

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ В РЕЖИМЕ IN SITU

© П. А. Новиков<sup>1,2</sup>, А. Э. Ким<sup>1,2,\*</sup>, К. А. Пушница<sup>1,3,\*\*</sup>,  
Ван Циншэн<sup>1,2</sup>, М. Ю. Максимов<sup>2</sup>, А. А. Попович<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Zhejiang Changxing CHN/RUS New Energy and Material Technology Research Institute,  
China, Zhejiang, Changxing County

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
E-mail: \* artem\_7.kim@mail.ru; \*\* pushnitsa.k@gmail.com

Поступила в Редакцию 26 декабря 2018 г.

После доработки 6 марта 2019 г.

Принята к публикации 20 марта 2019 г.

*Проведены in situ исследования структурных изменений перспективного катодного материала  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  для литий-ионных аккумуляторов с помощью рентгеновской дифрактометрии в процессе протекания электрохимических реакций. Методом Ритвельда с использованием программного обеспечения TOPAS 5 исследованы изменения параметров элементарной ячейки  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  и вызывающие их причины. Установлено, что объем элементарной ячейки при заряде до 4.2 В увеличивается на 2% по сравнению с разряженным состоянием (2.7 В).*

Ключевые слова: *Li-ион; рентгеновская дифрактометрия; катодный материал; структурные изменения; NCM811;  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$*

DOI: 10.1134/S0044461819070144

В настоящее время аккумуляторы используются во многих сферах. Они применяются в большинстве переносных электронных устройств, в электромобилях, а также занимают немалые площади при создании систем бесперебойного питания [1]. Актуальной проблемой таких аккумуляторов является недостаточная плотность энергии. Высокая энергетическая плотность и циклический ресурс, который составляет несколько тысяч циклов, позволили литий-ионным аккумуляторам прочно закрепиться на рынке [2]. Спрос на источники тока непрерывно растет, в связи с этим основное число работ посвящено исследованию новых электродных материалов, а также увеличению их функциональных характеристик [3–6].

Одним из первых промышленно применяемых катодных материалов является кобальтат лития —  $\text{LiCoO}_2$ . Он и сегодня находит широкое применение в портативной электронике. Однако для применения в источниках бесперебойного питания, гибридных и

электромобилях необходимы более дешевые материалы с высокими функциональными характеристиками [7].

Слоистые структуры катодов литированных оксидов переходных металлов типа  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $x + y + z = 1$ ), к которым относится кобальтат лития, обладают улучшенными характеристиками. В зависимости от соотношения металлов в составе материала возможно увеличение как плотности энергии, что характерно для материалов с повышенным содержанием никеля, так и циклического ресурса за счет увеличения доли марганца или улучшения электронной проводимости благодаря повышенному содержанию кобальта [8–12]. В настоящее время в «дорожной карте» производителей катодных материалов приоритетным направлением является разработка катодных материалов с повышенным содержанием никеля, что критически важно для масштабного промышленного производства вследствие значительного снижения

стоимости и уменьшения токсичности литий-ионных аккумуляторов [11].

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  — материал с высоким содержанием никеля и имеет повышенную удельную емкость относительно кобальта лития, но значительно уступает ему по безопасности и ресурсным характеристикам. Стоит отметить, что стабильность и безопасность работы катодных материалов напрямую связаны со структурными и фазовыми изменениями во время электрохимических процессов, протекающих при литировании/делитировании катодов. Таким образом, понимание и прогнозирование структурных изменений является ключевой и, с точки зрения практического применения, важной задачей. В публикациях [2, 13] с помощью рентгеновской дифрактометрии подробно исследованы структурные трансформации катодных материалов с повышенным содержанием лития и марганца. В работе [14] сделана попытка описать влияние структурных факторов на деградацию в слоистых материалах типа  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ . Однако процессы изменения кристаллического строения во время заряда-разряда аккумуляторной батареи остаются по-прежнему малоизученными, особенно для материалов с повышенным содержанием никеля [15, 16]. Проведение *in situ* исследований по изучению изменений структуры катодного материала литий-ионных аккумуляторов с повышенным содержанием никеля методами рентгеновской дифрактометрии позволит улучшить понимание обратимых и необратимых структурных преобразований материала во время электрохимических реакций, что является важной научной задачей.

