

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра Инженерной физики

Сүйеш Бекжан Ерғанатұлы

«Исследование катодного материала литий-ионных батареях на основе  
 $\text{LiNiCoMnO}_2$ »

**ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

специальность 5В071000 – Материаловедение и технология новых материалов

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

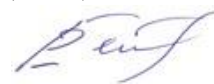
СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра инженерной физики

**ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ**

Заведующий кафедрой  
ИФД-р философии  
(PhD)



Р.Е. Бейсенов  
«25» мая 2021г.

**ДИПЛОМНАЯ РАБОТА**

На тему: «Исследование катодного материала литий-ионных  
батареях на основе  $\text{LiNiCoMnO}_2$ »

по специальности 5B071000 – Материаловедение и технология новых  
материалов,

Выполнил

Сүйеш Б.Е.

Рецензент:

Заведующий лабораторией  
«Энергоемких и нано материалов»  
РГП на ПВХ "Институт проблем  
горения"

Доктор философий PhD, Ассоц.проф.



Султанов.Ф.Р

Научный руководитель:  
Магистр технических  
наук, тьютор



Аскарұлы.Қ.

«27» мая 2021г.

«25» мая 2021г.

Алматы 2021  
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

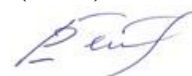
СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Институт металлургии и промышленной инженерии

Кафедра инженерной физики

5B071000 – Материаловедение и технология новых материалов

**УТВЕРЖДАЮ**  
Заведующий кафедрой  
ИФД-р философии  
(PhD)



Р.Е. Бейсенов

«25» мая 2021г.

### **ЗАДАНИЕ**

#### **на выполнение дипломной работы**

Обучающемуся: Суйешу Бекжану Ерганативечу

Тема: «Исследование катодного материала литий-ионных батарей на основе  $\text{LiNiCoMnO}_2$ »

Утверждена приказами ректора университета 2131-б от 24.11.2020 г.

Срок сдачи законченной работы «24» мая 2021 г.

Исходные данные к дипломному проекту: Работа посвящена исследованию электрохимических характеристик катодного материала в литий-ионных батареях.

Краткое содержание дипломного проекта:

а) Собрать полуэлементную литий-ионную батарею (ячейка) катода на основе  $\text{LiNiCoMnO}_2$ ;

б) исследование влияния тока заряда/разряда на емкость батарей;

в) Получение анализа циклической вольтамперометрий (ЦВА) и емкости батарей через «заряд-разряд».

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей) \_\_\_\_\_

Рекомендуемая основная литература:

1. Lyu H., Sun X. G., Dai S. Organic Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: Past, Present, and Future //Advanced Energy and Sustainability Research. – 2021. – Т. 2. – №. 1. – С. 2000044.

2. Zhao L. et al. Significantly stable organic cathode for lithium-ion battery based on nanoconfined poly (anthraquinonyl sulfide) MOF-derived microporous carbon //Electrochimica Acta. – 2020. – Т. 335. – С. 135681.

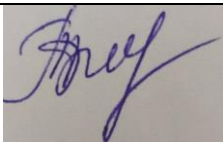
3. Miao L. et al. Molecular Design Strategy for High-Redox-Potential and Poorly Soluble n-Type Phenazine Derivatives as Cathode Materials for Lithium Batteries //ChemSusChem. – 2020.

**ГРАФИК**  
подготовки дипломного проекта

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю и консультантам	Примечание
Литературный обзор	01.01.21 – 01.02.21	
Экспериментальная часть	01.03.21 – 20.02.21	
Результаты исследования и обсуждения	20.02.21 – 19.03.21	

**Подписи**

консультантов и нормоконтролёра на законченный дипломный проект указанием относящихся к ним разделов проекта

Наименование разделов	Консультанты И.О.Ф. (уч.степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Нормоконтролёр	Телешева А.Б.		

Научный руководитель 

Задание принял к исполнению обучающийся 

Дата

«25» мая 2021г.

## АННОТАЦИЯ

С появлением литий-ионных батарей спрос на них продолжает расти, и они уверенно вошли на нашу жизнь и вопросы, связанные с инновациями, будут решаться по мере внедрения инноваций в современные предприятия. Переход человечества к возобновляемым источникам энергии требует также, дружеского и эффективного содержания этой энергии, а литий-ионные батареи - это забота о номинантах на пробковое покрытие. Наиболее практичными и перспективными литий-ионными катодными материалами сегодня являются  $\text{LiNiCoMnO}_2$ . Литий-никель-кобальт оксид марганца ( $\text{LiNiCoMnO}_2$ ) привлекает внимание благодаря своей превосходной плотности энергии, высокой мощности и быстрдействию. Он широко исследуется и находит применение во многих приложениях, например, в электромобилях (ЭМ) и системах накопления энергии (СНЭ). В этом исследовании различные эксперименты и анализы проводились с использованием катодного материала в литий-ионные батареи (ЛЭБ) с разными токами заряда-разряда. В данной дипломной работе мы всесторонне изучили технологии получения ЛИБ на основе  $\text{LiNiCoMnO}_2$ . Проводя экспериментальную работу рассматривали каждую технологию в отдельности, а также проанализировали преимущества и недостатки.

## ABSTRACT

Lithium-ion batteries have already made their way into our lives, and demand continues to grow as the technology is introduced into new industries. Humanity's transition to renewable energy will require equally environmentally friendly and efficient storage of this energy, and lithium-ion batteries look like a good candidate. The most practical and promising lithium-ion cathode materials today are  $\text{LiNiCoMnO}_2$ . Lithium-nickel-cobalt-manganese oxide ( $\text{LiNiCoMnO}_2$ ) is attracting attention because of its superior energy density, high power output, and fast performance. It has been widely researched and found applications in many applications, such as electric vehicles (EVs) and energy storage systems (ESSs). In this study, various experiments and analyses were performed using the cathode material in a lithium-ion battery (LIB) with different charge-discharge currents.

In this thesis work, we comprehensively studied the  $\text{LiNiCoMnO}_2$ -based LIB production technologies. Conducting experimental work considered each technology separately, and analyzed the advantages and disadvantages.

## АНДАТПА

Литий-ионды аккумуляторлар біздің өмірімізге нық еніп, және оларға деген сұраныс технологияны жаңа салаларға енгізумен бірге өсіп келеді. Адамзаттың жаңартылатын энергия көздеріне ауысуы үшін сол энергияның экологиялық таза және тиімді дискілері қажет болады, ал литий-ионды аккумуляторлар жақсы үміткер болып көрінеді. Бүгінгі таңда  $\text{LiNiCoMnO}_2$  ең практикалық және перспективалы литий-ионды катодты материалдар болып табылады. Литий-никель-кобальт-марганец оксиді ( $\text{LiNiCoMnO}_2$ ) өзінің жоғары энергия тығыздығымен, жоғары шығу қуатымен және жылдамдығымен назар аударады. Ол кеңінен зерттелуде және көптеген қосымшаларда, мысалы, электромобильдерде (Em) және энергияны сақтау жүйелерінде (SNE) қолданылады. Бұл зерттеуде әр түрлі заряд-разряд токтары бар литий-ионды аккумулятордағы (Lab) катодты материалды қолдану арқылы әртүрлі эксперименттер мен талдаулар жүргізілді.

Бұл дипломдық жұмыста біз  $\text{LiNiCoMnO}_2$  негізінде ЛИБ алу технологиясын жан-жақты зерттедік. Эксперименттік жұмысты жүргізе отырып, олар әр технологияны бөлек қарастырды, сонымен қатар артықшылықтары мен кемшіліктерін талдадық.

# СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b>		
<b>ТЕОРИТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ</b>		
1	Литий-ионный аккумулятор	10
1.1	Принципы работы литий-ионных батарей	13
2	Катоды: ключ к развитию литий-ионной технологии	16
2.1	Типичные семейства катодных материалов	18
2.2	Другие типы катодов	22
3	Наноструктурные катодные материалы: наночастицы с разными размерами	23
3.1	Наночастицы, 1D Нанотрубки/нанопровода/нанороды	23
4	Анод. Анрдный материалы на основе лития	27
5	Сеператор	29
6	<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	33
6.1	Материалы и реактивы	33
6.2	Приборы и оборудования. Подготовка растворов и материалов	33
6.3	Алгоритм изготовления электродов	34
6.4	Используемое оборудование	35
6.5	Методы контроля и испытания	35
6.6	Результаты и обсуждения	36
	<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	39
	<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b>	40
	<b>СПИСОК ТЕРМИНОВ И СОКРАЩЕНИЙ</b>	43



## ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день, литий-ионная батарея является одним из наиболее коммерчески доступных устройств хранения энергии. Они в основном используются в гибридных электромобилях (ЭВ) и портативных системах. Их легкость и высокая плотность энергии делают их коммерчески жизнеспособными. Однако сейчас проводятся дополнительные исследования для улучшения анодных и катодных материалов. В данной работе представлен всесторонний обзор существующих и потенциальных разработок в области материалов, используемых для изготовления лучших катодов, анодов и электролитов для обеспечения максимальной эффективности литиевых батарей.

В последнее время, глобальный климат ухудшается из-за чрезмерного потребления энергии. Замещение ископаемого топлива с ограниченными запасами источниками энергии стало одним из основных стратегий, которые направлены на смягчение серьезных экологических проблем. В качестве устойчивого и многообещающего хранилища возобновляемых источников энергии, литий-ионные батареи заменяют другие типы батарей для многих потребительских устройств. Несмотря на их массовое применение, сейчас, для изготовления электродов требуются материалы, адаптированные к растущему глобальному спросу на плотность энергии, необходимые для того, чтобы сделать электромобили полностью рентабельными.

Целью дипломной работы является исследование катодного материала на основе  $\text{LiNiCoMnO}_2$  в литий-ионных батареях, где я проанализировал важнейшие электрохимические характеристики катодного материала и собрал полуэлементную батарею.

## 1 Литий-ионный аккумулятор

Литий-ионный аккумулятор является одним из видов перезаряжаемых аккумуляторов. Литиево-ионные батареи широко используются для портативной электроники и электромобилей и приобретают все большую популярность для военных и аэрокосмических применений. Прототип литий-ионного шурупа был разработан Акирой Йошино в 1985 году при поддержке первоначальной проверки Джоном Гуденафом, М. Стэнли Уиттингемом, Рашидом Язами и Коичи Мидзусимой в 1970-х и 1980-х годах, поэтому коммерческий литий-ионный шуруп был разработан партией Sony и Asahi Kasei под руководством Йошио Ниши в 1991 году.

Литиевые батареи были предложены британским химиком М. Стэнли Уиттингемом, в настоящее время работающим в Бингемтонском университете, во время работы в компании Exxon в 1970-х годах. В качестве электродов Уиттингем использовал сульфид титана(IV) и металл лития. Однако эта перезаряжаемая литиевая батарея никогда не могла быть сделана практичной. Дисульфид титана был плохим выбором, так как его необходимо было синтезировать в полностью герметичных условиях, что также было довольно дорого (~\$1,000 за килограмм сырья дисульфида титана в 1970-х годах). При воздействии воздуха дисульфид титана вступает в реакцию с образованием соединений сероводорода, которые имеют неприятный запах и токсичны для большинства живых созданий. По этой и другим причинам компания Exxon прекратила разработку дисульфидно-литиевой батареи Уиттингема. Впоследствии исследователи обратились к усовершенствованию батарей, которые содержат как бы соединения лития, а не металлический литий, который может распознавать и разряжать частицы лития. В батареях частицы лития проходят от отрицательного катода через электролит к положительной клемме во время разрядки и обратно во время зарядки. Литий-ионные аккумуляторы используют интеркалированное соединение лития в качестве ткани на положительном выводе и обычно графит на отрицательном аноде. Батареи характеризуются высокой толщиной витальности, отсутствием воздействия на память (но в ячейках LFP) и саморазрядом 100. Как бы то ни было, они могут представлять угрозу безопасности, поскольку содержат горючие электролиты и, в случае, если они повреждены или заряжены ошибочно, могут вызвать взрывы и пожары. Samsung был вынужден отозвать телефон Galaxy Note 7 после литий-ионного пожара, и было несколько инцидентов с батареями на Boeing 787s [1].

Области исследований литий-ионных батарей включают, в частности, продление срока службы, увеличение плотности энергии, повышение безопасности, снижение затрат и увеличение скорости зарядки. В настоящее время ведутся исследования в области негорючих электролитов как способа повышения безопасности на основе воспламеняемости и летучести органических растворителей, используемых в типичных электролитах. Стратегии включают водные литий-ионные батареи, керамические твердые

электролиты, полимерные электролиты, ионные жидкости и сильно фторированные системы.

