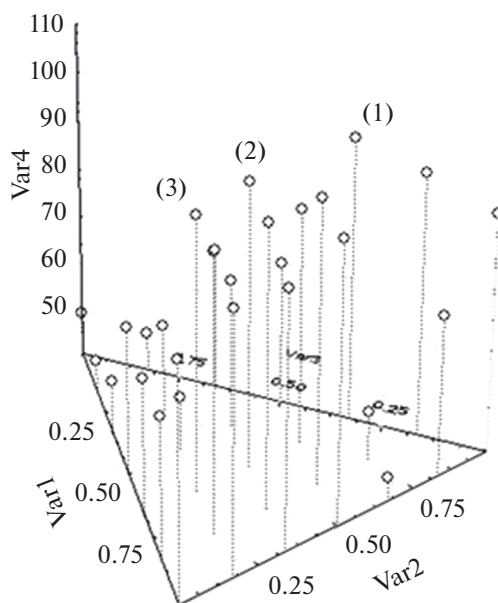


Рис. 5. Три образца композитов $(1 - n - m)LiCo_{0.8}Ni_{0.2}O_2Li_2MnO_3$ (Var3), mLi_2MnO_3 (Var1), $nLiNiO_2$ (Var2) с высокой точностью циклической обработки по сравнению с Var1, Var2 и Var3.

Диаграмма рассеяния множества переменных
в зависимости от Var1 ($(1-n-m)\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$)
Var2 (емкость) = $218.5762 + 118.4738x$
Var3 (циклируемость) = $90.9593 + 41.2322x$

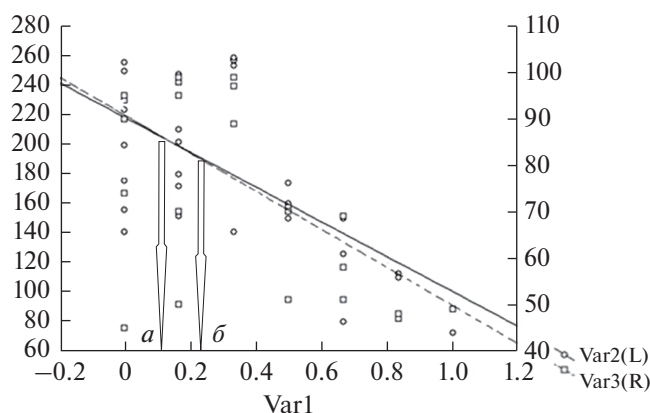


Рис. 6. Области между *a* и *b* имеют перекрытие между линиями пропускной способности и циклами.

Диаграмма рассеяния множества переменных
в зависимости от Var1 (Li_2MnO_3)
Var2 (емкость) = $156.3833 + 68.0916x$
Var3 (циклируемость) = $68.4009 + 26.4383x$

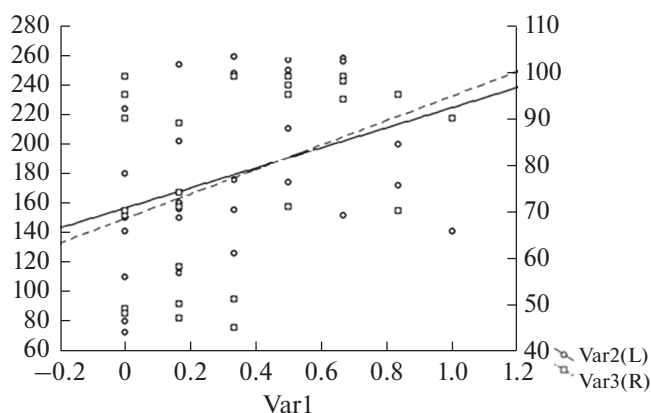


Рис. 7. Линии емкости и циклируемости по сравнению с Li_2MnO_3 .

Диаграмма рассеяния множества переменных
в зависимости от Var1 (Li_2MnO_3)
Var2 (емкость) = $162.3032 + 50.3333x$
Var3 (циклируемость) = $72.2894 + 14.7734x$

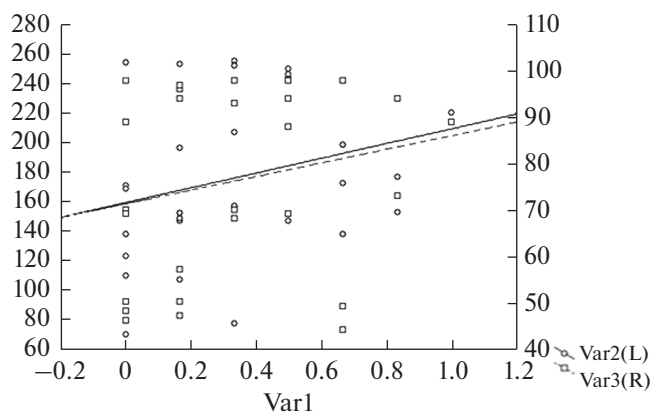


Рис. 8. Линии емкости и циклируемости по сравнению с Li_2NiO_2 .

