

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ ім. О.О. ЧУЙКА**

ПОТАПЕНКО ГАННА ВАЛЕНТИНІВНА



УДК 544.6.076.324.4 +544.016 (-022.532)

**ВПЛИВ МОРФОЛОГІЇ І СТАНУ ПОВЕРХНІ НА ВЛАСТИВОСТІ
ЕЛЕКТРОДНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЛІТІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ
ВИСОКОЇ ПОТУЖНОСТІ**

02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

КИЇВ – 2021

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано в Міжвідомчому відділенні електрохімічної енергетики
НАН України

Науковий консультант: доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Кириллов Святослав Олександрович
директор Міжвідомчого відділення електрохімічної
енергетики НАН України

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор, академік НАН України
Білоус Анатолій Григорович
завідувач відділу хімії твердого тіла
Інституту загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник,
член-кореспондент НАН України
Малетін Юрій Андрійович
завідувач відділу наноструктурних вуглецевих
матеріалів для акумулювання енергії Інституту сорбції
та проблем ендоекології НАН України

доктор хімічних наук, професор
Андрійко Олександр Опанасович
завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії
Національного технічного університету України
«КПІ імені Ігоря Сікорського»

Захист відбудеться «30» вересня 2021 р. о 14-00 годині на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д.26.210.01 в Інституті хімії поверхні ім.О.О. Чуйка Національної ака-
демії наук України за адресою: 03164, Київ, вул. Генерала Наумова, 17.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту хімії поверхні ім. О.О.
Чуйка НАН України, Київ, вул. Генерала Наумова, 17 та на сайті
<https://www.isc.gov.ua/index.php/ua/spec-council/zdobuvachi-naukovogo-stupenya>

Автореферат розіслано «30» серпня 2021 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.210.01
кандидат хімічних наук



А.М. Дацюк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Обґрунтування вибору теми дослідження. За більш ніж 30 років існування літій-іонні акумулятори (ЛІА) стали джерелами струму, що використовуються практично в усіх галузях техніки. Із застосуванням ЛІА на транспорті та у військовій сфері особливе значення надається їхній потужності, тобто можливості витримувати високі струмові навантаження та розряджатися й заряджатися за якнайменший час t . Здатність електродних матеріалів і ЛІА у цілому до розрядження/зарядження визначають струмом C_r , вимірюваним у одиницях С [год⁻¹], $C_r = I_{sp} / Q_{sp} = 1/t$, де I_{sp} – питомий струм у мА·г⁻¹ і Q_{sp} – питома ємність у мАгод·г⁻¹. Діючі стандарти обмежують мінімальні значення C_r для ЛІА, використовуваних в електромобілях, значеннями 5-20 С ($t = 12-3$ хв). ЛІА спеціального призначення мають розряджатися протягом 36 с, тобто витримувати навантаження струмом 100 С. Це означає, що розроблення матеріалів для потужних ЛІА є основою подальшого прогресу в галузі створення сучасних джерел струму.

На сьогодні одним з найбільш широкоживаних матеріалів для катодів ЛІА є шаруватий LiCoO₂, одним зі складових якого є дорогий і токсичний кобальт. Серед альтернатив йому особливу увагу привертають сполуки складу LiMn₂O₄, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, а також шаруваті мішані оксиди складу LiMn_xNi_yCo_zO₂, де $x+y+z=1$, і частка кобальту зменшена. З огляду на наявність в Україні покладів манганових руд світового значення, пошук екологічно безпечних манганвмісних замінників LiCoO₂ має великий науковий та практичний інтерес.

Оптимальні шляхи створення матеріалів для потужних ЛІА ґрунтуються на двох відомих стратегіях. Одна з них заснована на використанні нанорозмірних і наноструктурованих матеріалів [A.S. Aricó *et al.*, *Nature Mater.* 4 (2005) 366-377]. Оскільки у наночастинках шляхи дифузії іонів літію та електронів суттєво скорочені, це може бути запорукою підвищення потужності ЛІА. Втім, питання переваги наноструктурованих матеріалів (нанодропи, стержні, листи тощо) перед звичайними нанокристаллами лишається невизначеним. З іншого боку, висока реакційна здатність наночастинок порівняно з мікрочастинками може призвести до зміни шляхів реакцій електродних матеріалів із іонами літію та до їхньої необоротної деградації. Це питання також не є належно висвітленим у літературі, хоча воно надзвичайно важливе з точки зору безпеки використання ЛІА, які внаслідок деградації стають пожежо- та вибухонебезпечними.

Інша стратегія орієнтована на модифікування поверхні матеріалів (створення структур типу «ядро-оболонка»), завдяки чому можна збільшувати їх електронну провідність та пригнічувати небажані реакції з електролітами ЛІА [Z. Chen *et al.*, *Mat. Res. Bull.* 36 (2011) 498-505]. Проте, вплив модифікування поверхні на здатність електродних матеріалів до розрядження великими струмами теж залишається невивченим.

Ще одним шляхом підвищення продуктивності ЛПА є впровадження нових зв'язуючих, які забезпечують механічну фіксацію частинок активного матеріалу та провідних добавок на колекторі струму, а також сприяють надійному контакту між електродом і електролітом. Серед них особливу увагу привертають водні розчини солей органічних кислот, які містять функціональні групи, спроможні реагувати з поверхнею електродного матеріалу та змінювати її хімічний стан.

Таким чином, дослідження, спрямовані на одержання та всебічне вивчення нанорозмірних, наноструктурованих і поверхнево-модифікованих електродних матеріалів, сприятимуть вирішенню важливої та актуальної проблеми створення екологічно безпечних і дешевих ЛПА високої продуктивності.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана у рамках тем: “Стратегія створення градієнтних електродних наноматеріалів на основі літійованих оксидів перехідних металів для літій-іонних акумуляторів нового покоління” (2012-2016 р.р., № Держреєстрації 0112U002542); “Створення електродних матеріалів регульованої дисперсності для літій-іонних джерел струму нового покоління за допомогою мікрохвильового синтезу” (2014-2016 р.р., № Держреєстрації 0114U006101); “Фізико-хімічні засади створення ефективних електролітів та електродних матеріалів для натрій-іонних джерел струму” (2014-2016 р.р., № Держреєстрації 0117U000857); “Анодні матеріали на основі літійованого оксиду титану для джерел струму надвисокої потужності” (2017-2018 р.р., № Держреєстрації 0117U004653); “Синтез електродних матеріалів сферичної морфології для джерел струму надвисокої потужності шляхом гідролізу комплексних сполук” (2019-2021 р.р., № Держреєстрації 0119U000653); “Фізико-хімічні засади обмінних реакцій у літій- та натрій-іонних джерелах струму” (2020-2022 р.р., № Держреєстрації 0120U000158).

Частина експериментальних результатів отримана авторкою під час робочого відрядження до Українсько-Китайської спільної лабораторії літій-іонних джерел струму (Інститут Енергетичних Досліджень Шаньдунської Академії Наук, Дзінань, КНР, 2017 р.) і стажувань в університетах КНР (2019-2020 р.р.): Chengdu University of Electronic Science and Technology (м. Ченду) і Jiangxi University of Science and Technology (м. Цзянсі).

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей впливу нанорозмірності та наноструктурування частинок і стану їх поверхні на властивості електродних матеріалів для літій-іонних джерел струму високої продуктивності (питома ємність, питома потужність, стійкість до деградації).

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- запропонувати методи покращення електрохімічних властивостей новітніх електродних матеріалів складу $\text{LiNi}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ з шаруватою структурою;
- порівняти електрохімічні властивості нанокристалічних і наноструктурованих

електродних матеріалів (нанолистки, сфери, ажурні агрегати наночастинок) і оцінити роль наноструктурування для підвищення продуктивності ЛІА;

- здійснити порівняльні дослідження електрохімічних властивостей звичайних і нанорозмірних електродних матеріалів в умовах перерозрядження (надлітійування) та встановити закономірності впливу розміру частинок на шляхи реакцій електродних матеріалів з іонами літію та на їхню стійкість до деградації;
- провести порівняльні дослідження властивостей звичайних і поверхнево-модифікованих електродних матеріалів і виявити закономірності впливу стану їх поверхні на питому ємність та питому потужність;
- виконати порівняльні дослідження електрохімічних властивостей електродних матеріалів у ЛІА з традиційними та водорозчинними зв'язуючими та з'ясувати закономірності їхнього впливу на питому ємність та питому потужність.