Литий-ионный модуль состоит из нескольких ячеек, соединенных в пакеты для подачи необходимого напряжения, мощности и энергии. Литий-ионные модули преобразуют химическую энергию в электричество посредством обратимой электрохимической реакции. Они состоят в основном из анода и катода, которые электронно изолированы электролитом. Анод - это отрицательный электрод, который окисляется во время электрохимической реакции для подачи электронов во внешнюю цепь. Катод - положительный электрод, который восстанавливается во время электрохимической реакции и принимает электроны из внешней цепи. Электролит представляет собой твердую или жидкую среду, которая позволяет ионам лития перемещаться между анодом и катодом и заставляет электроны двигаться по внешней цепи. Поэтому электролит должен обладать высокой ионной и низкой электронной проводимостью. Более того, уровень Ферми анода должен быть при более низкой энергии, чем LUMO электролита, чтобы предотвратить окисление электролита, в то время как уровень Ферми катода должен быть при более высокой энергии, чем HOMO электролита, чтобы предотвратить окисление электролита. Во время заряда  $rst$  электролит проходит реакцию восстановления на поверхности анода, образуя необратимый пассивный слой, известный как интерфаза твердого электролита (SEI). Это сложный слой, состоящий из органических и неорганических компонентов, который препятствует дальнейшему разложению электролита при цикличности, но приводит к необратимой потере емкости. Производительность батареи зависит от морфологии, состава и толщины этого слоя. При повреждении этого защитного слоя разложение электролита будет продолжаться снова, что приведет к быстрому нагреву и нежелательным химическим реакциям, которые являются опасными. Сообщалось о нескольких механизмах формирования и стабилизации СЭИ на поверхности как анода, так и катода [2].

Отрицательно сказываются на здоровье человека и социальном развитии все более ухудшающейся окружающей средой в результате чрезмерное потребление традиционного ископаемого с ограниченным резервированием топливо, включая уголь, нефть и природный газ. Развитие был обращен призыв к использованию чистых и устойчивых источников энергии и преследует цель заменить эти ископаемые виды топлива. Среди различных видов энергии запоминающие устройства, литий-ионные батареи (ЛИБ) были признана наиболее перспективной на сегодняшний день, и в настоящее время доминировать в сегменте рынка аккумуляторных батарей в силу того, что их большая удельная мощность, высокое напряжение, высокая мощность, высокая эффективность и экологичность. Наиболее Повсеместное применение БТИ можно найти в портативных потребительской электроники, включая мобильные телефоны, ноутбуки, и камеры. Тем не менее, постепенно растущий спрос на более высокая энергия и плотность мощности, необходимые для электромобилей (ВП) и гибридные электромобили (ГЭМ) вряд ли могут быть

умиротворенный нынешними коммерческими LIBs. Наряду с выставкой Tesla Motors на мировом рынке электромобилей и политикой самоуправлений в отношении электромобилей, бум автомобильного рынка альтернативной энергии вспыхнул. Однако электромобили еще не получили развития в области скачки и перемигивки, главным образом из-за текущего уровня заряда батареи технология. Удельная энергия, мощность и безопасность батарей непосредственно влияют на диапазон привода, скорость и безопасность электрических транспортных средства. На сегодняшний день дальность движения электромобилей составляет ограничивается менее чем 500 км, и полная оплата батареи требует несколько часов. Увеличение плотности энергии батареи до 350 Вт кг-1, что в два раза превышает производительность существующие батареи, значительно увеличили бы расстояние до степени значительной реализации коммерциализации электричества Машины. В связи с ограничениями технологии аккумуляторных батарей сама по себе, удельная энергия даже самых передовых ЛИБ все еще ограничена. Увеличение количества батарей для более длительной работы увеличивается вес транспортных средств, которые затем нуждаются в увеличении количество клеток, чтобы поддерживать их, образуя порочный круг. Кроме того, по мере увеличения количества ячеек, рассеивание тепла становится труднее, что увеличивает риск несчастных случаев. Таким образом, выходом из этих проблем является развитие передовых ЛИБ с превосходными электрохимическими характеристиками [3].

Электрохимические свойства ЛИБ в значительной степени зависят от активных материалов электродов, которые непосредственно участвуют в электрохимические реакции и играют доминирующую роль в повышение способности аккумуляции энергии, эффективности и коэффициент преобразования энергии устройств. Основным препятствием, мешающим широкому применению LIB в области EV, является следующее катодных материалы, которые в настоящее время имеют гораздо меньше чем анодные материалы. Соответственно, он имеет становятся жизненно важными для разработки и производства катодных материалов, которые будут преодолеть слабые места систем ЛИБ.

Как и развитие нанонауки и нанотехнологий имеет прогрессировали, многие исследователи посвятили себя работая над наноархитектоническими катодными материалами для продолжения усовершенствованные материалы с более высокой зарядной/разрядной способностью, более высокая скорость, более низкая стоимость и более длительный срок службы. В последнее время предпринимаются усилия по использованию наноструктурированных катоды в ЛИБ. Предыдущие исследования показали, что наноструктурные материалы выигрывают в улучшении термодинамика и кинетика электрохимических реакций на в некоторой степени в результате сокращения диффузии ионов/электронов расстояния и большая площадь поверхности для электродов реакции.

Термодинамика показывает оптимальное выделение энергии или хранение для электрохимической реакции, определяющей расстояние перемещения EV. Высокая плотность энергии связана с высоким напряжением и высокой пропускной способностью. Наноструктуры могут привести к более высокой производительности, чем у аналогов микрометрового масштаба, за счет повышения уровня использования активных материалов и внедрение нового литиевого пространства для хранения, а также может улучшить работу напряжение за счет облегчения электрохимической поляризации. Кинетика определяет скорость реакции, которая связана с транспортировкой заряда и перевод. Эффективный массовый транспорт, в том числе легкий электронная проводимость и диффузия ионов, помогает достичь большая удельная мощность. Нанозированные материалы могут способствовать катоду кинетика через уменьшенный диффузионный путь для лития вставка/вытаскивание и увеличенный интерфейс реакции. В настоящем документе рассматриваются последние достижения в области нанотехнология, применяемая в катодных материалах для ЛИБ. Типичные семейства катодных наноматериалов с различным кристаллом структуры, морфологии и синтетические пути - систематически описывается, чтобы дать читателям возможность понять достоинства и недостатки различных наноструктур. С наноструктурные морфологии с различными размерами, включая наночастицы, нанотрубки, нанопроволоки и наноленты, к иерархическим наномикроструктурам, структурам ядра-оболочки, а затем нанокомпозитам, электрохимическим характеристикам типичные катодные материалы значительно улучшаются за счет таких структуры. Наконец, мы суммируем преимущества и недостатки наноматериалов, и обсудить проблемы и перспективы, с которыми можно будет столкнуться в будущих системах LIB [4].

## 1.1 Принципы работы литий-ионных батарей

Коммерциализация первичных литиевых батарей стала возможной во время 1970-е годы. С большими перспективами, вторичные литиевые батареи такие в виде Li-TiS<sub>2</sub>, Li-MoS<sub>2</sub>, и Li-Li<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> системы появились как коммерческой реальности в начале 1990-х годов.<sup>18</sup> Для улучшения их проблемы безопасности, графит заменил Li металл и был введен в эксплуатацию как анодный материал. С литированным оксидом переходного металла LiMO<sub>2</sub> в качестве катодного материала, ЛИБ была успешно эксплуатировалась и коммерциализировалась корпорацией "Сони" в 1991 г. и впоследствии получил огромное внимание исследователей в качестве одного из основных накопитель энергии для портативных электронных устройств, транспортные системы и системы хранения электроэнергии. ЛИБ являются ячейками концентрации и в основном состоят из электродные материалы (катод и анод), электролит и Сепаратор. На рисунке 1 проиллюстрирован механизм реакции основной система батарей. Во время процессов заряда и разряда, литий ионный шаттл обратимо между двумя основными структурами катод и

анод, сопровождаемые окислительно-восстановительными реакциями. На сайте зарядка, ионы лития извлекаются из катода в анод через электролит и сепаратор, а электроны - высвобождаются по мере окисления ионов переходных металлов. Таким образом, ток перетекает из анода в катод во внешнем контуре разряда, процесс как раз наоборот. Реверсивный электрохимическая реакция, происходящая в ЛИВ, является типичной представлением химии полупроводниковых веществ и выявления их зарядных свойств. В ЛИВ происходят три этапа реакции: диффузия твердого тела ионов лития, межфазный перенос заряда между электродами. и электролит, и ионы лития транспортируются в электролите [5].

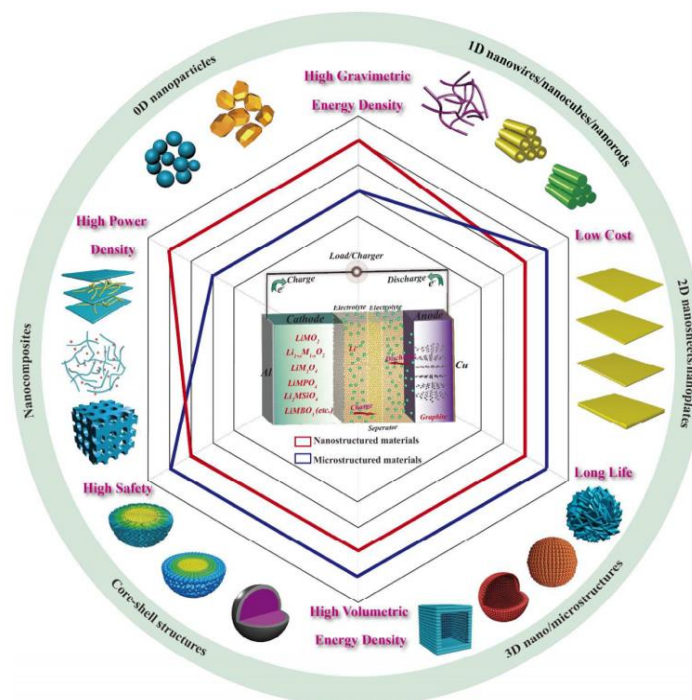


Рисунок 1 - Иллюстрация механизма реакции и типичных нанотехнологий, применяемых в различных катодах для достижения лучших свойств ЛИВ [5].

Считается, что шагом, контролируемым по скорости, является диффузия твердого тела. из  $\text{Li}^+$  в материалах электродов. Среднее время диффузии ( $\tau$ ), составляет определяемый коэффициентом диффузии ( $D$ ) и диффузией длина ( $L$ ), по следующей формуле:  $\tau \propto L^2/D$ . Это стоит отметить, что время диффузии уменьшается с увеличением квадрата длины диффузии, что указывает на то, что укорачивание  $\text{Li}^+$  длина диффузии более эффективна при попытке усилить скоростная способность электродных материалов. Соответственно, огромные усилия были сделаны для синтеза наноразмерных материалов с целью сокращения длина диффузии. На рисунке 1 показаны типичные нанотехнологии применяется в различных катодах для получения более высоких ЛИВ с более высокими представлением. Основные свойства, в том числе энергия, мощность, срок службы, стоимость и безопасность этих наноструктурных материалов и Микроструктурные материалы также сравниваются на рисунке 1. Очевидно, что морфология и контроль оболочки являются жизненно важными для строительство современных катодов для ЛИВ с высокой энергией и плотности

мощности. Более того, сочетание различных нанотехнологических стратегии являются эффективным способом достижения несколько функций [6].

## 2 Катоды: ключ к развитию литий-ионной технологии

Внутренняя работа большинства коммерческих батарей, как правило, довольно проста. Свинцово-кислотная батарея, которая является традиционной батареей, используемой в автомобилестроении, настолько же проста, насколько и получается. Положите две свинцовые пластины в серную кислоту, и вы отправитесь на гонки. Однако литий-ионные батареи почти бесконечно сложнее своих предшественников. Это связано с тем, что "литий-ионный" относится к механизму - передаче литий-ионных батарей - который может происходить в различных катодных, анодных и электролитных средах. В результате, существует не один тип литий-ионной батареи, а вместо этого название действует как зонтик, представляющий тысячи различных рецептов, которые могут работать.

Важность катода сегодняшняя инфографика пришла к нам от Nano One, канадской технологической компании, которая специализируется на материалах для аккумуляторов, и предоставляет интересный контекст о достижениях в области литий-ионных батарей за последние пару десятилетий. С момента коммерциализации литий-ионной батареи в 1990-х годах, было относительно мало разработок в области материалов или технологий, используемых для анодов и электролитов. Например, графит до сих пор является предпочтительным материалом для анодов, хотя исследователи пытаются выяснить, как сделать переход на кремний. Между тем, электролит, как правило, представляет собой литиевую соль в органическом растворителе (за исключением литий-ионных полимерных батарей).