### Экспериментальная часть

Исследования катодного материала  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  проводили путем изготовления электродов с соотношением катод:токопроводящая добавка:связующее = 8:1:1. В качестве токопроводящей добавки использовали сажу марки Super P, связующее — PVDF (поливинилиденфторид) марки Кунар, растворитель для создания однородной суспензии — N-метилпирролидон. Намазка производилась с помощью лезвия и специально изготовленного шаблона с диаметром высеченной части 16 мм на специальную алюминиевую фольгу диаметром 35 мм и толщиной 6 мкм.

Корпус и все составные части ячейки для *in situ* исследований для очистки помещали в этанол и обрабатывали ультразвуком в течение 30 мин, после чего высушивали совместно с электродом в вакууме при температуре 80°C в течение 12 ч.

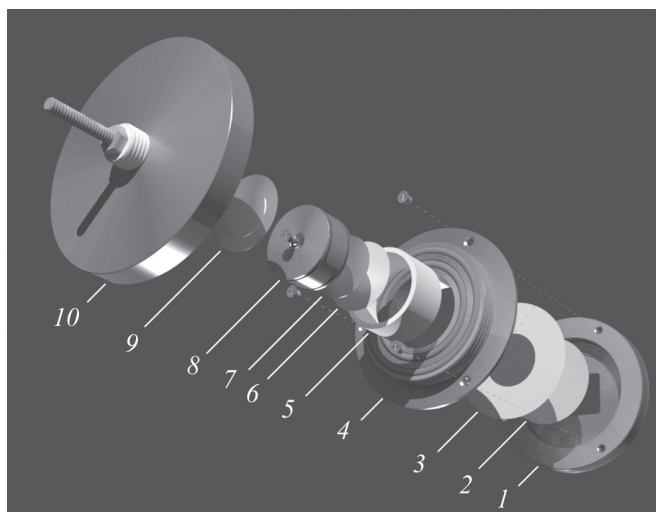


Рис. 1. Схема ячейки для *in situ* исследований производства Bruker.

1 — верхняя крышка с окном и токоподводом, 2 — бериллиевая пластинка, 3 — положительный электрод с исследуемым активным материалом, 4 — центральная часть с герметизирующими прокладками, 5 — изолирующая фторопластовая втулка, 6 — сепаратор, 7 — литий, 8 — прижимной пуансон с герметизирующими прокладками и винтом, 9 — прижимная пластинка, 10 — нижняя крышка с изолированным токопроводом

Сборку ячейки для *in situ* исследований проводили согласно схеме, представленной на рис. 1, в сухом боксе в атмосфере аргона, содержание воды и кислорода не превышало 10 и 500 м. д. соответственно. В качестве отрицательного электрода использовалась пластинка лития диаметром 16 мм и толщиной 0.6 мм. Сепаратор марки Celgard 2400 толщиной 25 мкм. При сборке ячейки использовали коммерческий электролит HR-8018K с содержанием влаги менее 15 м. д.

Циклирование и регистрация полученных данных производились с помощью системы тестирования аккумуляторных ячеек NEWARE BTS CT-3008-5V10mA (NEWARE, Китай).

Кристаллическую структуру катодного материала исследовали на дифрактометре Bruker D8 Advance (Bruker, Германия) в интервале углов 15–70° с шагом 0.02° и временем выдержки 0.2 с на каждом шаге. Структурные параметры уточнялись методом Ритвельда с использованием программного обеспечения TOPAS 5.