Об'єкт дослідження: Вплив нанорозмірності, наноструктурування та стану поверхні частинок на властивості електродних матеріалів для літій-іонних джерел струму високої продуктивності.

Предмет дослідження: нанорозмірні ($\text{LiNi}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$), наноструктуровані (TiO_2 , LiMn_2O_4) і поверхнево-модифіковані ($\text{Al}_2\text{O}_3@ \text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4@ \text{LiMn}_2\text{O}_4$, $\text{PPy}@ \text{LiMn}_2\text{O}_4$) електродні матеріали, їхня морфологія, фізико-хімічні та електрохімічні властивості, у першу чергу, здатність до розрядження високими струмами.

Методи дослідження: хімічний, рентгенофазовий (РФА) і диференційно-термічний аналіз (ДТА); сканувальна та просвічувальна електронна мікроскопія (SEM, TEM і HRTEM); енергодисперсійна (EDS) і рентгенівська фотоелектронна (XPS) спектроскопія; порометрія; ІЧ- і Раман-спектроскопія; метод визначення опору руйнування та відриву пластини; циклічна вольтамперометрія (СВА), гальваностатичне циклування (СС), циклування у комбінованому режимі (СССВ), імпедансна спектроскопія (EIS).

Наукова новизна отриманих результатів. Для електродних матеріалів складу $\text{LiNi}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ з шаруватою структурою знайдено, що переведення $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ у нанорозмірний стан дозволяє досягти теоретичних значень питомої ємності. Допування $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ ванадієм підвищує його питому ємність і ефективність циклування. $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ у формі одиничних, неагломерованих кристалів демонструє кращу здатність до розрядження великими струмами, ніж комерційний аналог.

Для нанолистків і мікросфер TiO_2 та ажурних квазісферичних агрегатів LiMn_2O_4 у порівнянні з нанокристалічними зразками виявлено, що наноструктурування не є засобом підвищення здатності електродних матеріалів до витримування значних струмових навантажень.

Уперше знайдені відміни в електрохімічних властивостях звичайних і нанорозмірних електродних матеріалів в умовах перерозрядження (втиснення надлишку Li^+ у структуру) та визначено шляхи реакцій надлітіювання. Зроблено висновки про вирішальну роль зменшення розміру частинок у взаємодії електродних матеріалів з іонами літію та у зменшенні їхньої стійкості до деградації.

Доведено, що регулювання стану поверхні значно підвищує продуктивність електродних матеріалів. Так, покриття $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ оксидом алюмінію дозволяє збільшити питому ємність матеріалу. Вперше одержано структури $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 @ \text{LiMn}_2\text{O}_4$ і $\text{PPy} @ \text{LiMn}_2\text{O}_4$, для яких модифікування поверхні дає змогу досягти надвисоких струмів розрядження (65 С і 300 С, відповідно).

На прикладі композиту LiMn_2O_4 -PPy виявлено внесок псевдоємнісних ефектів у процес інтеркалювання та вперше запропоновано метод оцінки глибини втиснення іонів літію в електродний матеріал.

Доведено переваги водорозчинних зв'язуючих над звичайно використовуваним полівініліденфторидом, зокрема, уперше відзначено можливість досягти збільшення не тільки питомої ємності, а й потужності ЛПА при їх використанні завдяки кращій адгезії електродного матеріалу до поверхні струмознімача.

Практичне значення одержаних результатів. Виявлені відміни в електрохімічних властивостях звичайних і нанорозмірних електродних матеріалів мають враховуватись як застереження щодо використання нанорозмірних матеріалів у комерційних ЛПА в умовах перерозрядження.

Порівняльні дослідження свідчать про переваги синтезованих у роботі матеріалів із модифікованою поверхнею над існуючими комерційними зразками та про перспективність їх використання у ЛПА високої потужності та ємності.

Висновки щодо переваг водорозчинних зв'язуючих матеріалів можуть бути використані для створення ЛПА нового покоління, що володіють підвищеною ємністю, потужністю та ресурсом циклування.

Особистий внесок здобувача. Основний обсяг експериментальних досліджень, аналіз та інтерпретацію одержаних результатів проведено здобувачкою самостійно. Вибір наукового напрямку, об'єктів, формування мети та завдань дослідження, інтерпретацію та узагальнення експериментальних даних здійснено разом з науковим консультантом, д.х.н. С.О. Кирилловим.

Синтез наноструктурованих зразків TiO_2 виконано к.х.н., с.н.с. Т.В. Лісничою (МБЕЕ НАН України). Термогравіметричний та рентгенофазовий аналізи проведено н.с. Ю.І. Горніковим (ІХП ім. О.О. Чуйка НАН України) і авторкою в Chengdu University of Electronic Science and Technology. Вимірювання питомої поверхні здійснено н.с. М.М. Цибою (ІСПЕ НАН України). Дослідження методами сканувальної електронної мікроскопії проведено к.г.-м.н., с.н.с. О.А. Вишневським

(ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України). Дані ТЕМ, ТЕМ високої роздільної здатності та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії отримані авторкою у лабораторіях загального користування Chengdu University of Electronic Science and Technology. Частина електрохімічних випробувань проведено к.х.н. О.В. Потапенком (дослідження водорозчинних зв'язуючих, перерозрядження) та інж. В.В. Косіловим (перерозрядження).

Результати досліджень, які опубліковано здобувачкою у співавторстві, підготовлено за її безпосередньої участі.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися на конференціях: International Scientific Practical Conference «Nanotechnology and nanomaterials» Lviv, Chernivtsi, Ukraine (2016, 2017, 2019); Scientific Report NASU, Kyiv, Ukraine, 2020; International Scientific Conference “Modern researches and prospects of their use in chemistry, chemical engineering and related fields”, Ureki, Georgia, 2016; Horizonty nauki, Forum of Diploma Science, Krakow, Poland, 2018; Chemistry, Physics and Technology of Surface, Workshop Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials, Kyiv, Ukraine, (2017, 2021); XVI International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2017; The Tenth Ukrainian conference of students, postgraduate and young scientists with international participation "Chemical issues ", Vinnitsa, Ukraine, 2017; Report of Kyiv-Mohyla Academy, Ukraine, 2017; Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells, Brno, Czech Republic, (2018, 2019, 2021); 1-st International Research and Practice Conference “Nanoobjects @Nanostructuring” (N@N-2020), Lviv, Ukraine, 2020; «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва», Наукова звітна сесія, тези доповідей Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Київ, Україна, (2020); 5-та Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: задачі та перспективи», Житомир, Україна, 2021.

Публікації. Основні результати дисертації представлені у 35 публікаціях, серед яких: 2 розділи в колективних монографіях, 12 статей у фахових наукових виданнях (8 із них входять до міжнародної наукометричної бази даних та 4 з них належать до першого, 3 – до другого та 1 – до третього квартилю SCImago Journal Rank, що, згідно Наказу МОН України № 1220 від 23.09.2019 прирівнюється до 23 публікацій), 3 розділи у монографіях, які додатково відображають результати досліджень та у 18 тезах доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях.

Роботи 2017-2020 р.р. [4-7, 10], які перераховані у списку публікацій за темою дисертації, увійшли до циклу наукових праць «Електродні матеріали та електроліти для пристроїв електрохімічної енергетики», за який авторка разом з С.О. Кирилловим і М.І. Горобець була відзначена Премією ім. Л.В. Писаржевського НАН України за 2020 р.