С другой стороны, катоды - это совсем другая история. Это связано с тем, что они обычно состоят из оксидов металлов или фосфатов - и существует множество различных возможных комбинаций, которые могут быть использованы. Пять примеров приведены в таблице 1:

Таблица 1 - Примеры коммерциализированных составов катодов [7]

Тип катода	Химия	Пример порций металла	Пример использования
NCA	$\text{LiNiCoAlO}_2$	Ni (никель) 78%, Co (кобальт) 16%, Al (алюминий) 6%	Tesla Model S
LCO	$\text{LiCoO}_2$	Co (кобальт) 100%	Apple Iphone
LMO	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	Mn (марганец) 100%	Nissan Leaf
NMC	$\text{LiNiMnCoO}_2$	Ni (никель) 33.3%, Mn (марганец) 33.3%, Co (кобальт) 33.3%	Tesla Powerwall
LFP	$\text{LiFePO}_4$	Fe (железо) 100%	Starter batteries (Стартовые батареи)

Литий, кобальт, марганец, никель, алюминий и железо - это лишь некоторые из металлов, используемых в современных литий-ионных батареях -



и каждый тип батареи обладает значительно отличающимися свойствами. Выбранный тип катода может повлиять на плотность энергии, плотность мощности, безопасность, срок службы и стоимость батареи в целом, поэтому исследователи постоянно экспериментируют с новыми идеями и комбинациями.

Для таких компаний, как Tesla, которые хотят, чтобы скорость выхода литий-ионных клеток была быстрее, чем "пули из пулемета", катод имеет первостепенное значение. Исторически сложилось так, что именно здесь были сделаны большинство усовершенствований в технологии литий-ионных батарей. Выбор катода является основным фактором для определения плотности энергии батареи, и катоды также обычно составляют 25% от стоимости литий-ионной батареи. Это означает, что катод может повлиять как на производительность, так и на затраты в уравнении \$/кВт-ч - а создание лучшего катода, скорее всего, станет ключевым фактором успеха "зеленой" революции.

К счастью, будущее развития катода имеет много захватывающих перспектив. К ним относятся такие концепции, как строительство катодов со слоисто-слойнными композитными структурами или ортосиликатами, а также усовершенствование фундаментальных процессов материалов, используемых в катодной сборке. По мере применения этих новых технологий стоимость литий-ионных батарей будет продолжать снижаться. Фактически, сейчас эксперты говорят о том, что в скором времени стоимость батарей достигнет \$80/кВт-ч - стоимость, которая сделает электромобили EV несомненно дешевле, чем традиционные автомобили, работающие на газе.

Разработка катодных материалов для литий-ионных батарей остается сложной задачей, поскольку существующие материалы, такие как слоистые оксиды переходных металлов, оливины или шпинель, имеют как положительные, так и отрицательные стороны. Например, слоистые оксиды, такие как  $\text{LiCoO}_2$ , страдают от нестабильности, которая ограничивает их потенциальное окно и емкость. Более того, токсичность и высокая себестоимость материалов на основе Co нежелательны. С другой стороны, богатые Li-слоистые оксиды ( $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{O}_2$ ), где M - это смесь переходных металлов (Ni, Mn и Co), перспективны, так как они могут работать при высоких напряжениях разряда  $>4,5$  В и обладают высокими техническими характеристиками. Однако они страдают от большого распада напряжения при цикличности и высокой необратимой потере мощности при циклах  $\text{rst}$ , что ограничивает их использование. Кроме того, оливиновые материалы, такие как  $\text{LiFePO}_4$ , являются конкурентоспособными кандидатами, превосходящими стабильность слоистых оксидов при повышенных температурах благодаря их высокой термической и структурной стабильности. Однако их низкая электронная и ионная проводимость является препятствием для расширения их использования в высокоэнергетических литий-ионных батареях. Для преодоления существующих проблем были сделаны несколько шагов вперед в разработке катодных материалов для литий-ионных батарей. Во-первых,

изучение изменений электрохимических характеристик внутри катода во время цикличности приведет к пониманию происхождения неисправностей материалов в условиях эксплуатации. Рассматриваемые стратегии по улучшению этих материалов должны решать проблемы, связанные с электрохимическими характеристиками, наряду с вопросами безопасности и стоимости. Эти стратегии в основном включают разработку наноструктурных материалов с контролируемой морфологией, введение артистических дефектов в наноструктурные материалы, использование наноструктурных комплексов путем легирования или нанесения поверхностного покрытия, а также модификацию поверхности, которая необходима для минимизации нежелательной побочной реакции на границе раздела электролит-катод. Это критические факторы, ставящие под угрозу работоспособность электродов. Кроме того, существует большой интерес к выявлению новых материалов катода, которые могут обеспечить необходимый баланс между эксплуатационными характеристиками и экологическими требованиями. В этом обзоре мы сравниваем различные материалы катодов, которые широко используются в литий-ионных батареях, и анализируем их эксплуатационные характеристики [8].

## 2.1 Типичные семейства катодных материалов

Для катодных материалов были подробно исследованы слоистые  $\text{LiMO}_2$ , богатые  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ , шпинель  $\text{LiM}_2\text{O}_4$  и оливин  $\text{LiMPO}_4$ , силикатные соединения  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  и боратные соединения  $\text{LiMBO}_3$  (где M - Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Cr и т.д.). Помимо этих материалов, большое внимание было уделено некоторым другим катодным материалам, таким как  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ , фториды ( $\text{FeF}_3$ ) и оксиды ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}_2$ ). Все эти катодные материалы имеют уникальную и разнообразную кристаллическую структуру (показаны на рисунке. 2) и демонстрируют значительные возможности и перспективность. [9].

Многослойный. Первый коммерческий катодный материал LIB,  $\text{LiCoO}_2$  имеет упорядоченную слоистую структуру с пространственной группой Rm. Его практическая производительность может достигать всего 140 мА/ч г-1, что вдвое меньше его высокой теоретической производительности в 274 мА/ч г-1, при потенциале плато 3,9 В.

Кроме того, он страдает от высокой стоимости и плохой безопасности.  $\text{LiNiO}_2$  образуется со слоистой структурой, аналогичной структуре  $\text{LiCoO}_2$ , путем замещения  $\text{Co}^{3+}$  на  $\text{Ni}^{3+}$ . Его практическая производительность высока, до 190-210 мА ч г-1. Однако его коммерциализации мешает сложный процесс приготовления, низкая термическая стабильность и катионное смешивание  $\text{Li}^+$  и  $\text{Ni}^{2+}$ . Недорогой слоистый  $\text{LiMnO}_2$ , имеющий высокую практическую производительность ~200 мА ч г-1, также страдает от Mn растворения, вызванного искажением  $\text{Mn}^{3+}$  по Ян-Теллеру и эволюцией кислорода при высоком потенциале зарядки, что приводит к потере активного материала и серьезным проблемам с безопасностью.

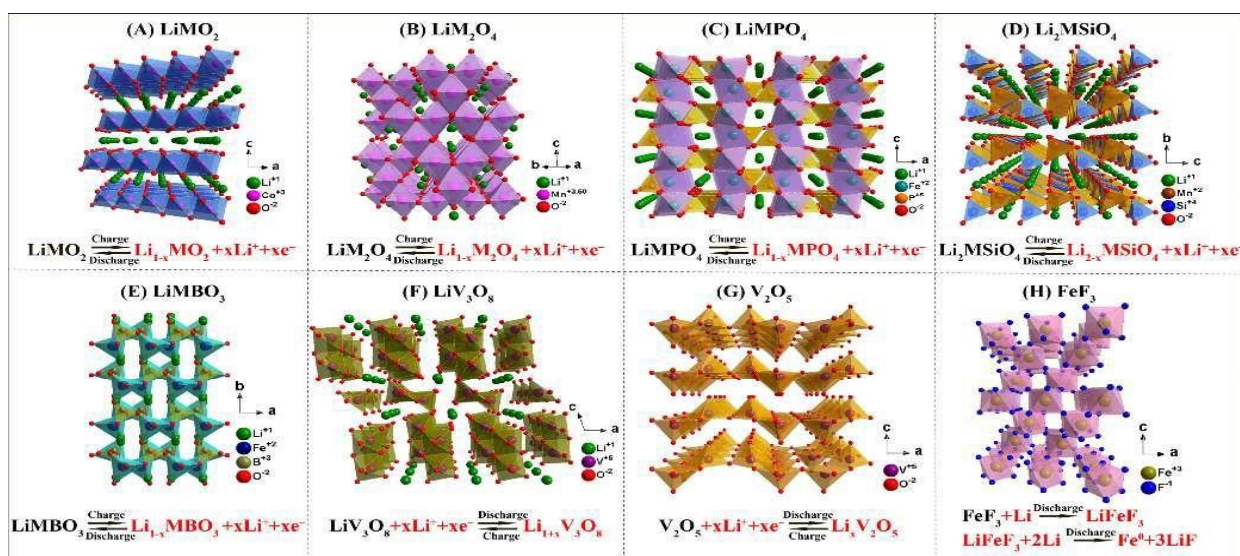


Рисунок 2 - Кристаллические структуры и электрохимические реакции различных катодов: (A) слоистый  $\text{LiMO}_2$ , (B) шпинель  $\text{LiM}_2\text{O}_4$ , (C) оливин  $\text{LiMPO}_4$ , (D)  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ , (E)  $\text{LiMBO}_3$ , (F)  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ , (G)  $\text{V}_2\text{O}_5$ , (H)  $\text{FeF}_3$ . ) [9].

Хотя  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  может обеспечить высокую разрядную способность  $\sim 200 \text{ mA h g}^{-1}$  с потенциалом плато 3.8 V, его ионной диффузии препятствует катионное смешивание ионов Ni и Li. Практическое применение  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  ограничено проблемами распада емкости, плохой циклической стабильностью и проблемами безопасности. Для объединения преимуществ  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  и  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  было предложено использовать  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$  (NMC), который, как ожидается, в ближайшем будущем заменит как  $\text{LiCoO}_2$ , так и  $\text{LiFePO}_4$  в качестве катода выбора. Однако, несмотря на обещанный теоретический потенциал ( $\sim 280 \text{ mA h g}^{-1}$ ), практический потенциал, который может быть доступен ( $\sim 170 \text{ mA h g}^{-1}$ ), все еще значительно ниже. Считается, что устойчивое растворение Mn из Несодержащих катодных материалов в электролит, сопровождающееся фазовым преобразованием структуры NMC, приводит к распаду его мощности при длительном цикле при высоком напряжении ( $> 4.2 \text{ V}$ ), высокой плотности тока или высокой температуре. Необратимые потери переходных металлических элементов (Ni, Co или Mn) в объемной ЯМЦ также вызваны побочными реакциями с электролитом.

Среди изученных катодных материалов NMC23  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  обладает наилучшим компромиссом при более стабильной структуре, умеренной мощности и более низкой стоимости. Очевидно, что процесс ионной интеркаляции-деинтеркаляции  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  может быть облегчен за счет изготовления наноструктуры, регулировки поверхности и легирования других катионов. Кроме того, богатый никелем слоистый  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  обладает увлекательной способностью, но страдает от плохой циклической стабильности, вызванной структурными превращениями.  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (NCA) сочетает в себе привлекательные свойства

LiNiO<sub>2</sub> и LiCoO<sub>2</sub> наряду с более высокой структурной стабильностью, чем LiNiO<sub>2</sub>, поскольку слоистая структура поддерживается Co допингом, большей практической удельной емкостью заряда (200 мА ч г<sup>-1</sup>) и более низкой стоимостью, чем LiCoO<sub>2</sub>. Частичное замещение Ni<sup>3+</sup> электрохимически неактивными ионами Al<sup>3+</sup> играет положительную роль в повышении термической стабильности материала при высоких потенциалах, предотвращая перезарядку [10].