ную емкость и некоторые дополнительные характеристики получены номера 11, 12, 13 и 14 (рис. 4 и 5, табл. 2 и 3). Поскольку номер 11 представляет собой двойной состав, его нельзя рассматривать в качестве подходящего кандидата катодного материала. Как видно на рис. 6, между двумя числами от 0.1 до 0.22 по оси *X* для $(1-n-m)\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ может наблюдаться перекрывающийся диапазон между емкостью и циклируемостью.

Между тем, как видно на рис. 7 номера 13 и 14 полностью расположены на линиях, и, как видно на рис. 8, номер 13 ($\text{Li}_{1.333}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.267}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$) имеет наибольшую эффективность среди 28 катодных материалов для литий-ионного аккумулятора и

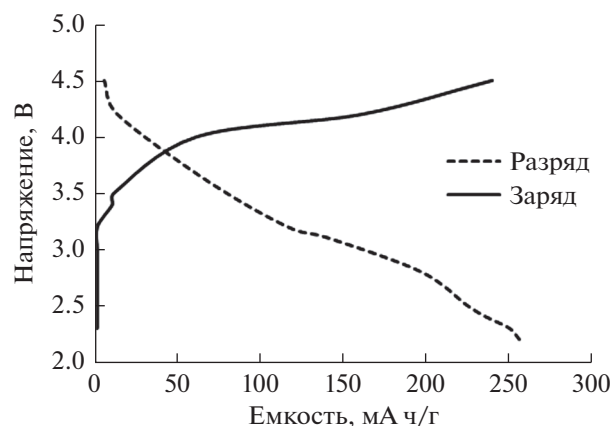


Рис. 9. Зарядно-разрядная емкость $\text{Li}_{1.333}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.267}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$.

предлагается в качестве наилучшего состава для катодного материала в настоящей работе. Очевидно, что используемое количество кобальта в этих образцах ниже по сравнению с LiCoO_2 , что является преимуществом, с точки зрения стоимости и токсичности, в этом исследовании.

Зарядно-разрядные характеристики $\text{Li}_{1.333}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.267}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$ были исследованы путем проведения циклических испытаний в диапазоне напряжений 2.4–4.6 В. Увеличение удельной емкости для $\text{Li}_{1.333}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.267}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$ можно было бы связать с усилением слоистых характеристик с Mn. Повторный образец 13 был использован

для сборки ячейки и подвергнут электрохимическому испытанию с использованием аналогичных условий, циклирование было выполнено в диапазоне напряжений 2.4–4.6 В с постоянной скоростью заряда–разряда C/10 при комнатной температуре (рис. 9). Повторный образец демонстрирует лучшую зарядную и разрядную емкость, чем исходный образец. Это улучшение связано с условиями синтеза.

ВЫВОДЫ

Катоды на основе $(1 - n - m)\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$, $m\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $n\text{LiNiO}_2$ с субмикронными частицами были успешно синтезированы золь–гель методом. Структурные и электрохимические свойства были систематически исследованы, чтобы изучить влияние на зарядно-разрядную емкость, а также сохранение емкости. Результаты показывают, что все подготовленные слоистые структуры типа “ $\text{Li}_{1.333}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.267}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$ ” независимо от содержания никеля характеризуются повышенными значениями сохранения емкости. Кроме того, подавляются фазовые переходы, которые обычно происходят в LiNiO_2 во время циклирования, и улучшается обратимость заряда–разряда композиции со структурой $\text{Li}_{1.333}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.267}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$. Хотя такие системы могут помочь устранить недостаток кобальта, которые в основном связаны с его стоимостью и токсичностью, рабочие характеристики таких систем аналогичны катодному материалу LiCoO_2 . Поэтому изготовление литий-ионных аккумуляторов с использованием еще нескольких переходных элементов, таких как Mn, Al и Mg, предлагается для любых дальнейших исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящее исследование финансировал Вьетнамский национальный университет Хошимин (ВНУ ХШМ) в рамках гранта № TX2019-32-01.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nishi, Y., Van Schalkwijk, W.A., and Scrosati, B., Advances in lithium-ion batteries, *Eds., Kluwer/Plenum*, 2002, pp. 233.
2. Yoshio, M., Brodd R.J., and Kozawa, A., Lithium-ion batteries, *Sci. and Tech.*, 2009.
3. Scrosati, B. and Garche, J., Lithium batteries: status, prospects and future, *J. Pow. Sour.*, 2010, vol. 195, no. 9, p. 2419.