Структура роботи. Дисертація складається з анотації, вступу, 6 основних

розділів, висновків та списку цитованої літератури (395 найменувань). Її загальний обсяг становить 316 сторінок, що містять 21 таблицю та 130 рисунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** подано загальну характеристику роботи, обґрунтовано актуальність теми, показано її зв'язок з науковими програмами, планами, темами установи, в якій вона була виконана, сформульовано мету та основні задачі дослідження. Відзначена наукова новизна та практичне значення отриманих результатів. Відображено особистий внесок здобувача, наведено інформацію щодо апробації та публікацій отриманих результатів, подано відомості про структуру та обсяг роботи.

У **першому розділі** проведений аналіз літератури за темою дисертаційної роботи, з якого випливає, що розроблення матеріалів для ЛПА високої продуктивності та особливо, великої потужності є основою подальшого прогресу в галузі створення новітніх джерел струму.

Оптимальні шляхи створення матеріалів для потужних ЛПА ґрунтуються на двох стратегіях, одна з яких полягає у впровадженні у практику нанорозмірних і наноструктурованих матеріалів, а друга – у модифікуванні їх поверхні. Проте, зі зробленого огляду випливає, що навіть у рамках цих стратегій існує низка невирішених питань. Значним чином це стосується широко досліджуваних новітніх шаруватих матеріалів структури NaFeO_2 , випробування яких великими струмами часто відсутні. Переваги наноструктурованих зразків над звичайними нанокристалічними не завжди обґрунтовані. У рамках стратегії, спрямованої на використання нанорозмірних матеріалів, не завжди беруть до уваги можливі вади, пов'язані з їхньою підвищеною реакційною здатністю. Вплив модифікування поверхні електродних матеріалів на їхню здатність до розрядження великими струмами практично не вивчений. Підвищення продуктивності ЛПА значною мірою залежить і від зв'язуючих матеріалів, процеси взаємодії яких з електродними матеріалами також визначаються станом поверхні останніх. Попри існуючу тенденцію, спрямовану на заміну майже повсюдно використовуваного полівініліденфториду водорозчинними зв'язуючими, порівняльний аналіз їхнього впливу на параметри ЛПА практично відсутній.

Виходячи з аналізу літератури, сформульовані основні завдання роботи, підпорядковані її меті – встановленню закономірностей впливу нанорозмірності та наноструктурування частинок і стану їх поверхні на властивості електродних матеріалів для літій-іонних джерел струму високої продуктивності (питома ємність, питома потужність, стійкість до деградації).

У **другому розділі** описані експериментальні підходи і методи, що викорис-

тані для одержання результатів дисертаційної роботи. Наведено методики хімічного аналізу вихідних і отриманих речовин, фізико-хімічних й електрохімічних досліджень.

У третьому розділі йдеться про вплив нанорозмірності і наноструктурування електродних матеріалів на їхню питому ємність та питому потужність.

Новітнім перспективним, хоча й маловивченим класом матеріалів для ЛІА є шаруваті оксиди складу $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$, збагачені літієм і манганом. Їхні переваги у порівнянні з існуючими катодними матеріалами для ЛІА пов'язують не тільки зі зниженою кількістю токсичного кобальту, але, насамперед, з високою питомою ємністю Q_{sp} . Проте, усі вони страждають від незворотної втрати ємності на 1-ому зарядному циклі в поєднанні з вивільненням кисню з решітки та необоротною втратою літію на аноді за рівнянням



Цей процес часто називають активацією. Після 1-го та наступних циклів розрядження MnO_2 , утворений за рівнянням (1), дає LiMnO_2 . Отже, теоретична питома ємність таких матеріалів становить $\sim 280 \text{ мАгод г}^{-1}$ і є вищою, ніж для будь-якого літійованого оксидного матеріалу, що існує на ринку.

Нами досліджено сполуку $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ($\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$). Мікрофотографії SEM свідчать, що синтезований зразок утворює добре сформовані нанорозмірні ($\sim 70\text{-}100 \text{ нм}$) кристали (рис. 1). Елементний аналіз (EDS) демонструє рівномірний розподіл нікелю, мангану та кобальту на поверхні матеріалу (рис. 2).

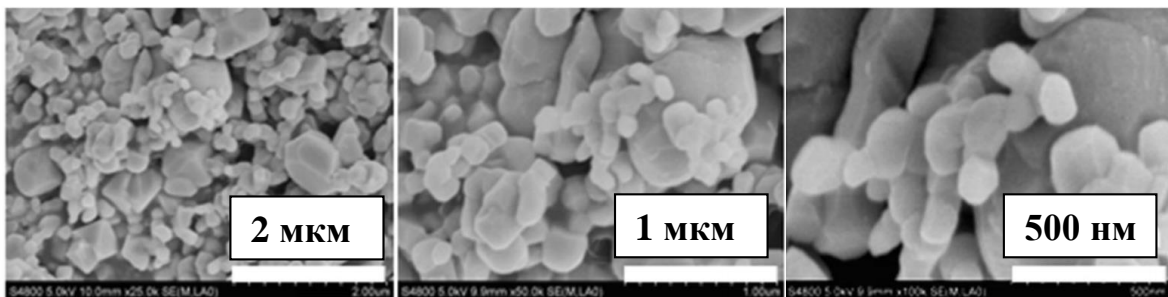


Рис. 1. Мікрофотографії зразків $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ за різних збільшень.

Складнощі роботи з LMR-NMC-матеріалами добре видно з залежностей диференційної ємності dQ/dV для 1-9-го початкових циклів зарядження / розрядження макетів $\text{Li}||\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ при 0.1 С . Як видно з рис. 3, квазістаціонарні умови встановлюються лише на дев'ятому циклі. Анодний пік при $\sim 4.2 \text{ В}$, асоційований із процесом активації, згодом повністю зникає, а на десятому та наступних циклах значення dQ/dV та профіль кривих зарядження/розрядження не змінюються.

Розрядна крива на дев'ятому циклі для $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ виглядає безструктурною, тому досить складно розрізнити електрохімічну активність іонів, присутніх у досліджуваному матеріалі. Це викликано тим, що окисно-відновні пари $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ та $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ та $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ виявляються при досить близьких потенціалах і тісно перекриваються.

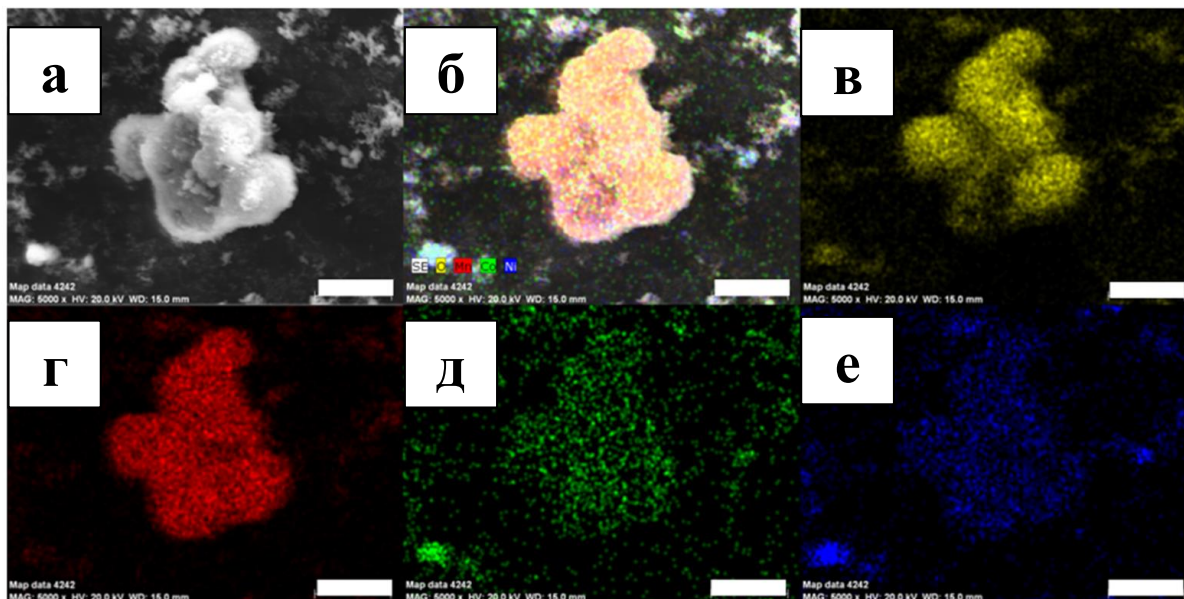


Рис. 2. Дані ЕДС для $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ (а); показники масштабу на рисунках відповідають 5 мкм, а зображення б, в, г, д, е – розподілу на поверхні кисню, мангану, кобальту та нікелю, відповідно.