Отсутствие высокопроизводительных катодных материалов стало основным препятствием на пути достижения передовых ЛИБ. Слоистые катодные материалы с высоким содержанием Li<sub>2</sub>,  $30 \times \text{Li}_2\text{MnO}_3 - (1-x)\text{LiMO}_2$  ( $0 < x < 1$ , M = Ni, Mn, Co и т.д.)<sup>31</sup> считаются одними из наиболее перспективных серий катодных материалов благодаря их высокой удельной емкости (> 250 мА ч г<sup>-1</sup>),<sup>32</sup> низкой стоимости,<sup>33,34</sup> и экологичности. Примечательно, что компонент Li<sub>2</sub>MO<sub>3</sub> играет жизненно важную роль в хранении избытка лития и обеспечении высокого напряжения и удельной емкости. Тем не менее, неизбежная перестройка поверхностных и насыпных конструкций приводит к выцветанию напряжения и медленной диффузии Li<sup>+</sup>, в результате чего возникает большая первоначальная необратимая емкость, плохая устойчивость к цикличности, а также внутренне низкая скоростная способность, которую необходимо преодолеть до того, как станет возможным ее практическое применение. Катионный допинг для стабилизации кристаллической структуры и минимизации выцветания напряжения, использование стабильного слоя поверхностного покрытия для подавления побочных реакций, введение литий-содержащих оксидов с хорошей проводимостью для обеспечения диффузионного туннеля Li<sup>+</sup> и синтез слоистых/шпинелевых композитов - все это эффективные и всесторонне изученные подходы к улучшению электрохимических характеристик катодов Либатареи. Кроме того, наноструктуры, такие как наночастицы, наностержни, нанопластинки и полые структуры, могут также улучшать скорость и стабильность циклов.

Среди всех потенциальных катодных материалов на основе оксида ванадия пентоксид ванадия (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) со слоистой структурой может обеспечить отличную производительность за счет включения нескольких ионов лития. Высокая производительность 294 мА ч г<sup>-1</sup> может быть получена при интеркаляции двух Li<sup>+</sup>. К сожалению, его низкая структурная стабильность, низкий коэффициент диффузии Li<sup>+</sup> (ок. 10<sup>-12</sup> см<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>) и умеренная электропроводность (10<sup>-4</sup>-10<sup>-5</sup> S см<sup>-1</sup>)<sup>36</sup> приводят к плохому сроку службы и низкой скоростной способности.

Шпинель благодаря прочной хостовой структуре для диффузионных путей 3D Li<sup>+</sup>, присущей низкой стоимости и экологичности, кубические шпинелевые катоды с пространственной симметрией Fd<sub>3</sub>m, в основном LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и LiMn<sub>1.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, продемонстрировали большой потенциал для высокопроизводительных приложений ЛИБ.<sup>14, 34, 37</sup> Однако, несмотря на то, что шпинелевые катоды обеспечивают высокое плато сброса, превосходную цикличность и выдающуюся скоростную способность, при цикличности выше 3

V достигается мощность всего лишь менее 150 мА ч г-1. Переход шпинелевой фазы в солевую<sup>38</sup> происходит около 3 V с дальнейшим лифтингом. Растворение Mn путем диспропорционирования ( $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$ ) и искажение Jahn-Teller от кубической к тетрагональной фазе<sup>39</sup> препятствуют практическому применению шпинели  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Для EV приложений шпинель  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  может быть предпочтительна в тех случаях, когда длительное время вождения без плагина является существенным критерием. Замена Mn на Ni в  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$  может увеличить среднее состояние окисления Mn-ионов для более стабильной структуры и устранить искажение Jahn-Teller. В шпинели  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ <sup>40</sup> присутствуют две кристаллические структуры, а именно упорядоченная фаза P4332 и неупорядоченная фаза Fd3m, <sup>41</sup> Высокий потенциал окисления для  $\text{Ni}^{2+}$  до  $\text{Ni}^{4+}$  может достигать 4.7 В,<sup>42</sup> что делает  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$  перспективным высоковольтным катодным материалом. Тем не менее, стабильность существующих электролитов и активных материалов затрудняет применение этих высоковольтных катодов [11].

Полианион оливиновый тип  $\text{LiMPO}_4$  (M = Fe, Mn, Co, Ni) вызвал большой интерес в качестве катодного материала для высокомоощных LIB. Однако это семейство соединений страдает от слабой электронной проводимости и вялой диффузии  $\text{Li}^+$  в направлении. Тем не менее, оливинетипе  $\text{LiFePO}_4$  имеет ряд очевидных преимуществ, таких как очень плоский разрядный потенциал около 3,4 В и отличная термохимическая стабильность. Углеродное покрытие часто наносится для улучшения присущей ему низкой электронной проводимости и предотвращения роста частиц. Несмотря на низкую стоимость и высокий уровень безопасности, его электрохимические характеристики при высокой или низкой температуре и высоком напряжении не являются идеальными. Было установлено, что диффузия в крупных кристаллах  $\text{LiFePO}_4$  происходит значительно медленнее, чем в наночастицах, из-за наличия в первом из них большего количества дефектов канального блокирования.

На основе окислительно-восстановительной пары  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  оливин  $\text{LiMnPO}_4$  имеет высокое рабочее напряжение 4,1 В с теоретической удельной емкостью 170 мА ч г-1. Примечательно, что плоскость (010) и направление [010] благоприятны для диффузии  $\text{Li}^+$ , что очень важно для хороших электрохимических характеристик  $\text{LiMnPO}_4$ . Однако низкая внутренняя электропроводность ( $< 10^{-10}$  S см-1) и большие искажения структуры, вызванные эффектом Ян-Теллера ионами  $\text{Mn}^{3+}$ , приводят к низкой практической емкости и плохим скоростным характеристикам этого материала. Исходя из этих вопросов, синтезированные наночастицы  $\text{LiMnPO}_4$  могут способствовать достаточному транспорту  $\text{Li}$ .

Привлекательной является возможная двухэлектронная реакция обмена  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  на основе окислительно-восстановительных пар  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  с теоретической емкостью 333 мА ч г-1. Низкая внутренняя электронная проводимость ( $< 10^{-14}$  S см-1), искажение Jahn-Teller в  $\text{Mn}^{3+}$  и низкая стабильность также являются препятствиями для  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ .

Высокая теоретическая плотность энергии  $\text{LiMVO}_3$  обеспечивается самой легкой группой полианионов -  $\text{VO}_3$ . В случае  $\text{LiFeVO}_3$  была достигнута высокая мощность в  $200 \text{ mA ч г}^{-1}$  как в расчетных, так и в экспериментальных исследованиях. Кинетическая поляризация и чувствительность к влаге являются основными причинами относительно плохих характеристик этого материала, и дальнейшая оптимизация синтетических и эксплуатационных условий является необходимой.

## 2.2 Другие типы катодов

Для того чтобы преодолеть предел традиционных катодов, в качестве материалов катодного типа были разработаны галогениды переходных металлов, особенно на основе фторидов, обладающие гораздо более высокой гравиметрической и объемной емкостью.

В качестве наиболее перспективного конвертирующего катодного материала трифторид железа ( $\text{FeF}_3$ ), обладающий высокой теоретической мощностью ( $712 \text{ mA ч г}^{-1}$ ), имеет хорошие перспективы удвоения энергетической плотности существующих коммерческих катодов. Другой перспективный катод -  $\text{FeF}_2$  - всегда в сочетании с углеродом образует новый наноккомпозит, повышающий обратимость электрохимических реакций между  $\text{FeF}_2$  и  $\text{Li}$  для наноконцентрированного в проводящем углероде  $\text{FeF}_2$ .

Помимо неорганических катодов, в качестве новых материалов для электрохимического хранения энергии были исследованы органические катодные материалы, такие как проводящий полимер, соединения серы, соединения свободных радикалов азота и конъюгированные соединения, содержащие кислород. Для решения проблемы серьезного растворения в электролите и повышения электропроводности предпочтительно добавлять проводящие вещества, в том числе металлические наночастицы и углеродные наноматериалы.

Несмотря на быстрое развитие современных катодов ЛИБ, все еще существует множество узких мест, ограничивающих их дальнейшее применение, таких как структурная нестабильность, низкая разрядная способность и напряжение, а также низкая скорость. В настоящем обзоре были предложены различные перспективные стратегии для преодоления упорных проблем, включая уменьшение размера частиц до наноразмерного, нанесение поверхностных нанопокровов, построение структур "ядро-оболочка" и наномикро иерархических структур, а также объединение двух или более стратегий для достижения комплементарности [12].

### **3 Наноструктурные катодные материалы: наночастицы с разными размерами**

В качестве перспективного решения для улучшения несовершенства материалов катода были использованы нано-архитектурные катоды с различными морфологиями, в том числе с нулевой размерностью (0D; наночастицы), с одной размерностью (1D; нанотрубки или нанопроволока), с двухмерной (2D; нанопластинки или нанолисты) и с трехмерной (3D; иерархические наноструктуры). Доказано, что такие структуры обладают уникальными свойствами хранения лития и обладают улучшенными электрохимическими характеристиками, например, по емкости заряда/разряда, циклической стабильности, скоростной способности и безопасности.

#### **3.1 Наночастицы, 1D Нанотрубки/нанопровода/нанороды**

Как сообщалось, литиевые интеркаляционные соединения были получены в виде наночастиц несколькими методами, включая измельчение, синтез растворов или золь-гель. По сравнению с частицами размером в микрометр наночастицы могут укорачивать длину диффузии и увеличивать площадь контакта электролита с электродами в ЛИБ. Однако обострение окисления наночастиц приводит к более глубокому разложению электролита и более толстому пограничному слою твердого электролита на поверхности наночастиц, что в результате приводит к уменьшению емкости.

Габершек и др. сравнили девять работ различных исследовательских групп, использующих различные методы синтеза, и пришли к выводу, что производительность  $\text{LiFePO}_4$  линейно уменьшается с увеличением размера частиц. Уменьшение размера частиц может также уменьшить блокирующую способность, а наноразмерный  $\text{LiFePO}_4$  более устойчив к антисайтовым дефектам. Наночастицы  $\text{LiFePO}_4$ , синтезированные в процессе низкотемпературного осаждения, демонстрируют наклонные кривые заряда/разряда напряжения, характерные для однофазного поведения. Как показано на рисунке 3, монодисперсные малые тромбоцитообразные кристаллические частицы в диапазоне от 15 до 100 нм с очень узким процентным пиком кумулятивного объемного распределения при 40 нм показали превосходные скоростные характеристики [13].

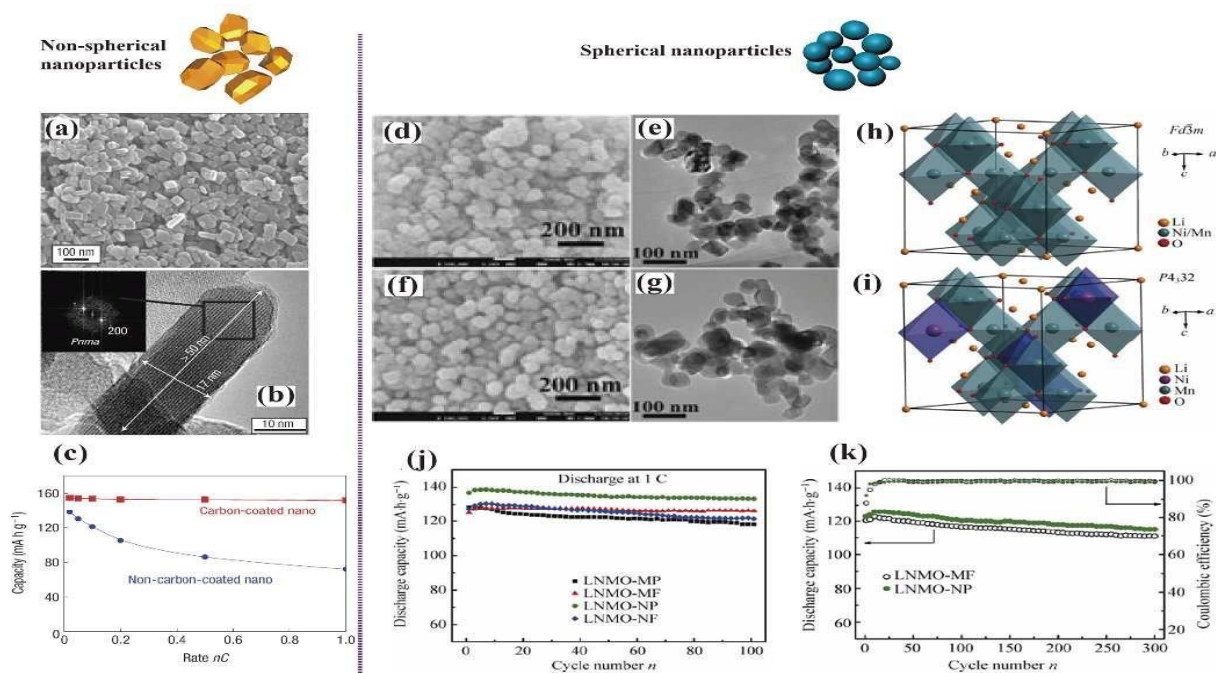


Рисунок 3 - Несферические наночастицы  $\text{LiFePO}_4:56$  (а) изображение РЭМ, (б) изображение ТЭМ, (в) электрохимические характеристики. Сферические наночастицы  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4:58$  (d, f) изображения СЭМ, (например, изображения ТЭМ, (h, i) кристаллические структуры ЛНМО с (h)  $Fd\bar{3}m$  и (i)  $P4_32$  космических групп, (j, k) электрохимические характеристики [13].