### Обсуждение результатов

По результатам рентгенофазового анализа исходного порошка  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  (рис. 2) установле-

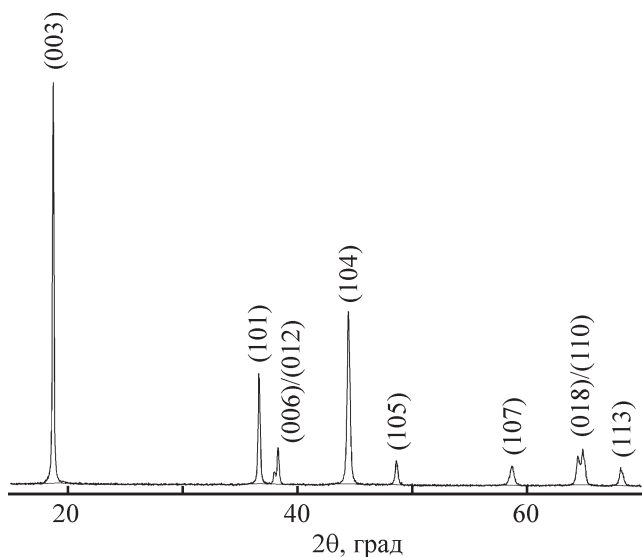


Рис. 2. Дифрактограмма исходного порошка  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ .

но, что все зарегистрированные пики соответствуют структуре  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  с пространственной группой под номером 166 ( $R3m$ ). Параметры решетки, уточненные методом Ритвельда,  $a = 2.873 \text{ \AA}$  и  $c = 14.203 \text{ \AA}$ , соотношение  $c/a = 4.95$ . Разделение дуплетов (006)/(012) и (018/110) свидетельствует о слоистом строении материала.

После сборки, пропитки электролитом и выдержки в течение 12 ч напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) ячейки составило порядка 3.4 в. Циклический заряд-разряд батареи проводили в интервале напряжений 2.7–4.2 В. Удельная емкость, полученная в течение первого разряда током  $0.25C$ , составила  $138 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  (рис. 3). Дальнейшее циклирование проводили током  $\sim 0.7C$ . Время одного цикла заряд-разряд составило 170 мин.

Пик в начале зарядной кривой характерен для первого цикла, вероятно, он связан с изменением структуры межфазной границы в процессе литиро-

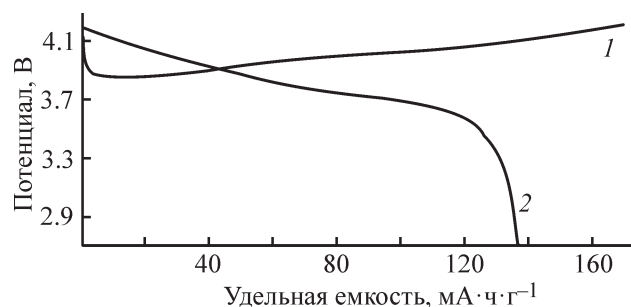


Рис. 3. Первый цикл  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ . 1 — заряд, 2 — разряд.

вания и образованием слоя SEI. Кулоновская эффективность первого цикла составила 80.14%, что также свидетельствует о протекании побочных процессов, которые скорее всего связаны с образованием слоя SEI (Solid Electrolyte Interphase) на электродах [14]. Кулоновская эффективность последующих 200 циклов составляла порядка 99% (рис. 4), а падение емкости связано с изменением поверхностного слоя на литиевом противоэлектроде и образованием дендритов.

Дальнейшие исследования были связаны с изучением структурных изменений катодного материала в процессе циклирования с использованием программного обеспечения TOPAS 5.