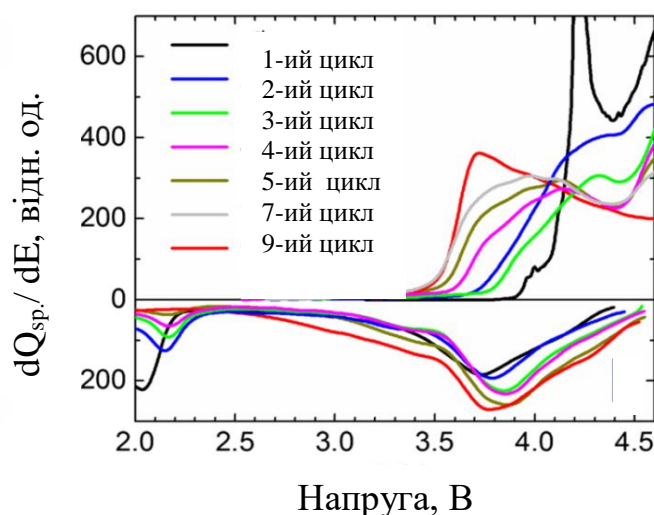


Рис. 3. Залежність диференційної ємності макетів $\text{Li}||\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ для 1-9-го циклів зарядження/розрядження при 0.1 С.

Питома ємність для макетів $\text{Li}||\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ за різних струмових навантажень наведена на рис. 4, а. Після активації розрядна ємність стабілізується на рівні $280 \text{ мАгод}\cdot\text{г}^{-1}$, що практично співпадає з теоретичним значенням і є вищим, ніж значення розрядної ємності для існуючих матеріалів того ж складу. Як впливає з рис. 4, б, під навантаженням зразки віддають більшу ємність, ніж існуючі, та здатні витримувати струм 8 С, а кулонівська ефективність становить 99% (рис. 4, в).

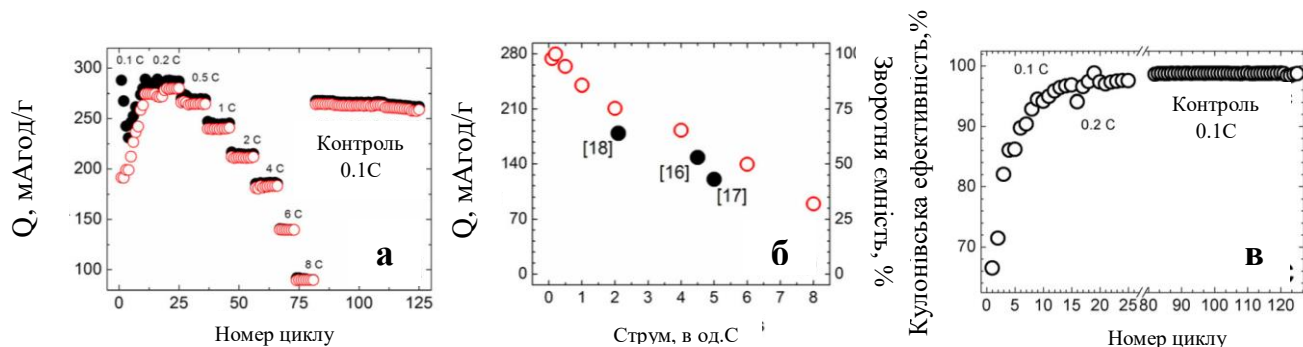


Рис. 4. Залежності зміни **а)** зарядної (заповнені кружальця) і розрядної ємності (порожні кружальця) від номеру циклу при різному струмовому навантаженні; **б)** схоронності заряду від величини струмового навантаження (заповнені кружечки – дані літератури) та **в)** кулонівської ефективності від кількості циклів для $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$.

Для сполук, збагачених літієм і манганом, досягнення теоретичних значень ємності є складною задачею. Одним із методів її рішення може бути допування ще одним перехідним металом, іони якого виступають регуляторами заряду іонів мангану, а іншим – модифікування поверхні за допомогою оксидів металів, про що йтиметься далі. Нами синтезовано й досліджено доповану ванадієм нанорозмірну сполуку $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.54-x}\text{V}_x\text{O}_2$, в якій $x=0.5-5\%$. Як свідчать спектри РФС, кількість Mn^{3+} у структурі навіть при додаванні 1% ванадію значно збільшується (рис. 5, табл. 1).

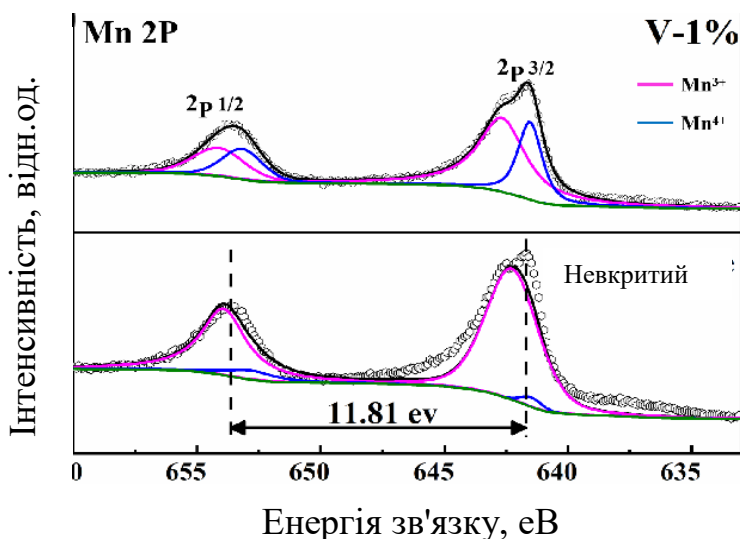


Рис. 5. Спектр РФС іонів мангану для недопованого зразка $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.54-x}\text{V}_x\text{O}_2$ та зразка із вмістом ванадію 1%.

Таблиця 1.

Співвідношення валентних форм мангану у вихідному та легovanому ванадієм зразках.

	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$		$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.53}\text{V}_{0.01}\text{O}_2$		
Іон	Положення піку, eV	Площа піку, відн. од.	Іон	Положення піку, eV	Площа піку, відн. од.
Mn^{4+}	642.27	72570	Mn^{4+}	642.67	48370
Mn^{3+}	641.49	1896	Mn^{3+}	641.51	22420
$\text{Mn}^{3+}/(\text{Mn}^{3+}+\text{Mn}^{4+})$		2.5 %	$\text{Mn}^{3+}/(\text{Mn}^{3+}+\text{Mn}^{4+})$		32.7 %

Між тим було помічено, що надмірне легування призводить до агломерації частинок, завдяки чому залежність електрохімічних властивостей від концентрації ванадію носить екстремальний характер. Це відображається і на даних швидкісних випробувань у макетах $\text{Li}||\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.54-x}\text{V}_x\text{O}_2$, і на значеннях схоронності заряду (рис. 6). Отже, виявляється, що регулювання заряду іонів мангану шляхом допування додатковим перехідним металом є ефективним методом збільшення продуктивності електродних матеріалів.