Высококристаллические наночастицы  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  успешно синтезированы различными методами. Совокупное влияние кристаллической структуры и морфологии частиц (размера, формы и площади поверхности) на электрохимические характеристики  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  показано на рисунке 3(d-k). Подтверждено, что упорядоченная шпинелевая фаза способствует стабильности цикла, а неупорядоченная шпинелевая - высокой скорости. Упорядоченная шпинелевая наночастица обеспечивала разрядную способность почти  $130 \text{ mA h g}^{-1}$  при  $5\text{C}$  с удержанием емкости более 90% после 300 циклов. Улучшенная пропускная способность была обусловлена высокой ионной проводимостью, обусловленной уменьшенной длиной диффузии  $\text{Li}^+$  и увеличенной площадью поверхности.

1D наноструктуры, такие как нанотрубки, нанопроволоки и наностержни, привлекли значительное внимание благодаря их быстрому переносу электронов вдоль 1D направления, короткой длине диффузии ионов вдоль радиального направления и большой удельной площади поверхности, позволяющей эффективно контактировать с активной массой/электролитом. Во многих случаях электрохимические характеристики ЛИБ могут быть улучшены за счет 1D наноструктур, особенно с точки зрения скоростной способности и реверсивной способности.

Однокристаллические нанопровода являются наиболее привлекательной морфологией среди всех наноструктур, так как они противостоят агрегации и росту зерен при высокой температуре и обладают незначительным



потенциальным барьером среди наноразмерных зерен. Высококачественная однокристаллическая кубическая шпинель  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  нанопровода, синтезированные с использованием нанопровода  $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$  в качестве самошаблона, показали относительную плоскостность плато заряда-разряда даже при 20 А г-1, отличную циклическую стабильность и высокую термическую устойчивость. Уникальная морфология нанопроволоки позволила уменьшить длину диффузии  $\text{Li}^+$  и электронов, а также продемонстрировать промышленный потенциал для улучшения коэффициента электроразрядки и безопасности на практических ЛИБ. Первая разрядная емкость нанопроволоки  $\text{FeF}_3$  составила до 543 мА ч г-1, а емкость 223 мА ч г-1 была поставлена после 50 циклов при 50 мА г-1, что обусловлено большой площадью поверхности, благоприятной морфологией для аккомодации трансформационных деформаций, а также внутренним проводящим путем, обеспечиваемым непрерывной сетью нанодоменов Fe. Ли-дефицитные нанопровода  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ , изготовленные с помощью гидротермический метод с использованием порошка  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  в качестве прекурсора обеспечил высокую производительность ~230 мА ч г-1 при 20 мА г-1, используя уникальную 1D нанопроволочную структуру<sup>64</sup>. Подготовленные аналогичным методом нанопровода  $\text{Li}(\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{0.88}(\text{Li}_{0.18}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.49})\text{O}_2$  также показали хорошую стабильность при цикличности и отличную скорость.

Каналы для передачи также являются заметной морфологией нанотрубок, которая повышает стабильность структуры и скоростную способность. Однокристаллические нанотрубки из шпинели  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  с толщиной стенки около 200 нм были синтезированы с помощью реакции с использованием шаблонов и продемонстрировали замечательные скоростные характеристики, как показано на рисунке 4(d-f)<sup>34</sup>. Около 70% их исходной емкости было сохранено после 1500 циклов при скорости 5 С. Примечательно, что трубчатый  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  сохранил свою монокристаллическую природу и предпочтительное направление роста после длительных циклов с относительно высокой скоростью, что свидетельствует о его хорошей структурной стабильности во время процессов интеркаляции/деинтеркаляции Li [14].

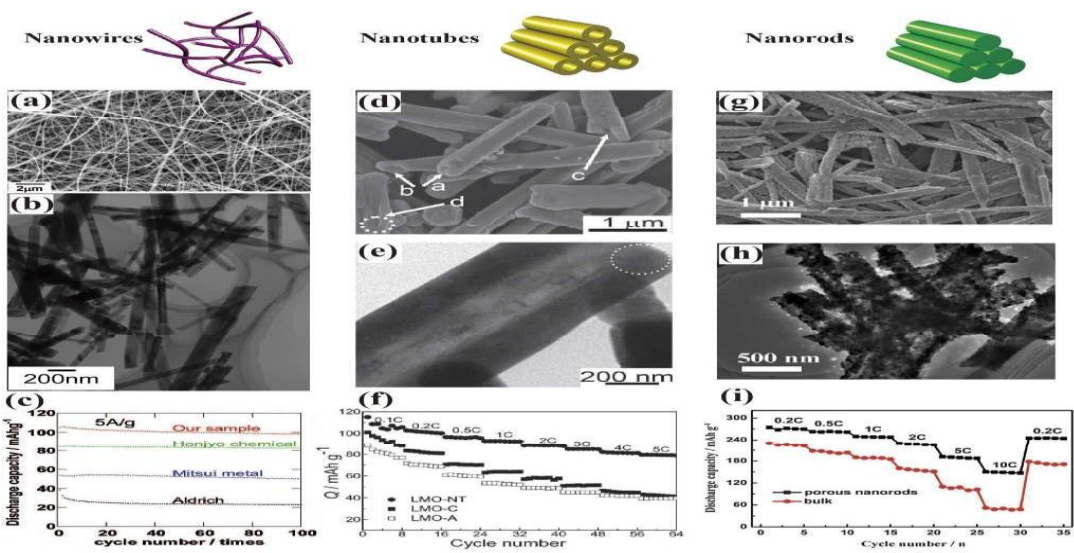


Рисунок 4 - Нанопровода  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ : (а) изображение РЭМ, (б) изображение ТЭМ, (в) электрохимические характеристики. Нанотрубки  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ : (д) изображение РЭМ, (е) изображение ТЭМ, (ф) электрохимические характеристики.  $0.2\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.8\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_0.5\text{O}_2$  nanorods:68 g) изображение РЭМ, (h) изображение ТЭМ, (i) электрохимические характеристики. [14].

Нанотрубки  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  с предпочтительной ориентацией (400) плоскостей были успешно подготовлены с использованием многослойных углеродных нанотрубок в качестве жертвенного шаблона и, как сообщается, показали сверхбыстрый заряд второго уровня в качестве катода для водного перезаряжаемого лития.

#### 4 Анод. Анодные материалы на основе лития

Графитовый углерод является наиболее широко используемым анодным материалом в коммерческих литий-ионных батареях благодаря своему низкому потенциалу литологии, длительному сроку службы, богатым ресурсам и низкой стоимости. Тем не менее, литий-ионные батареи, использующие графит в качестве анодного материала, приводят к возникновению проблем с торатом, безопасностью и сроком службы. В процессе интеркаляции/деинтеркаляции лития графит подвергается значительному изменению объема (\*10 %), что может привести к растрескиванию частиц и даже отслаиванию анода из токоприемника, что приводит к постепенной деградации емкости электрода. Проблемы безопасности возникают тогда, когда ячейки подвергаются быстрой зарядке, длительному циклу или низкотемпературному заряду из-за склонности к образованию дендритов лития, которая обусловлена низким потенциалом литосодержания графитового анода (близким к 0 В против Li/Li+) и низкой диффузией ионов лития в графитовой решетке. В качестве аналитического анодного материала к углероду, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>h был широко изучен на предмет потенциального использования в крупногабаритных литий-ионных батареях. Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> демонстрирует платформу стабилизатора/разряда на прибор. 1,55В по сравнению с Li/Li+, обладает отличной устойчивостью к циклическим нагрузкам и уникальной характеристикой безопасности благодаря незначительному объемному диапазону и высокому окислительно-восстановительному потенциалу при интеркаляции/деинтеркаляции Li-иона, однако крупнозернистый Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> демонстрирует низкие скоростные характеристики из-за низкой электропроводности и вялой диффузии литиевых ионов (6,7). В некоторых случаях, особенно при старении при повышенной температуре или цикличности в длительном режиме, часто происходит газообразование в батареях на основе Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. В прошлые десятилетия для преодоления этих проблем были посвящены манёвры и достигнуты значительные успехи, которые делают Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> пригодными для практического применения в батареях различных типов накопления электрической энергии, таких как гибридные электромобили (EV/HEV/PHEV), выравнивание нагрузки в сети, интеграция возобновляемых источников энергии и др [14].

Как правило, ЛИБ состоят из двух электродов (анода и катод), разделенные электрической изоляцией. Хотя и ионически проводящий жидкий электролит поддерживается на пористом сепараторе для обеспечения передачи заряда носители (литий-ионные) от одного электрода к другому. Примечательно, что сепаратор-электролит система может также состоять из непористого полимерного слоя, т.е. мембрана из твердого полимерного электролита (ТПЭ), иногда набухший от жидкого электролита, например, геля. Полимерный электролит (GPE). Глубокое понимание химические и электрохимические взаимодействия этих компоненты на протяжении всего срока службы ЛИБ безусловно решающее значение для разработки новых

концепций передовых технологий литиевых батарей в будущем. Однако, на первом этапе каждый компонент клетки должен быть адресовано исключительно, сохраняя остальные параметры ячейки постоянной. В данной статье рассматривается разработка материалов литий-ионного анода, первоначально сосредоточенная на те материалы, которые были или уже были использованы в коммерческих батареях. Впоследствии, перспективные альтернативы для них, используемые в настоящее время анодные материалы вкратце рассмотрены, в частности, те. Материалы, хранящие литий путем комбинированного легирования и механизм преобразования. Взаимозависимости этих литий-ионных анодных материалов и других ячеек. Также рассматриваются компоненты.

За последние два десятилетия литий-ионные аккумуляторы (ЛИБ) успешно завоевали рынок портативной электроники. Однако, когда предлагается завоевать грядущие рынки электромобилей, хранение энергии из возобновляемых источников, таких как фотоэлектрические установки и/или ветряные турбины и другие нагрузки уровня кВт/ч, срочно необходимы большие улучшения в емкости хранилищ, которые в настоящее время в основном ограничены их электродными материалами.

Классификация этих катодных материалов основана на пути диффузии ионов Li в различных структурах. Основной задачей для литий-ионных батарей является разработка функциональных материалов, способных обеспечить более высокую энергию, мощность и срок службы по сравнению с существующими в настоящее время материалами. Для достижения этой цели были исследованы огромные усилия, в том числе разработка оксидов, богатых литием, или смешанных оксидов переходных металлов. Кроме того, как указано в настоящем обзоре, большое значение имеет происхождение факторов, влияющих на срок службы батареи, таких как деградация материалов при цикличности и старении. Улучшение эксплуатационных характеристик существующих материалов возможно с помощью различных стратегий, включая создание дефектов в материале, манипулирование наноструктурными комплексами, замещение различными переходными металлами, легирование инородными элементами, нанесение "умных" покрытий. Кроме того, необходим дальнейший прогресс в области более безопасных батарей, чистых "зеленых" материалов и снижения затрат. С этой целью моделирование является прекрасным инструментом для выявления новых катодных материалов, которые могут удовлетворить баланс между электрохимическими характеристиками и экологическими требованиями. Кроме того, необходимо адаптировать и широко исследовать процесс переработки литий-ионных батарей и восстановления их компонентов для создания новых устройств [15].

## 5 Сеператор

На рынке литий-ионных сепараторов доминируют микропористые сепараторы на основе полупроводниковых полиолефинов. Они имеют небольшую толщину, отличную химическую стойкость и хорошие механические свойства. Однако сепараторы на основе полиолефинов, как правило, не являются термостабильными. В зависимости от типа полимера они значительно усаживаются при температуре 90-120 °С и плавятся при 150-200 °С. Композитные сепараторы с керамическим упрочнением обладают преимуществами хорошей смачиваемой жидкого электролита и способностью предотвращать термический выброс в случае внутреннего короткого замыкания, что является критичным для применения в высокомоощных установках. Хотя традиционные нетканые сепараторы имеют низкую себестоимость и обладают хорошей термической стабильностью, они имеют большую толщину, что снижает плотность энергии и мощности батареи, и большой средний размер пор, что увеличивает риск внутреннего короткого замыкания за счет роста дендритов. Современные технологии изготовления нетканых матов, состоящих из нано размерных волокон, повышают возможность производства высокопроизводительных сепараторов с высокой извилистостью, высокой пористостью и хорошей термической стабильностью. Модификация (включая керамическое покрытие, сшивание и функционализацию) микропористых полиолефиновых сепараторов и разработка альтернативных полимеров для пористых мембран также являются потенциальными направлениями повышения производительности сепараторов.