На рис. 5, а показаны структурные изменения в результате работы первого цикла *in situ* ячейки. Параметры решетки катодного материала  $a$  и  $c$ , рассчитанные методом Ритвельда, в собранной ячейке до первого цикла составили  $2.871$  и  $14.291 \text{ \AA}$  соответственно. Эффект незначительного изменения параметров решетки в сборке *in situ* по сравнению с исходным порошком наблюдался ранее в работах [13, 14] и, вероятно, связан с протеканием процессов электрохимической природы. Заметное уменьшение интенсивности пика (003) относительно других объясняется влиянием угла падающего пучка на глубину

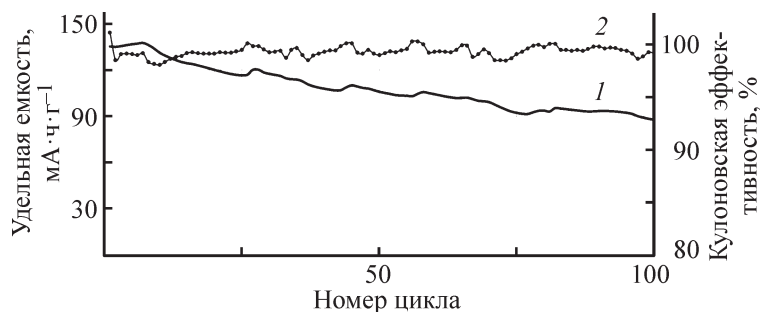


Рис. 4. Удельная емкость разряда (1) и кулоновская эффективность (2)  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  в режиме *in situ*, начиная со второго цикла.