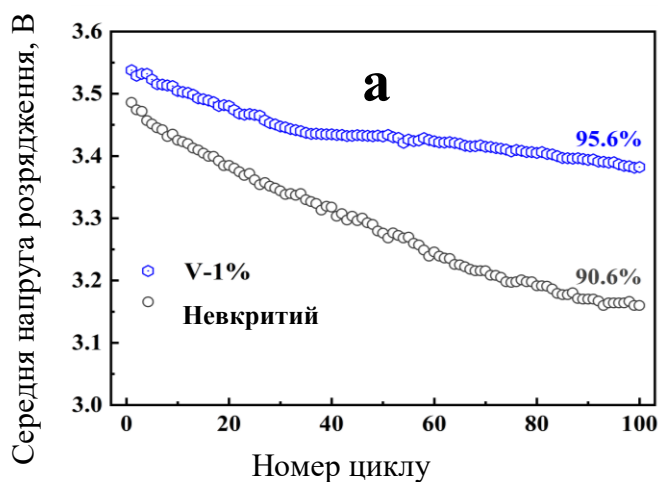
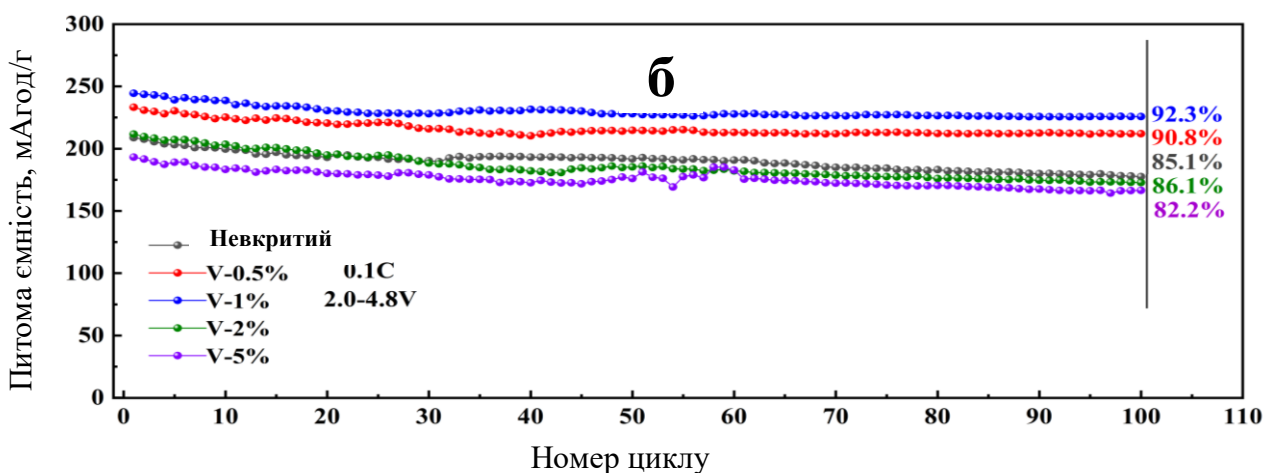


Рис. 6. Залежність схоронності заряду від струмового навантаження в одиницях С (а) та ефективність циклування струмом 0,1 С у діапазоні 2,0-4,8 В (б) для $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.54-x}\text{V}_x\text{O}_2$.



Крім шаруватих оксидів, збагачених літієм і манганом, які ще чекають на промислове використання, значна увага у світі приділяється вдосконаленню вже комерціалізованих матеріалів складу $\text{LiNi}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$, що не містять Li_2MnO_3 і не потребують активації. Варіювання морфології здатне суттєво покращити їх електрохімічні характеристики. Гідротермальним методом нами синтезовано сполуку $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ поліпшеної морфології, що складається з добре огранених кристалів (SC-NCM), і проведено порівняння її електрохімічних властивостей з комерційним матеріалом (N-NCM) у ЛІА $\text{C}||\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$.

Частинки N-NCM складаються з агломерованих первинних частинок (рис. 7, а). На відміну від них, SC-NCM має добре огранені одиничні частинки (рис. 7, б).

За даними EDS, розподіл нікелю, кобальту та мангану в сполуці є рівномірним. Метод XPS підтверджує ідентичність валентних станів елементів у SC-NCM та N-NCM (рис. 8).

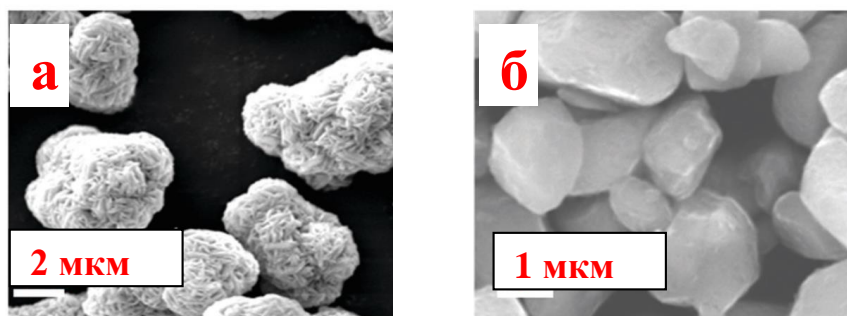


Рис. 7. СЕМ-зображення комерційного зразка N-NCM (а) та синтезованого нами SC-NCM (б).

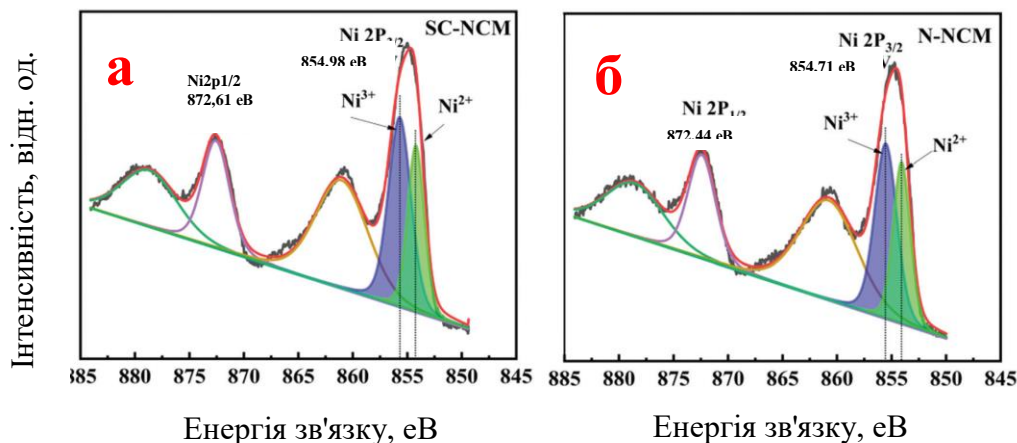


Рис. 8. Дані РФС аналізу валентних станів нікелю в зразках SC-NCM та N-NCM.

Результати тестування макетів $\text{Li}||\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ зі зразками N-NCM і SC-NCM свідчать про переваги синтезованого зразку над комерційним як за стабільністю циклування, так і за потужністю (рис. 9). Те ж саме впливає з дослідження ЛІА $\text{C}||\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ (рис. 10). Таким чином, морфологія матеріалу, що складається із одиничних кристалів, сприяє покращенню структурної стійкості та стабільності електрода при циклуванні.

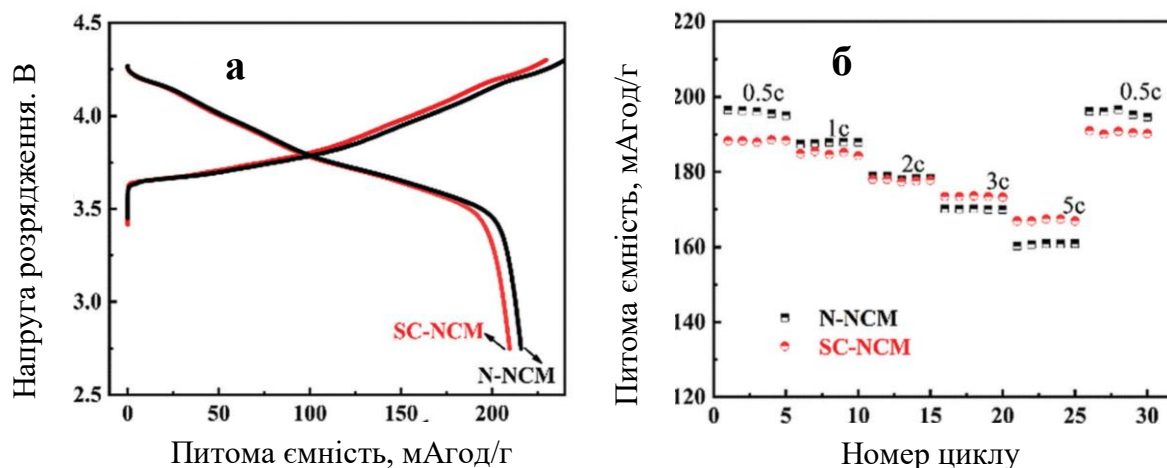


Рис. 9. Ефективність циклування макетів $\text{Li}||\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ при струмі розрядження 0.2 С (а) і зміна питомої ємності електродів на основі N-NCM та SC-NCM при зміні струмового навантаження (б).