Конструкция литий-ионной батареи обычно производится либо в спиральном, либо в призматическом исполнении, четырьмя основными компонентами литий-ионной батареи являются отрицательный электрод (анод), положительный электрод (катод), электролит и сепаратор, как схематически показано на рисунке. Первые три компонента участвуют в электрохимических реакциях в ячейке батареи, в то время как сепаратор является неактивной составляющей.

В большинстве литий-ионных батарей в качестве активного анодного материала используется углерод, хотя интенсивно исследованы кремний, титанит лития, диоксид олова и некоторые интерметаллики. Этот активный материал прикрепляется к медному токоприемнику со связующим веществом, обычно это поли (винилиденфторид) (PVDF), а в рецептуре электрода используется высоко поверхностный уголь (например, ацетиленовый черный), который обеспечивает прохождение электрона к токоприемнику.

В качестве активных материалов для катодов широко используются литерованные оксиды переходных металлов. Подобно отрицательному электроду, частицы активного материала прилипают к алюминиевому токоприемнику со связующим веществом. Высоко поверхностный уголь также встроен для обеспечения проводящего пути, по которому электроны достигают частиц активного материала.

Последним активным компонентом в литий-ионной батарее является электролит. Состав электролита требует хорошей химической, термической и электрохимической стойкости, а также ионной проводимости. Несмотря на известные недостатки (проблемная термическая стабильность и восприимчивость к гидролизу с образованием фтористоводородной кислоты), гексафторфосфат лития (LiPF<sub>6</sub>), растворенный в смеси органических растворителей, представляет собой наиболее широко используемый жидкий электролит благодаря его относительно низкой стоимости, высокой ионной проводимости и способности пассивировать алюминиевый токоприемник для положительного электрода (рисунок 5) [16-17].

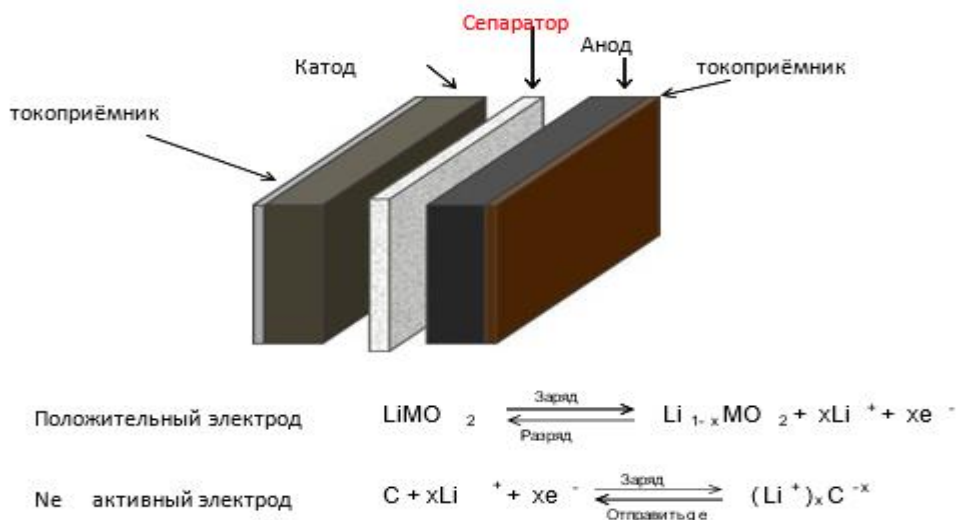


Рисунок 5 - Схема литий-ионной ячейки жидкого электролита [17]

Как правило, органическими растворителями, используемыми для растворения LiPF<sub>6</sub>, являются карбонаты, такие как этилен карбонат (EC), пропилен карбонат (PC), диметилкарбонат (DMC), этилметилкарбонат (EMC) и диэтилкарбонат (DEC). Во время работы батареи ионы лития (Li<sup>+</sup>) перемещаются между анодом и катодом через электролит - от анода к катоду во время разряда и в обратном направлении во время зарядки батареи.

Единственным неактивным фундаментальным компонентом литий-ионного аккумуляторного элемента является сепаратор, обязательно зажатый между анодом и катодом. Он играет две основные роли во время успешной работы клетки: (1) останавливается между анодом и катодом для предотвращения внутреннего короткого замыкания и (2) обеспечивает путь для ионной проводимости в жидком электролите по всей взаимосвязанной пористой структуре. Сепараторы для аккумуляторов жидких электролитов в настоящее время проектируются как пористые мембраны, нетканые маты или многослойные, состоящие из пористых мембран и/или нетканых матов. В таблице 1 перечислены основные производители сепараторов, из которых видно, что большинство коммерческих сепараторов изготовлены из пористых полиолефиновых мембран [18-20].

Требования к сепаратору Идеальный сепаратор должен иметь бесконечное электронное, но нулевое ионное сопротивление. На практике

электрическое сопротивление полимеров, используемых для сепараторов, составляет порядка  $\Omega$  см, т.е. это электрические изоляторы. В то же время, низкое внутреннее ионное сопротивление особенно важно для применений в области HEV/EV, где батарея должна быть способна обеспечить высокую мощность. Однако, наличие сепаратора всегда увеличивает ионное сопротивление межэлектродной среды (состоящей из сепаратора и жидкого электролита), так как (1) конечная пористость сепаратора подразумевает ограниченную площадь контакта между электролитом и электродами, и (2) извитость открытой пористой структуры приводит к более длинному среднему пути ионного тока по сравнению с тем, когда используется только жидкий электролит. Как правило, тонкая мембрана с высокой пористостью и большим средним размером пор может минимизировать ионное сопротивление, обеспечивая высокую удельную мощность батареи. Однако, слишком большая пористость и небольшая толщина мембраны могут снизить механическую прочность мембраны и увеличить риск внутреннего электрического короткого замыкания батареи. На практике большинство используемых сегодня сепараторов для жидких электролитных батарей имеют толщину от 20 до 30 мкм, имеют поры субмикронного размера и обладают пористостью от 40% до 70%.

Кроме того, сепаратор должен быть механически прочным, без перекосов и перекосов, чтобы анод и катод не соприкасались друг с другом в течение всего срока службы батареи. Сепараторы также должны обладать размерной стабильностью при повышенных температурах, особенно для применения в батареях большой мощности. Полностью заряженные батареи имеют высокую окисляющую и восстановительную среду на границе раздела электродов и электролитов, поэтому стабильность сепаратора в этих средах имеет решающее значение. Технические условия на сепаратор жидко-электролитных батарей, предоставленные Консорциумом по усовершенствованным батареям США (USABC), приведены в таблице. Значимость разработки сепараторов несмотря на их преимущества перед альтернативными аккумуляторными технологиями, применение литий-ионных аккумуляторов большой емкости затруднено, главным образом, из-за стоимости, проблем с допуском злоупотребления, а также из-за потери производительности, особенно при экстремальных рабочих температурах. Дальнейшее развитие технологий сепараторов будет способствовать расширению сферы применения литий-ионных батарей [21].

Одна из основных проблем для литий-ионных батарей связана с термическими явлениями, вызванными жесткими внутренними короткими замыканиями. Причину можно проследить в процессе производства, когда в межэлектродное пространство вводятся дефекты (металлические мелочи). Сепараторы считаются важнейшим компонентом батареи, позволяющим избежать тепловых разрядов. Хотя сепараторы с возможностью термического отключения стали коммерчески доступными с 1990-х годов, они неэффективны для предотвращения жестких внутренних коротких замыканий, которые возникают из-за производственных дефектов. Поэтому за последние

несколько лет были предложены два (необязательно несовместимых) технологических решения для смягчения внутреннего короткого замыкания: (1) сепараторы с высокой температурой плавления, низкой высокотемпературной усадкой и улучшенными механическими свойствами (в частности, стойкостью к проколам) и (2) сепараторы с керамическим усилением, либо содержащие керамические слои на своих поверхностях, либо имеющие керамические порошки, диспергированные в полимерном материале, где основная роль керамики заключается в предотвращении разрушения межэлектродного пространства и, таким образом, в предотвращении внутреннего короткого замыкания в случае термического обрыва [22-23].

Кроме того, сепаратор составляет большую часть стоимости батарейного элемента, которая может превышать 20% для батареи большой мощности. Целевая стоимость сепаратора в USABC составляет \$1/м<sup>2</sup>, как указано в Таблице 2. Поэтому для снижения общей стоимости батарейной системы решающее значение имеет изучение методов изготовления сепараторов с целью разработки недорогих сепараторов.

Одна из основных проблем для литий-ионных батарей связана с термическими явлениями, вызванными жесткими внутренними короткими замыканиями. Причину можно проследить в процессе производства, когда в межэлектродное пространство вводятся дефекты (металлические мелочи). Сепараторы считаются важнейшим компонентом батареи, позволяющим избежать тепловых разрядов. Хотя сепараторы с возможностью термического отключения стали коммерчески доступными с 1990-х годов, они неэффективны для предотвращения жестких внутренних коротких замыканий, которые возникают из-за производственных дефектов. Поэтому за последние несколько лет были предложены два (необязательно несовместимых) технологических решения для смягчения внутреннего короткого замыкания: (1) сепараторы с высокой температурой плавления, низкой высокотемпературной усадкой и улучшенными механическими свойствами (в частности, стойкостью к проколам) и (2) сепараторы с керамическим усилением, либо содержащие керамические слои на своих поверхностях, либо имеющие керамические порошки, диспергированные в полимерном материале, где основная роль керамики заключается в предотвращении разрушения межэлектродного пространства и, таким образом, в предотвращении внутреннего короткого замыкания в случае термического обрыва [24-25].



## Экспериментальная часть.

### 6.1 Материалы и реагенты

- вода дистиллированная
- катодное вещество  $\text{LiNiCoMnO}_2$
- связующее вещество “Arkoma HSV900 poly vinylidene difluoride (PVDF)”
- проводящая углеродная добавка для ЛИБ “TIMICAL SUPER C45”
- Растворитель “SIGMA ALDRICH 1-Methyl-2-Pyrrolidinone”
- Al фольга 15 мкм
- Li пластина 9мм
- сепаратор (бумага 9 мм)
- особо чистый аргон (99.99%)
- жидкий электролит

### 6.2 Приборы и оборудование. Подготовка растворов и материалов

В проведении данной работы были использованы приборы и оборудование лаборатории РГП "Институт проблем горения", такие как сушильный шкаф, перчаточный бокс, электрохимические ячейки и потенциостат-гальваностат (рисунок 6).



Сушильный шкаф



Перчаточный бокс



Потенциостат-гальваностат “Elins” P-40X

Рисунок 6- Приборы и оборудование

Для исследования электродов был использован раствор:

$\text{LiNiCoMnO}_2$	+PVDF	+C
↓	↓	↓
80%	10%	10%

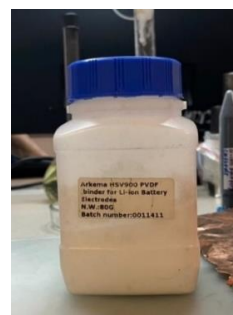
Изготавливали раствор по следующей методике: Реактивы брались в соотношении на 0.05г  $\text{LiNiCoMnO}_2$ , на 0.0107г PVDF и на 0.0107г C (проводящая углеродная добавка). После приготовления в отдельных стаканах, растворы смешивали в мраморной чашке в течении часа и для

полного растворения PVDF бралось минимум 3-5мл растворителя 1M2P (рисунок 7).

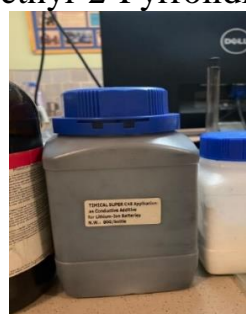
После этого образовывался раствор черного оттенка. Он готовился в стандартных условиях без применения инертной атмосферы.



растворитель “SIGMA ALDRICH 1-Methyl-2-Pyrrolidino”



связующее вещество “Arkema HSV900 poly vinylidene difluoride (PVDF)”



проводящая углеродная добавка для ЛИБ “TIMICAL SUPER C45”



катодное вещество  $\text{LiNiCoMnO}_2$

Рисунок 7- Методика изготовления раствора

### 6.3 Алгоритм изготовления электродов

В качестве анодного материала использовали алюминиевую фольгу (рисунок 8). Разрезав нужные 3 части, протерли поверхность спиртом и промыли дистиллированной водой, а затем поместили в сушильный шкаф. Сушка проводилась в течении сорока минут при температуре  $60^{\circ}\text{C}$ .