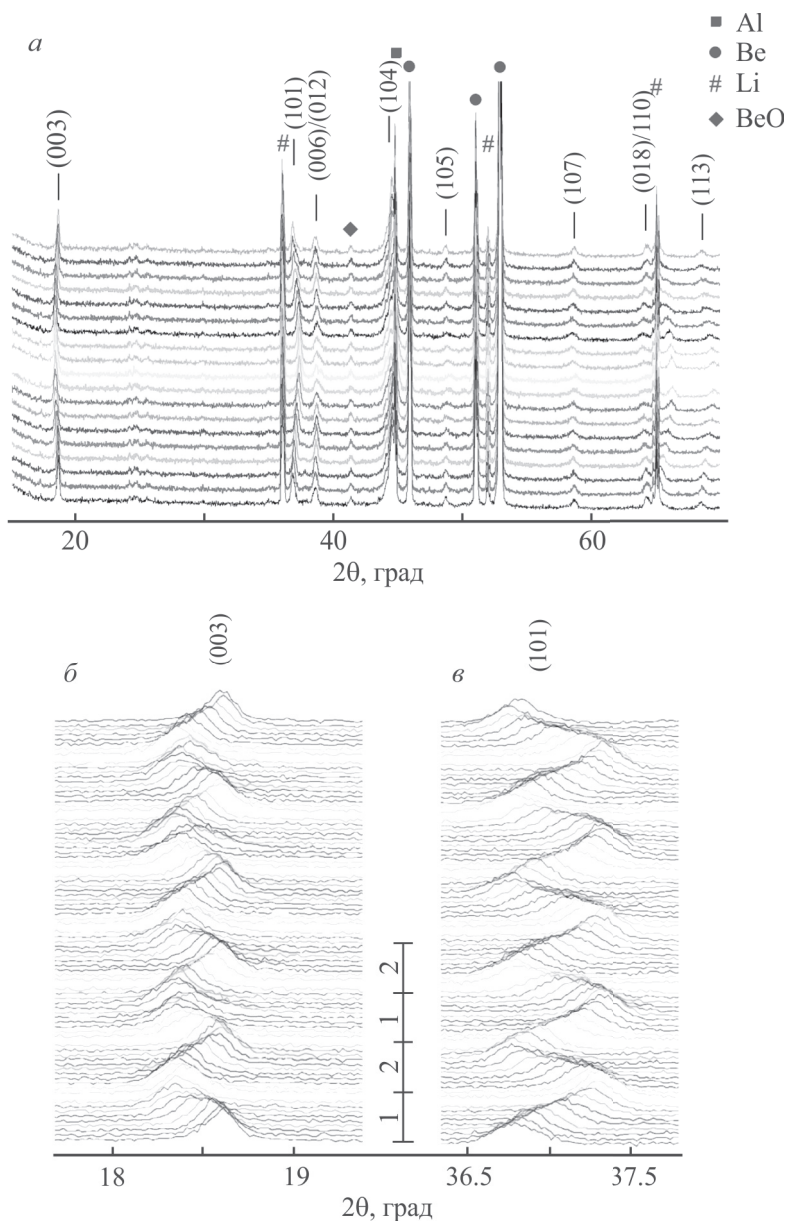


Рис. 5. Дифрактограммы катодного материала в сборе *in situ* в процессе заряда (1) и разряда (2) в первый цикл работы (а) и в первые пять циклов (б, в).

проникновения рентгеновского излучения. Менее четкое разделение дуплетов (006)/(012) и (018/110) связано с меньшей экспозицией на каждом шаге.

На рис. 5, б, в показано изменение положения пиков (003) и (110) в ходе заряда-разряда аккумуляторной ячейки в течение первых 5 циклов. Смещение пиков (003) влево и (110) вправо свидетельствует об увеличении параметра  $c$  и уменьшении параметра  $a$  при деинтеркаляции ионов лития.

На рис. 6 в 2D-виде более детально представлено смещение положения пиков (003) и (101), которое отражает характер изменения параметров решетки в ходе первых 5 циклов. Видно, что пик (101) по-

степенно смещается вправо при заряде, в то время как (003) сдвигается влево до 4 В, а затем начинает возвращаться в исходное положение, что говорит о разнонаправленном изменении параметра  $c$  в ходе заряда аккумулятора.

На рис. 7 представлено изменение параметров  $a$  и  $c$  в процессе работы аккумулятора соотнесенное с одним циклом заряд-разряд. В рамках одного цикла можно выделить четыре области. Область I — от начала заряда и до 4.0 В. Структура материала в начале этого цикла представлена на рис. 8, а. В данном интервале потенциалов происходит интеркаляция лития из литиевых слоев катодного материала, в то время

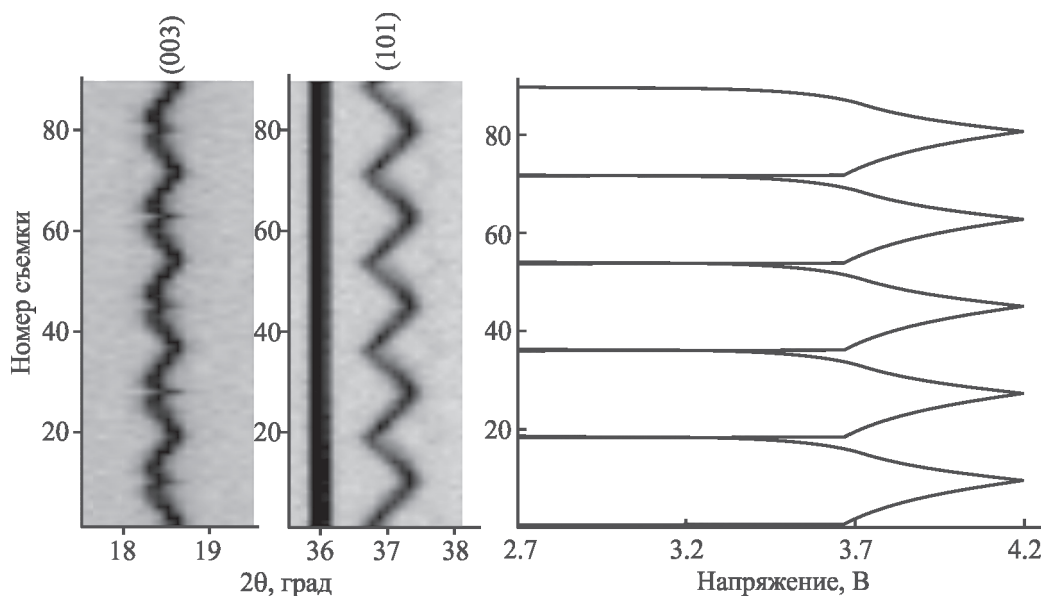


Рис. 6. Изменение положения пиков (003) и (101) в ходе циклирования аккумуляторной ячейки в течение первых 5 циклов.