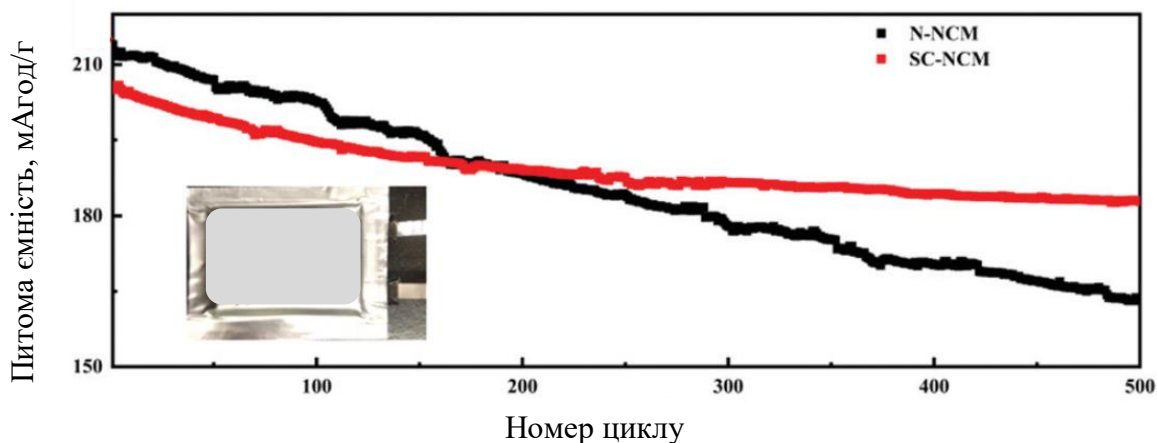


Рис. 10. Електрохімічна стабільність N-NCM та SC-NCM у ЛІА $C||LiNi_{0.83}Co_{0.12}Mn_{0.05}O_2$.

Якщо перехід від агломерованих частинок до одиничних кристалів суттєво поліпшує електрохімічні властивості електродних матеріалів, то структурування наноматеріалів справляє на них незначний вплив. Це питання проаналізовано на прикладі оксиду титану та літій-манганової шпінелі.

Шляхом гідротермального синтезу в розчинах LiOH нами було одержано нанолістки, а методом осадження – мікросфери TiO_2 . Дані SEM для них подано на рис. 11, де для порівняння наведено мікрофотографію нанокристалічного зразка. Дані XRD свідчать, що нанолістки і мікросфери, як і нанокристалічний TiO_2 , мають структуру анатазу. Оскільки саме анатаз є більш схильним до літіювання, було встановлено температурну межу перетворення анатазу в рутил при відпаленні зразків, яка становить $\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 12).

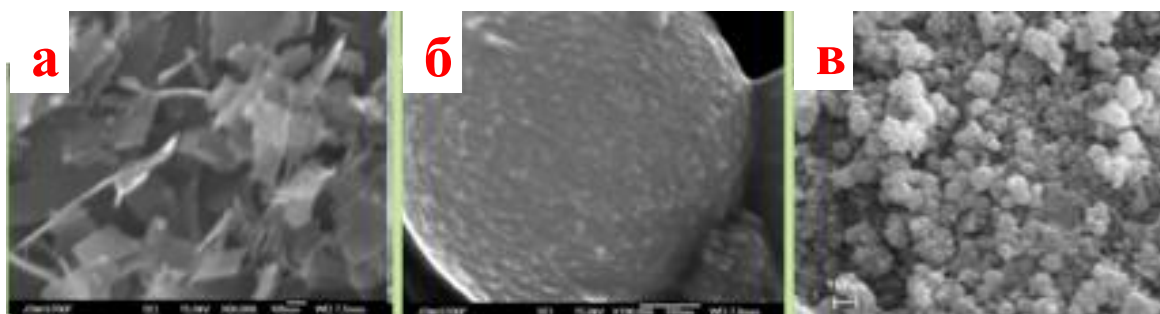


Рис. 11. SEM нанолістків (а), мікросфер (б) і нанокристалів (в) TiO_2 .

Для відпалених нанолістків і мікросфер TiO_2 було проведено електрохімічні випробування, які свідчать, що наноструктуровані матеріали не виявляють переваг порівняно з нанокристалічним діоксидом титану (рис. 13).

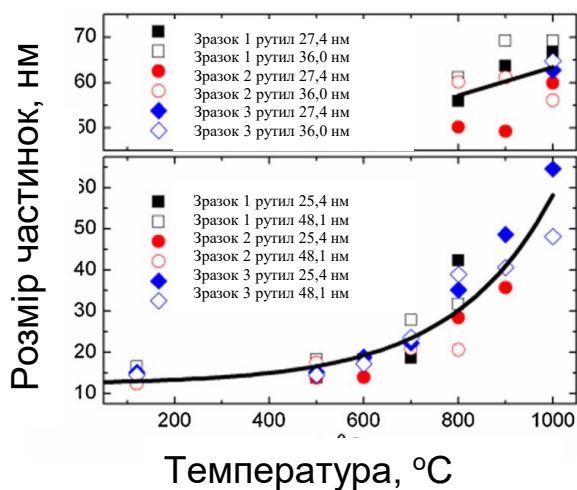


Рис. 12. Фазовий склад зразків TiO_2 (знизу – анатаз, зверху – рутил) і залежність розмірів кристалітів від температури.

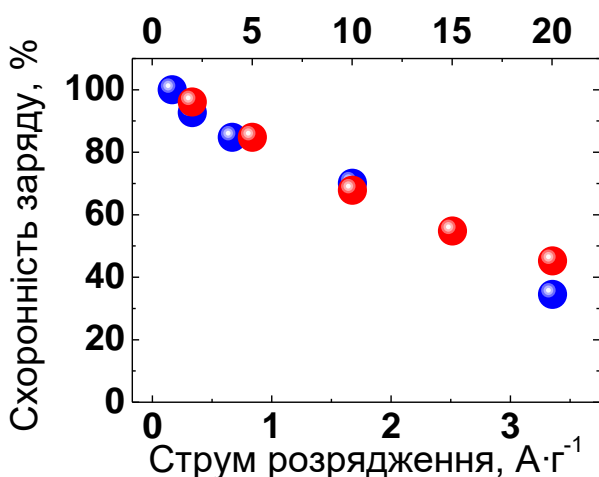


Рис. 13. Порівняння здатності до розрядження великим струмом для наноструктурованих зразків TiO_2 у формі нанолістків(а) і мікросфер (б) та нанокристалічного діоксиду титану (в).

Одним з промислових методів одержання електродних матеріалів для ЛІА є лужний або карбонатний гідроліз аміачних розчинів солей перехідних металів. Проте, аміачні сполуки мангану є нетривкими та мало впливають на рівноваги осадження. Позбавитись цього недоліку можна, використовуючи інші комплексоутворювачі, наприклад, цитратну кислоту (HCitr), комплекси якої мало відрізняються за стійкістю для різних перехідних металів.