После окончательной сушки, каждая алюминиевая фольга измерялась с помощью электронных весов “Pioneer”. Снизу их расчеты измерения: Фольга Al 1)0,0045 гр. 2)0,0044 гр. 3)0,0044 гр.



Рисунок 8 - Разрезанные части алюминиевой фольги в качестве анода

В последующем, электроды приготавливали по стандартной технологии смазывания из смеси  $\text{LiNiCoMnO}_2$ . Обмазанные электроды высушивались в вакуумном шкафу при температуре  $110^\circ\text{C}$  в течении суток.

В качестве мембраны был использован сепаратор, проложенный между анодом и катодом. А вот электролит представлял собой жидкий раствор в смеси из растворителей этилен карбоната (EC) и диэтиленкарбоната (DEC).

#### 6.4 Используемое оборудование

Электрохимические наблюдения проводились на приборе потенциостат-гальваностат с компьютерной системой управления для предотвращения возникающих при исследовании погрешностей.

Для проведения сушки электродов применялся вакуумный сушильный шкаф (Drying Oven, max temperature  $200^\circ\text{C}$ ), который был снабжен глубоким вакуумным масляным насосом. Все процессы сборки элементов с жидким электролитом выполнялись в перчаточном боксе с атмосферой особо чистого аргона. Электрохимические характеристики электродов исследовались в двухэлектродных ячейках. В качестве электролита во всех экспериментах использовался 1M раствор  $\text{LiPF}_6$  в смеси этилен карбоната (EC), диэтилкарбоната (DEK), диметилкарбоната (DMK) (1:1:1). Ячейки были собраны и заполнены электролитом в перчаточном ящике с атмосферой аргона.

#### 6.5 Методы контроля и испытания

Элементы были собраны в перчаточном боксе, заполненном аргоном. В качестве токосъёмника использовали Al-фольгу, покрытой из смеси  $\text{LiNiCoMnO}_2$  и Li пластина диаметром 9 мм. Для заливки жидкого электролита использовался дозиметр. Для начала на поверхность Al-фольги был нанесен сепаратор. Сепаратор был впитан в жидкий электролит для его смачиваемой. Далее поместили Li-пластину и начали собирать ячейки. После того как полностью собрали, гальваностатические зарядно-разрядные кривые фиксировали с помощью многоканальной компьютеризированной циклической системы.

## 6.6 Результаты исследования

*Материалы и испытания.* Электрохимические испытания были проведены на ячейке разделения батарей Swagelok. Положительные электроды состояли из 80 % массы активного материала ( $\text{LiNiCoMnO}_2$  от МТИ), 10 % массы сажи в качестве проводящего материала и 10 % массы поливинилиденфторида (PVDF) в растворителе N-метилпирролидинона (NMP), смешанного и измельченного с образованием однородной суспензии (таблица 2).

Таблица 2 - Характеристика образцов

Пункт	Описание	Метод тестирования
D10 (мкм)	$\geq 3.0$	Лазерный анализатор размера частиц
D50 (мкм)	5.0~7.5	
D90 (мкм)	$\leq 15.0$	
Внешний вид	Темно-коричневый порошок, устойчивость к атмосферным воздействиям	
Пропорции элементов	Ni:Co:Mn = 1:1:1.	
Ni+Co+Mn (%)	60.0 $\pm$ 2.0	Волометрия
Ли (%)	7.3 $\pm$ 0.3	Атомно-абсорбционная спектроскопия Индуктивно-связанная плазма
Na (промилле)	$\leq 300$	
K (промилле)	$\leq 100$	
Ca(ppm)	$\leq 200$	
Fe (промилле)	$\leq 100$	
Mg (промилле)	$\leq 200$	
Kю (промилле)	$\leq 10$	
Удельная площадь поверхности (м <sup>2</sup> /г)	0.20-0.40	Площадь поверхности и пористость
значение pH	10.80~11.40	тестер pH
Влажность	$\leq 0.05$ %	кулонометрический титратор KF
Плотность крана (г/см <sup>3</sup> )	$\geq 2.10$	Тестер плотности смесителя
Плотность уплотнения (г/см <sup>3</sup> )	$\geq 3.30$	
Мощность первого разряда (мАч/г)	$\geq 152.0$	0.2C, 4.2-2.7V, Vs Li, Half Cell.
Эффективность первого разряда (%)	$\geq 86.0$	

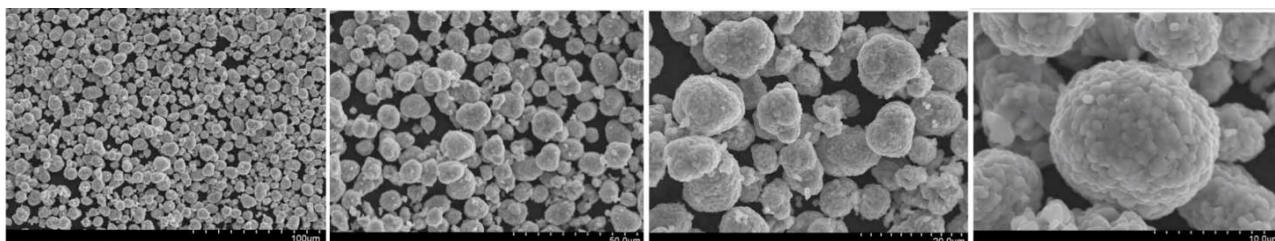


Рисунок 9 - Снимки SEM образца NMC

На рисунке 9 можно посмотреть, что наш образец темно-коричневый порошок. Поверхность порошка является шероховатым, устойчивым к атмосферным воздействиям, с размерами от 20 до 50 микронов.

Суспензия наносится на токоприемник из алюминиевой фольги и высушивается при 80 °С в течение 2 часов для удаления растворителя перед прессованием. Ячейки были собраны в перчаточном ящике под атмосферой аргона с использованием литиевого листа в качестве встречного электрода, пленки Celgard 2300 в качестве сепаратора и 1 мол\*Л<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> в растворе этилен карбоната (EC)/диэтилкарбоната (DEC) диметилкарбоната (DMC) (1:1:1) в качестве электролита. Кривые гальвано статных зарядов-разрядов проводились с использованием потенциостата/гальваностатов в диапазоне потенциалов 0,1-2-3 В.

На рисунке 10 (Б, В, Г) представлены электрохимические испытания ячеек монет LiNiCoMnO<sub>2</sub>, циклически циклизованных на (50, 350, 500 мА\*г<sup>-1</sup>) в диапазоне потенциалов 0-3 против Li<sup>0</sup>/Li<sup>+</sup>. Начальная разрядная способность 50 мА\*г<sup>-1</sup> электрода LiNiCoMnO<sub>2</sub> составляет примерно 171 мА\*г<sup>-1</sup> при 1 цикле, затем падает до 135 мА\*г<sup>-1</sup> при 10<sup>-м</sup> цикле.

Мощность разряда при 350 мА\*г<sup>-1</sup> электрода LiNiCoMnO<sub>2</sub> падает с 50 мА\*г<sup>-1</sup> до 15 мА\*г<sup>-1</sup> при 10<sup>-м</sup> цикле. Как видно из рисунка, емкость заряда и разряда нестабильна (грубая). Мощность разряда при 500 мА\*г<sup>-1</sup> электрода LiNiCoMnO<sub>2</sub> падает до 5 мА\*г<sup>-1</sup>.

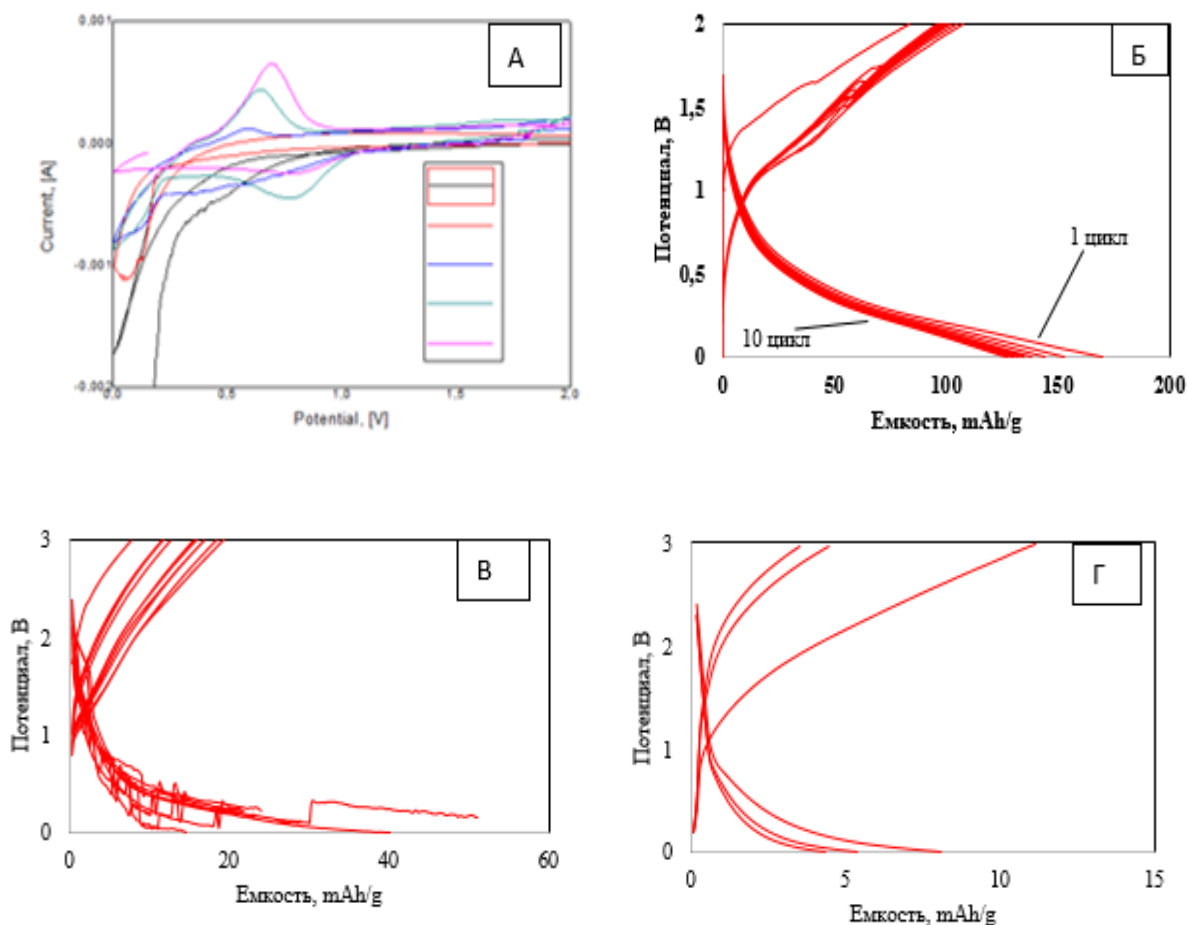


Рисунок 10 – Емкость NMC (Б, В, Г) и ЦВ (а)