как литий, заключенный в слое переходных металлов, остается неподвижным (рис. 8, б), так как для его перемещения необходимо приложить больше энергии [13]. По мере выхода лития из структуры увеличивается электростатическое отталкивание кислородных слоев [13], вследствие чего наблюдается увеличение параметра  $c$ . Параметр  $a$  в этой области уменьшается, так как при выходе лития из структуры повышаются степени окисления переходных металлов, а вместе

с этим уменьшаются их эффективные радиусы. Во второй части заряда 4.0–4.2 В, область II, наблюдается уменьшение параметра  $c$ , связанное, вероятно, с началом интеркаляции ионов лития, находящихся в местах переходных металлов (рис. 8, в). Параметр  $a$  в этой области продолжает закономерно убывать.

Область III находится в интервале потенциалов 4.2–4.0 В. Параметр  $a$  в этой области увеличивается вследствие эффектов, описанных выше, однако работающих в противоположном направлении. Вследствие принятия электронов переходными металлами их радиус увеличивается, что неизменно ведет к росту параметра  $a$ . Параметр  $c$  также увеличивается за счет того, что первые ионы лития интеркалируют в слой переходных металлов для скорейшей стабилизации структуры. Область IV от 4.0 В и до окончания разряда характеризуется убыванием параметра  $c$  вследствие восстановления литиевых слоев и уменьшения длины связей O–Li–O [2]. Параметр  $a$  продолжает возрастать до полного разряда аккумулятора из-за увеличения радиусов переходных металлов.

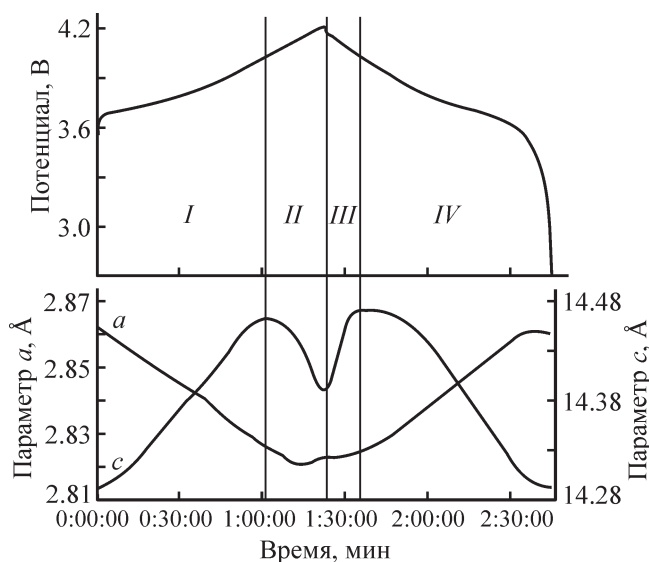


Рис. 7. Сопоставление напряжения с изменениями параметров элементарной ячейки  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  в процессе циклирования.