Обчислення рівноваг у розчинах свідчать (рис. 14), що за умов здійснення карбонатного гідролізу комплекси складу MnCitr^- домінують, критичним чином впливаючи на утворення осаду MnCO_3 за кислотностей аж до $\text{pH} \sim 9$. Керуючись цими передбаченнями, ми осадили MnCO_3 за $\text{pH} \sim 8$ і після додавання Li_2CO_3 і термічного оброблення отримали літій-манганову шпінель, LiMn_2O_4 . Вона являє собою ажурні квазісферичні наноструктуровані агрегати перетином менше 4 мкм (рис. 15). Частинки, які складають агрегати, за розміром не перевищують 100 нм, тобто є нанорозмірними. Циклування у гальваностатичному режимі (рис. 16) свідчить, що зразок добре витримує струмові навантаження. Це порівнянне з найкращими результатами, відомими для нанорозмірних порошковатих літій-манганових шпінелей, але не перевершує їх. Таким чином, на прикладі зразків TiO_2 і LiMn_2O_4

ми впевнюємось, що наноструктурування не є надійним засобом підвищення здатності електродних матеріалів до витримування значних струмових навантажень.

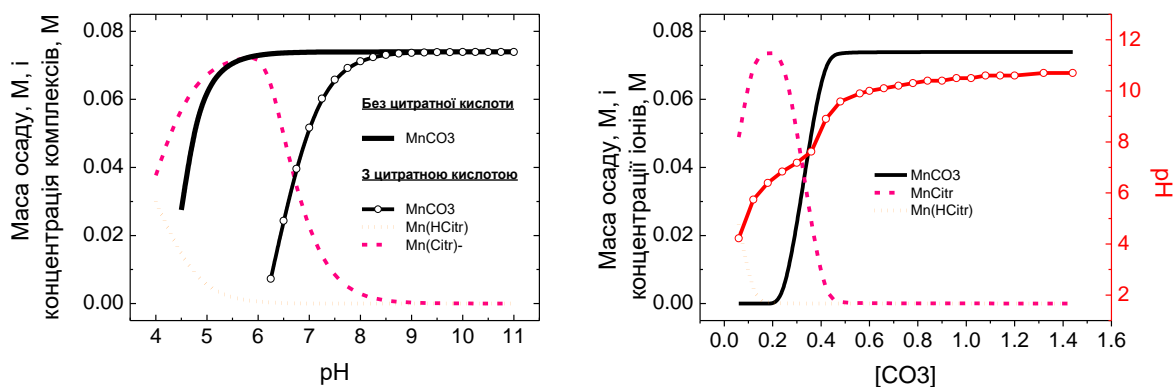


Рис. 14. (а) Залежності рівноваги від рН у розчинах солей Mn^{2+} з додаванням карбонату за відсутності та в присутності цитратної кислоти; (б) Осадження $MnCO_3$ карбонатом у присутності двократного надлишку цитратної кислоти.

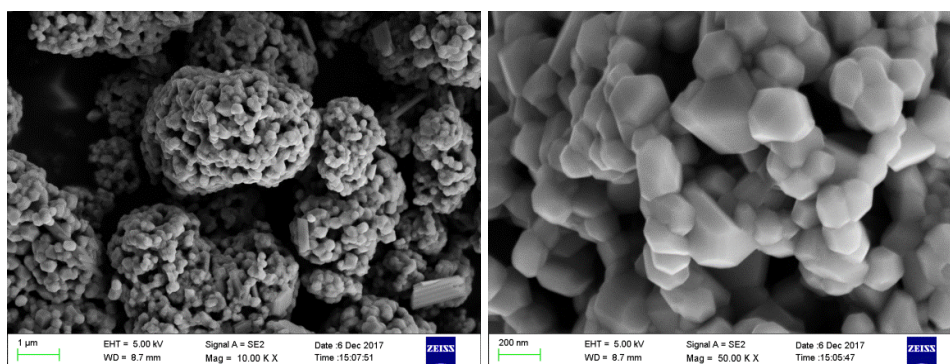


Рис. 15. Мікрофотографії $LiMn_2O_4$ за різних збільшень.

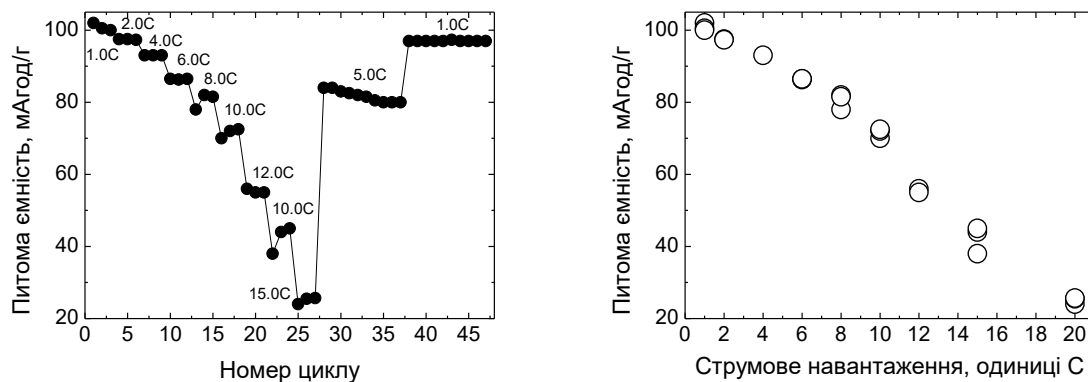


Рис. 16. Результати циклування $LiMn_2O_4$ за різних струмів розрядження у залежності від номера циклу (а) та від струмового навантаження (б).

У четвертому розділі висвітлено вплив розміру частинок на стійкість електродних матеріалів до деградації.

Висока реакційна здатність наночастинок може призвести до зміни шляхів реакцій електродних матеріалів з іонами літію порівняно з мікрочастинками. Через це у ряді випадків нанорозмірні матеріали можуть втратити свої переваги за рахунок необоротної деградації. Це питання не знайшло належного висвітлення в літературі. Досить зручним для його розуміння вбачається вивчення перерозрядження (надлітіювання) електродних матеріалів, для чого обрано нанорозмірні шпінелі складу LiMn_2O_4 і $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, одержані у МВЕЕ НАН України, а також мікророзмірні комерційні зразки цих матеріалів виробництва фірм MTI, NEI і Toda.

Рекомендований потенціал роботи LiMn_2O_4 становить 3.5-4.5 В. Якщо потенціал виходить за нижню межу, відбувається перерозрядження за реакцією



де $0 \leq x \leq 1$, причому для $x=1$ утворюваною сполукою є шаруватий LiMnO_2 .

Попередні випробування матеріалів (рис. 17) свідчать, що у рекомендованому проміжку потенціалів усі матеріали поглинають/віддають 1 г-екв іонів літію. За нижчих потенціалів (2.4–3.5 В) зразок МВЕЕ виявляє здатність поглинати ~1 г-екв іонів літію, а інші (MTI, NEI, Toda) інтеркалюють/деінтеркалюють ~0.5 грам-еквівалент іонів літію. При поверненні до рекомендованих потенціалів зразки MTI, NEI та Toda майже повністю відновлюють початкові величини ємності, а для зразка МВЕЕ спостерігається її втрата.

У діапазоні потенціалів 1.5–3.5 В, що імітують глибоке перерозрядження, для зразка МВЕЕ спостерігається інтеркалювання/деінтеркалювання ~ 0.75 грам-іонів літію, що може розглядатися як прямий доказ деградації нанорозмірного матеріалу. Зразки MTI та NEI інтеркалюють/деінтеркалюють ~0.5 та ~0.7 грам-іона літію, відповідно, у тій же кількості, що й для першого перерозрядження. На відміну від інших зразків, Toda інтеркалює/деінтеркалює до 1.25 грам-іонів літію, тобто набагато більше, ніж на першому циклі перезарядження. При поверненні до рекомендованих потенціалів ємність МВЕЕ суттєво падає. Ємність MTI та NEI зменшується не більше ніж на 10–15%, а для зразка Toda втрати не перевищують 8–9 %.