Это означает, что материал нашего электрода уже поврежден. Этому есть несколько причин: во-первых, при больших токах наш материал разрушается, во-вторых, наш эталонный электрод (литиевая фольга), при удалении батареи поверхность лития окисляется, и, в-третьих, из-за окисления протекал наш необратимый химический процесс. При циклической вольтамперометрии (рисунок 10А), затем после 3-х циклов при 1,7 получается неравномерная кривая. Это означает, что там происходят нежелательные химические процессы или материал разрушается.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги в данной дипломной работы, мы исследовали методы получения ЛИБ, область применения, рассматривали свойства и структуру. Таким образом, мы получаем новый перезаряжаемый ЛИБ на основе лития. Для более широкого применения батареи обычно дорогие и тяжелые. Литий-ионные и литиевые батареи демонстрируют многообещающие преимущества в создании меньших, более легких и дешевых аккумуляторных батарей для таких высокотехнологичных устройств приложения. В результате эти батареи широко используются в обычной бытовой электронике и имеют более высокие продажи во всем мире. В данной работе мы исследовали материал катода ( $\text{LiNiCoMnO}_2$ ) на ЛИБ. Исследовался метод циклической вольтамперометрии и различные токи заряда и разряда. Заряд/разряд показал, что при больших токах емкость батареи падает с  $171 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$  до  $5 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ . К счастью, будущее развития ЛИБ имеет много захватывающих перспектив, что в дальнейшем будут ещё проводиться исследования для улучшения характеристик катодного материала.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Андреа, Давиде (2010). Системы управления батареями для больших литий-ионных аккумуляторных батарей . Артек Хаус. п. 234. ISBN 978-1608071043 . Проверено 3 июня 2013 года.[Электронный ресурс]. – URL: <http://book.liionbms.com/>
- 2 Зима, М; Бродд, Р.Дж. (2004). «Что такое батареи, топливные элементы и суперконденсаторы?» . Химические обзоры . 104 (10): 4245–69. DOI : 10.1021/cr020730k.PMID 15669155 . Литий-ионный аккумулятор.[Электронный ресурс]. – URL:[https://ru.xcv.wiki/wiki/Lithium-ion\\_battery](https://ru.xcv.wiki/wiki/Lithium-ion_battery)
- 3 N. Liu, W. Li, M. Pasta and Y. Cui, Front. Phys., 2014, 9, 323-350. [Электронный ресурс]. URL:[https://www.researchgate.net/publication/320764241\\_Perspective-Commercializing\\_Lithium\\_Sulfur\\_Batteries\\_Are\\_We\\_Doing\\_the\\_Right\\_Research](https://www.researchgate.net/publication/320764241_Perspective-Commercializing_Lithium_Sulfur_Batteries_Are_We_Doing_the_Right_Research)
- 4 R. Pitchai, V. Thavasi, S. G. Mhaisalkar and S. Ramakrishna, J. Mater. Chem., 2011, 21, 11040-11051. [Электронный ресурс]. – URL:<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2011/jm/c1jm10857c#!divAbstract>
- 5 J. C. Arrebola, A. Caballero, M. Cruz, L. Hernan, J. Morales and E. R. Castellon, Adv. Funct. Mater., 2006, 16, 1904- 1912 [Электронный ресурс]. – URL: [https://www.researchgate.net/publication/26522995\\_Improving\\_the\\_Performance\\_of\\_Lithium-Ion\\_Batteries\\_by\\_Using\\_Spinel\\_Nanoparticles](https://www.researchgate.net/publication/26522995_Improving_the_Performance_of_Lithium-Ion_Batteries_by_Using_Spinel_Nanoparticles)
- 6 Yang, L. Hu, J. Zheng, D. He, L. Tian, S. Mu and F. Pan, J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 9601-9608. [Электронный ресурс]. – URL: [https://link.springer.com/article/10.1007/s10008-017-3827-5?error=cookies\\_not\\_supported&code=e3ea7204-1181-41c8-b3fe-dbf85a482893](https://link.springer.com/article/10.1007/s10008-017-3827-5?error=cookies_not_supported&code=e3ea7204-1181-41c8-b3fe-dbf85a482893)
- 7 H. Song, Y. Liu, C. Zhang, C. Liu and G. Cao, J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 3547-3558. [Электронный ресурс]. – URL:[https://www.researchgate.net/publication/283006232\\_An\\_electrospun\\_hierarchical\\_LiV\\_3\\_O\\_8\\_nanowire-in-network\\_for\\_high-rate\\_and\\_long-life\\_lithium\\_batteries](https://www.researchgate.net/publication/283006232_An_electrospun_hierarchical_LiV_3_O_8_nanowire-in-network_for_high-rate_and_long-life_lithium_batteries)
- 8 S. Cavaliere, S. Subianto, I. Savych, D. J. Jones and J. Roziere, Energy & Environ. Sci., 2011, 4, 4761-4785 [Электронный ресурс]. – URL:[https://www.researchgate.net/publication/309564281\\_DFT\\_studies\\_on\\_the\\_influence\\_of\\_ligation\\_on\\_optical\\_and\\_redox\\_properties\\_of\\_bimetallic\\_Au4M2\\_clusters](https://www.researchgate.net/publication/309564281_DFT_studies_on_the_influence_of_ligation_on_optical_and_redox_properties_of_bimetallic_Au4M2_clusters)
- 9 D. Higgins, P. Zamani, A. Yu and Z. Chen, Energy Environ. Sci., 2016, 9, 357-390. [Электронный ресурс]. – URL:<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ee/c5ee02474a#!divAbstract>
- 10 F. Fathollahi, M. Javanbakht, H. Omidvar and M. Ghaemi, J. Alloy. Compd., 2015, 627, 146-152. [Электронный ресурс]. – URL:(PDF) [In-Situ Synthesis of LiFePO<sub>4</sub> /Carbon Cauliflower-like by Hydrothermal Reaction for using in Lithium ion Batteries \(researchgate.net\)](#)
- 11 K. Chen, S. Song, F. Liu and D. Xue, Chem. Soc. Rev., 2015, 44, 6230-6257.[Электронный ресурс]. – URL:[Taper silicon nano-scaffold regulated compact](#)



[integration of 1D nanocarbons for improved on-chip supercapacitor | Request PDF \(researchgate.net\)](#)

12 Arora P, Zhang Z (2004) Chem Rev 104:4419–4462. [Электронный ресурс].

URL: [https://www.researchgate.net/publication/341747036\\_Effect\\_of\\_Surface\\_Treatment\\_on\\_Polyethylene\\_Separator's\\_Properties\\_of\\_Lithium-Ion\\_Batteries](https://www.researchgate.net/publication/341747036_Effect_of_Surface_Treatment_on_Polyethylene_Separator's_Properties_of_Lithium-Ion_Batteries)

13 Zhang SS (2007) J Power Sources 164:351–364. [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.scirp.org/reference/referencespapers.aspx?referenceid=1147683>

14 Reuvers AJ, van der Berg JWA, Smolders CA (1987) J MembrSci 34:45–65. [Электронный ресурс]. – URL: [https://link.springer.com/article/10.1007/s10008-010-1264-9?error=cookies\\_not\\_supported&code=67230c32-70a0-4fa3-9a8f-e5489822aa0b](https://link.springer.com/article/10.1007/s10008-010-1264-9?error=cookies_not_supported&code=67230c32-70a0-4fa3-9a8f-e5489822aa0b)

15 M. Paulsen, C. L. Thomas and J. R. Dahn, Layered Li-Mn-Oxide with the O<sub>2</sub> Structure: A Cathode Material for Li-Ion Cells which does not Convert to Spinel, J. Electrochem. Soc., 1999, 146(10), 3560–3565. [Электронный ресурс]. – URL: [https://www.researchgate.net/publication/293291627\\_A\\_new\\_cathode\\_material\\_for\\_lithium\\_ion\\_batteries\\_The\\_synthesis\\_and\\_properties\\_of\\_layered\\_Li078Ni03Mn07O2](https://www.researchgate.net/publication/293291627_A_new_cathode_material_for_lithium_ion_batteries_The_synthesis_and_properties_of_layered_Li078Ni03Mn07O2)

16 Q. Xie, W. Li and A. Manthiram, A Mg-doped High-nickel Layered Oxide Cathode Enabling Safer, High-energy-density Li-ion Batteries, Chem. Mater., 2019, 31(3), 938–946. [Электронный ресурс]. – URL: [https://www.researchgate.net/publication/330589311\\_A\\_Mg-Doped\\_High-Nickel\\_Layered\\_Oxide\\_Cathode\\_Enabling\\_Safer\\_High-Energy-Density\\_Li-Ion\\_Batteries](https://www.researchgate.net/publication/330589311_A_Mg-Doped_High-Nickel_Layered_Oxide_Cathode_Enabling_Safer_High-Energy-Density_Li-Ion_Batteries)

17 H. Kobayashi, H. Sakaebe, H. Kageyama, K. Tatsumi, Y. Arachi and T. Kamiyama, Changes in the structure and physical properties of the solid solution LiNi<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> with variation in its composition, J. Mater. Chem., 2003, 13(3), 590–595. [Электронный ресурс]. – URL: [https://www.researchgate.net/publication/248839832\\_Changes\\_in\\_the\\_structure\\_and\\_physical\\_properties\\_of\\_the\\_solid\\_solution\\_LiNi1-xMnxO2\\_with\\_variation\\_its\\_composition](https://www.researchgate.net/publication/248839832_Changes_in_the_structure_and_physical_properties_of_the_solid_solution_LiNi1-xMnxO2_with_variation_its_composition)

18 M. Gu, A. Genc, I. Belharouak, D. Wang, K. Amine, S. Thevuthasan, D. R. Baer, J.-G. Zhang, N. D. Browning, J. Liu and C. Wang, Nanoscale Phase Separation, Cation Ordering, and Surface Chemistry in Pristine. [Электронный ресурс]. – URL: [https://www.researchgate.net/publication/343123503\\_Enabling\\_high\\_areal\\_capacity\\_for\\_Co-free\\_high\\_voltage\\_spinel\\_materials\\_in\\_next-generation\\_Li-ion\\_batteries](https://www.researchgate.net/publication/343123503_Enabling_high_areal_capacity_for_Co-free_high_voltage_spinel_materials_in_next-generation_Li-ion_batteries)

19 J. Hong, F. Wang, X. Wang and J. Graetz, LiFe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>: a cathode for lithium-ion batteries, J. Power Sources, 2011, 196(7), 3659–3663. [Электронный ресурс]. – URL: [https://www.researchgate.net/publication/229212670\\_LiFexMn1-xPO4\\_A\\_cathode\\_for\\_lithium-ion\\_batteries](https://www.researchgate.net/publication/229212670_LiFexMn1-xPO4_A_cathode_for_lithium-ion_batteries)

20 H. Wang, Y. I. Jang and Y. M. Chiang, Origin of Cycling Stability in Monoclinic- and Orthorhombic-Phase Lithium Manganese Oxide Cathodes, Electrochem. Solid-State Lett., 1999, 2(10), 490–493. [Электронный ресурс]. –

URL:<https://www.researchgate.net/publication/225188231> The Stability of Orthorhombic and Monoclinic-Layered LiMnO<sub>2</sub>

21 S.-M. Oh, H.-G. Jung, C. S. Yoon, S.-T. Myung, Z. Chen, K. Amine and Y.-K. Sun, Enhanced electrochemical performance of carbon-LiMn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> nanocomposite cathode for lithium-ion batteries, J. Power Sources, 2011, 196(16), 6924–6928. [Электронный ресурс]. –

URL:<https://www.researchgate.net/publication/251589302> Enhanced electrochemical performance of carbon-LiMn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> nanocomposite cathode for lithium-ion batteries

22 Y. Feng, R. Ji, Z. Ding, D. Zhang, C. Liang, L. Chen, D. G. Ivey and W. Wei, Understanding the Improved Kinetics and Cyclability of a Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> Cathode with Calcium Substitution, Inorg. Chem., 2018, 57(6), 3223–3231. [Электронный ресурс].

URL:<https://www.researchgate.net/publication/323527845> Understanding the Improved Kinetics and Cyclability of a Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> Cathode with Calcium Substitution

23 Y. Shi, G. Chen and Z. Chen, Effective regeneration of LiCoO<sub>2</sub> from spent lithium-ion batteries: a direct approach towards high-performance active particles, Green Chem., 2018, 20(4), 851–862. [Электронный ресурс]. –

URL:<https://www.researchgate.net/publication/322582792> Effective regeneration of LiCoO<sub>2</sub> from spent lithium-ion batteries A direct approach towards high-performance active particles

24 Kan, W. H., Huq, A. & Manthiram, A. Low-temperature synthesis, structural characterization, and electrochemistry of Ni-rich spinel-like LiNi<sub>2-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>4</sub> (0.4 ≤ y ≤ 0.1). Chem. Mater. 27, 7729–7733 (2015). [Электронный ресурс]. –

URL:<https://www.researchgate.net/publication/283297515> Low-Temperature Synthesis Structural Characterization and Electrochemistry of Ni-Rich Spinel-like LiNi<sub>2-y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>4</sub>

25 Jian, Z. et al. Carbon-coated Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> as a novel electrode material for sodium ion batteries. Electrochem. Commun. 14, 86–89 (2012). [Электронный ресурс]. –

URL:<https://www.researchgate.net/publication/257580302> Carbon coated Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> as novel electrode material for sodium ion batteries

## Список терминов и сокращений

**ЛИБ** – Литий ионная батарея

**СЭМ** – Сканирующий электронный микроскоп

**Анод** — Электрод, через которую обычный ток поступает в поляризованное электрическое устройство

**Катод** — электрод электронного либо электротехнического прибора или устройства.

**Электролит** - вещество, разжижение или расположение которого проводит электрический ток за счет разделения на частицы, но само вещество не проводит электрический ток. Иллюстрации электролитов-это расположение кислот, солей и оснований.

**Сеператор**- проницаемые полимерные перегородки, служат для физической изоляции неожиданным образом полярных терминалов, предвосхищая их координатный контакт.