4. Daniel, C. and Besenhard, J.O., *Handbook of battery materials*, Wiley-VCH, 2011, 2nd edition.
5. Meyers, R.A., Encyclopedia of sustainability science and technology, *Springer*, 2012, New York.
6. Rossen, E., Jones, C.D.W., and Dahn, J.R., Structure and electrochemistry of $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$, *Solid State Ionics*, 1992, vol. 57, no. 3–4, p. 311.
7. Spahr, M.E., et al., Characterization of layered lithium nickel manganese oxides synthesized by a novel oxidative co-precipitation method and their electrochemical performance as lithium insertion electrode materials, *J. Elec. Soc.*, 1998, vol. 145, no. 4, p. 1113.
8. Ohzuku, T. and Makimura, Y., Layered lithium insertion material of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$: a possible alternative to LiCoO_2 for advanced lithium-ion batteries, *Chem. Lett.*, 2001, vol. 30, no. 8, p. 744.
9. Makimura, Y. and Ohzuku, T., Lithium insertion material of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries, *J. Pow. Sour.*, 2003, vol. 119–121, p. 156.
10. Liu, Z., Yu, A., and Lee, J.Y., Synthesis and characterization of $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ as the cathode materials of secondary lithium batteries, *J. Pow. Sour.*, 1999, vol. 81–82, p. 416.
11. Yoshio, M. et al., Preparation and properties of $\text{LiCo}_y\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ as a cathode for lithium ion batteries, *J. Pow. Sour.*, 2000, vol. 90, no. 2, p. 176.
12. Ohzuku T. and Makimura, Y., Layered lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries, *Chem. Lett.*, 2001, vol. 30, no. 7, p. 642.
13. Belharouak, I. et al., $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as a suitable cathode for high power applications, *J. Pow. Sour.*, 2003, vol. 123, no. 2, p. 247.
14. Ngala, J.K. et al., The synthesis, characterization and electrochemical behavior of the layered $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ compound, *J. Mat. Chem.*, 2004, vol. 14, no. 2, p. 214.
15. Yoon, W.S., et al., A comparative study on structural changes of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ during first charge using in situ XRD, *Electrochem. Commun.*, 2006, vol. 8, no. 8, p. 1257.
16. Ammundsen, B. et al., Local structure and first cycle redox mechanism of layered $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ cathode material, *J. Elec. Soc.*, 2002, vol. 149, no. 4, p. A431.
17. Thackeray, M.M. et al., Advances in manganese-oxide composite electrodes for lithium-ion batteries, *J. Mat. Chem.*, 2005, vol. 15, no. 23, p. 2257.
18. Zhang, L., Noguchi, H., and Yoshio, M., Synthesis and electrochemical properties of layered Li–Ni–Mn–O compounds, *J. Pow. Sour.*, 2002, vol. 110, no. 1, p. 57.
19. Shin, S.S., Sun, Y.K., and Amine, K., Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{Ni}_x\text{Mn}_{(2-x)/3}]\text{O}_2$ as cathode materials for lithium secondary batteries, *J. Pow. Sour.*, 2002, vol. 112, no. 2, p. 634.
20. Hailang, Z. and Wen-Hua, S., Synthesis and characterization of $\text{LiNi}_{0.7-x}\text{Mg}_x\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.1$) cathode materials for lithium-ion batteries prepared by a sol-gel method, *Adv. in Mat. Sci. and Eng.*, 2014, p. 1–7.
21. Monajjemi, M., Mahdavian, L., and Mollaamin, F., Characterization of nanocrystalline silicon germanium film and nanotube in adsorption gas by Monte Carlo

- and Langevin dynamic simulation, *Bull. Chem. Soc. Ethiopia*, 2008, 22(2), p. 277.
22. Ли, В.С., Нимманпипуг, П., Моллаамин, Ф., Танасанворакун, С., Монаджейми, М. Исследование электрических свойств одностенных углеродных нанотрубок и анализ нормальных мод: диэлектрические эффекты. *Журн. физ. химии А*. 2009. Т. 83. № 13. С. 2288. [Lee, V.S., Nimmanpipug, P., Mollaamin, F., Thanasanvorakun, S., and Monajjemi, M., Investigation of single wall carbon nanotubes electrical properties and normal mode analysis: Dielectric effects, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2009, 83(13), p. 2288.]
 23. Monajjemi, M. and Ahmadianarog, M., Carbon nanotube as a deliver for sulforaphane in Broccoli vegetable in point of nuclear magnetic resonance and natural bond orbital specifications, *J. Computat. and Theoret. Nanosci.*, 2014, 11(6), p. 1465.
 24. Monajjemi, M., Farahani, N., and Mollaamin, F., Thermodynamic study of solvent effects on nanostructures: Phosphatidylserine and phosphatidylinositol membranes, *Phys. and Chem. Liquids*, 2012, 50(2), p. 161.
 25. Monajjemi, M., Mahdavian, L., Mollaamin, F., and Honarparvar, B., Thermodynamic investigation of enolketotautomerism for alcohol sensors based on carbon nanotubes as chemical sensors, *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2010, 18(1), p. 45.
 26. Ehrlich, G.M. and Linden, D., Handbook of Lithium-ion batteries, *McGraw-Hill*, 2002, N.Y., pp. 35.
 27. Yang, Z., Zhang, J., Kintner-Meyer, C.W., Lu, X., Choi, D., Lemmon, J.P., and Liu J., Electrochemical energy storage for green grid, *Chem. Reviews*, 2011, vol. 111, p. 3577.