В таблице приведены параметры элементарной ячейки  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  при различных зарядно-разрядных напряжениях методом Ритвельда. При заряде до 4 В элементарная ячейка «вытягивается» и «сужается», при этом объем ячейки уменьшается на 1.4% по сравнению с разряженным состоянием (2.7 В). Дальнейший заряд до 4.2 В сопровождается более быстрым сокращением объема вследствие

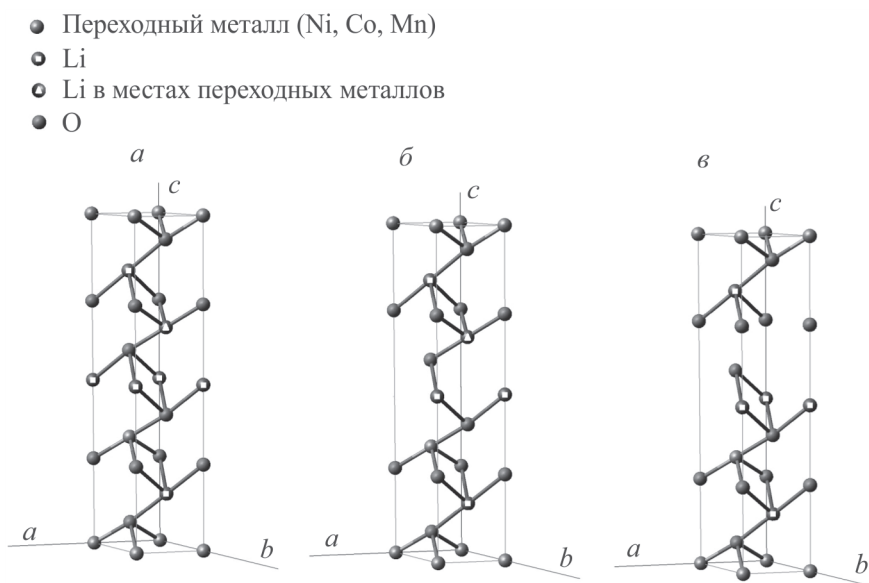


Рис. 8. Структурные изменения  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  в процессе заряда аккумулятора до заряда (а), в области I заряда (б), во области заряда II (в).

#### Сопоставление структурных параметров катодного материала в процессе циклирования

Состояние ячейки	Параметр $a$	Параметр $c$	$c/a$	$V_{\text{яч}}, \text{Å}^3$	$\delta V_{\text{яч}}, \%$
	Å				
Разряжена 2.7 В	2.861	14.291	4.997	101.3	—
Заряжена до 4 В	2.825	14.460	5.110	99.9	1.4%
Заряжена до 4.2 В	2.823	14.391	5.103	99.3	2.0%
Разряжена до 4 В	2.827	14.469	5.110	99.9	1.4%

уменьшения двух параметров. Однако конечное изменение объема элементарной ячейки составляет порядка 2%, что говорит о возникновении допустимых напряжений при интеркаляции/деинтеркаляции лития.

#### Выводы

Рассмотрено изменение кристаллической структуры перспективного катодного материала  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  с помощью рентгеновской дифрактометрии в ходе непрерывного заряда и разряда постоянным током. Показаны изменения параметров  $a$  и  $c$  кристаллической решетки образца. Во время заряда параметр  $a$  непрерывно убывает в связи с повышением степени окисления переходных металлов. По мере интеркаляции лития усиливается электростатическое отталкивание между кислородными слоями, что приводит к увеличению параметра  $c$  до 4.0 В,

после чего рост параметра  $c$  сменяется его падением, что, вероятно, связано с началом интеркаляции ионов лития из мест переходных металлов. В процессе разряда параметры элементарной ячейки претерпевают схожие изменения, однако в обратном направлении: параметр  $a$  непрерывно возрастает, параметр  $c$  имеет перегиб через максимальное значение в области потенциалов, равных 4.0 В.

Установлено, что объем элементарной ячейки катодного материала  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  в ходе заряда, деинтеркаляции ионов лития непрерывно сокращается и при напряжении 4.2 В уменьшается на максимальное значение, порядка 2% по сравнению с разряженным состоянием.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

Ким Артем Эдуардович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2276-1359>

Пушница Константин Андреевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9972-7549>

Новиков Павел Александрович, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9748-6910>

Максимов Максим Юрьевич, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7870-4751>

Ван Циншэн, к.т.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2964-8831>

Попович Анатолий Анатольевич, д.т.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5974-6654>

### Список литературы

- [1] Dunn B., Kamath H., Tarascon J.-M. // *Science*. 2011. V. 334. N 6058. P. 928–935.
- [2] Mahes D. B., Colm O'D. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. N 7. P. 4799–4844.
- [3] Nitta N., Wu F., Lee J.-T., Yushin G. // *Mater. Today*. 2015. V. 18. N 5. P. 252–264.
- [4] Попович А. А., Новиков П. А., Силин А. О., Разумов Н. Г., Ван Циншэн // *ЖПХ*. 2014. Т. 87. № 9. С. 1274–1279 [Popovich A. A., Novikov P. A., Silin A. O., Razumov N. G., Wang Qingsheng // *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. V. 87. N 9. P. 1268–1273].
- [5] Попович А. А., Максимов М. Ю., Силин А. О., Новиков П. А., Коштыя Ю. М., Румянцев А. М. // *ЖПХ*. 2016. Т. 89. № 10. С. 1285–1289 [Popovich A. A., Maximov M. Y., Silin A. O., Novikov P. A., Koshtyal Y. M., Rumyantsev A. M. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N. 10. P. 1607–1611].
- [6] Ван Циншэн, Попович А. А., Жданов В. В., Новиков П. А., Максимов М. Ю., Коштыя Ю. М., Румянцев А. М., Силин А. О. // *ЖПХ*. 2014. Т. 91. № 1. С. 38–42 [Wang Qingsheng, Popovich A. A., Zhdanov V. V., Novikov P. A., Maximov M. Y., Koshtyal Y. M., Rumyantsev A. M., Silin A. O. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. V. 91. N 1. P. 60–61].
- [7] Ghassan Z., Rodolfo D.-L., Carvaho M., Pasaoglu G. // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2018. V. 89. P. 292–308.
- [8] Sun Y.-K., Myung S.-T., Park B.-C., Prakash J., Belharouak I., Amine K. // *Nature Mater.* 2009. V. 8. N 4. P. 320–324.
- [9] Kang S.-H., Kim J., Stoll M. E., Abraham D., Sun Y.-K., Amine K. // *J. Power Sources*. 2012. V. 112. N 1. P. 41–48.
- [10] Sun Y.-K., Ouyang C., Wang Z., Huang X., Chen L. // *J. Electrochem. Soc.* 2004. V. 151. N 4. P. A504.
- [11] Sun J., Li J., Zhou T., Yang K., Wei S., Tang N., Dang N., Li H., Qiu X., Chen L. // *Nano Energy*. 2016. V. 27. P. 313–319.
- [12] Wu B., Lochala J., Taverne T., Xiao J. // *Nano Energy*. 2017. V. 40. P. 34–41.
- [13] Mohanty D., Kalnaus S., Meisner R. A., Rhodes K. J., Li J., Payzant E. A., Wood III D. L., Claus D. // *J. Power Sources*. 2013. V. 229. P. 239–248.
- [14] Hausbrand R., Cherkashinin G., Ehrenberg H., Gröting M., Albe K., Hess C., Jaegermann W. // *Mater. Sci. Eng.* 2015. V. 192. P. 3–25.
- [15] Nazarov D. V., Maximov M. Yu., Popovich A. A., Novikov P. A., Silin A. O., Smirnov V. M., Bobrysheva N. P., Osmolovskay O. M., Osmolovsky M. G., Rumyantsev A. M. // *J. Vacuum Science & Technol. A*. 2017. V. 35. N 1. P. 1–11.
- [16] Makhonina E. V., Maslennikova L. S., Volkov V. V., Medvedeva A. E., Rumyantsev A. M., Koshtyal Y. M., Maximov M. Y., Pervov V. S., Eremenko I. L. // *Appl. Surface Sci.* 2019. V. 474. P. 25–33.