Таким чином, усі шпінелі, крім нанорозмірного зразка МВЕЕ, успішно переносять зниження потенціалу до 2.4 В і зберігають свою циклувальну здатність. Тому при подальших довготривалих гальваностатичних випробуваннях обмежились граничним потенціалом 2.4 В. Більш детальні висновки щодо цих циклувань можна зробити з рис. 18. У рекомендованому діапазоні напруги зразки МВЕЕ та

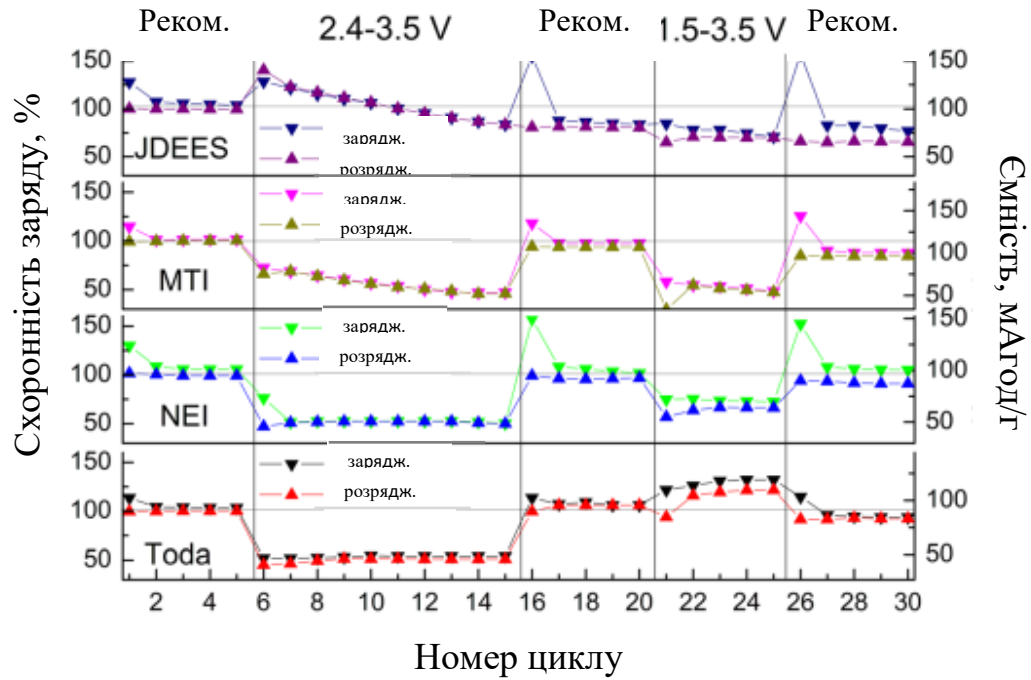


Рис. 17. Залежність питомої ємності зарядження / розрядження зразків LiMn_2O_4 при циклуванні від номеру циклу в межах рекомендованої напруги та при перерозрядженні.

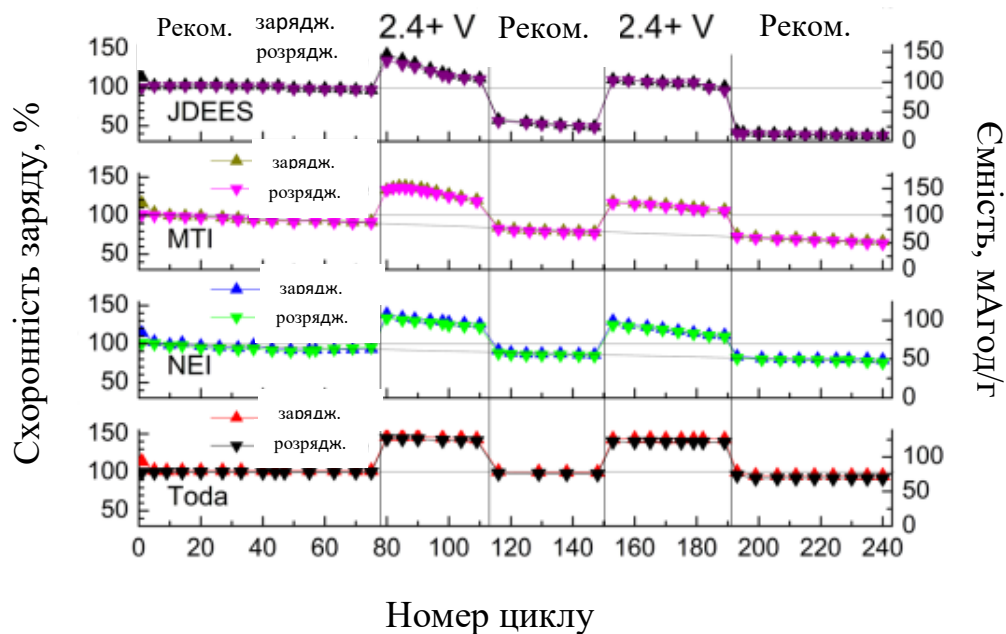
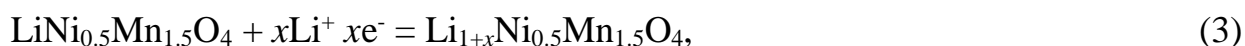


Рис. 18. Гальваностатичні випробування зразків LiMn_2O_4 різного походження в рекомендованому діапазоні напруги та при надлітійуванні.

особливо Toda демонструють найкраще збереження ємності. За перерозрядження до 2.4 В усі зразки демонструють зростання питомої ємності, що відповідає інтеркалюванню/деінтеркалюванню ~ 1.5 грам-еквівалента іонів літію: 1 Li^+ у рекомендованому діапазоні напруги і $\sim 0.5 \text{ Li}^+$ при перерозрядженні. Повернення до рекомендованого діапазону напруги виявляє втрату питомої ємності та погіршення характеристик зразків MBEE та MTE. Надмірне розрядження менш впливає на зразок NEI. Зразок Toda повністю відтворює свою початкову питому ємність. Подальше циклування з перерозрядженням до 2.4 В та повернення до рекомендованого діапазону напруги підтверджують тенденцію деградації зразків. Зменшення ємності є найшвидшим для зразка MBEE. Для MTE та NEI воно є повільнішим, а зразок Toda демонструє виняткову циклувальну здатність.

Отже, виявляється, що нанорозмірний зразок здатен втискувати/вивільняти один г-екв. зайвого Li^+ і утворювати $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$. Для мікророзмірних зразків поглинання/вивільнення зайвого Li^+ обмежується не більш ніж половиною г-екв. Це означає, що стійкість до перерозрядження у випадку нанорозмірного зразка є нижчою, ніж стійкість мікророзмірних матеріалів. Це свідчить про підвищену реакційну здатність електродних наноматеріалів.

У випадку $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ рекомендований потенціал роботи становить 3.5-5 В. Якщо потенціал виходить за нижню межу, відбувається перерозрядження за реакцією



де $0 \leq x \leq 1$, причому для $x=1$ утворюваною сполукою є шаруватий $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

На рис. 19 продемонстровано вплив тривалого циклування в області низької напруги на питому ємність матеріалів NEI та MBEE. При знижених потенціалах (2.25-3.0 В) зразок NEI поводить себе стабільно; він оборотно інтеркалює/деінтеркалює ~ 0.375 г-екв. іонів літію. Контрольне циклування у стандартній області напруги виявляє повне відновлення матеріалу. Збільшення глибини циклування (1.89-3.5 В) веде до інтеркалювання / деінтеркалювання ~ 0.75 г-екв. іонів літію. Повернення в область 2.25-3.0 В незначно збільшує кількість іонів Li^+ , що беруть участь в електрохімічній реакції. Контрольне циклування у стандартній області напруги демонструє незначні зміни питомої ємності. На відміну від комерційного матеріалу, зразок MBEE нестійкий при зниженні потенціалу (2.25-3.0 В), де він інтеркалює/деінтеркалює ~ 0.75 грам-еквівалента іонів літію; його питома ємність поступово зменшується при циклуванні. Контрольне циклування у стандартній області напруги свідчить про значне ($\sim 20\%$) зниження ємності. Подальше тестування в областях напруги 1.89–3.5 і 2.25-3.0 В фіксує повну деградацію зразка.

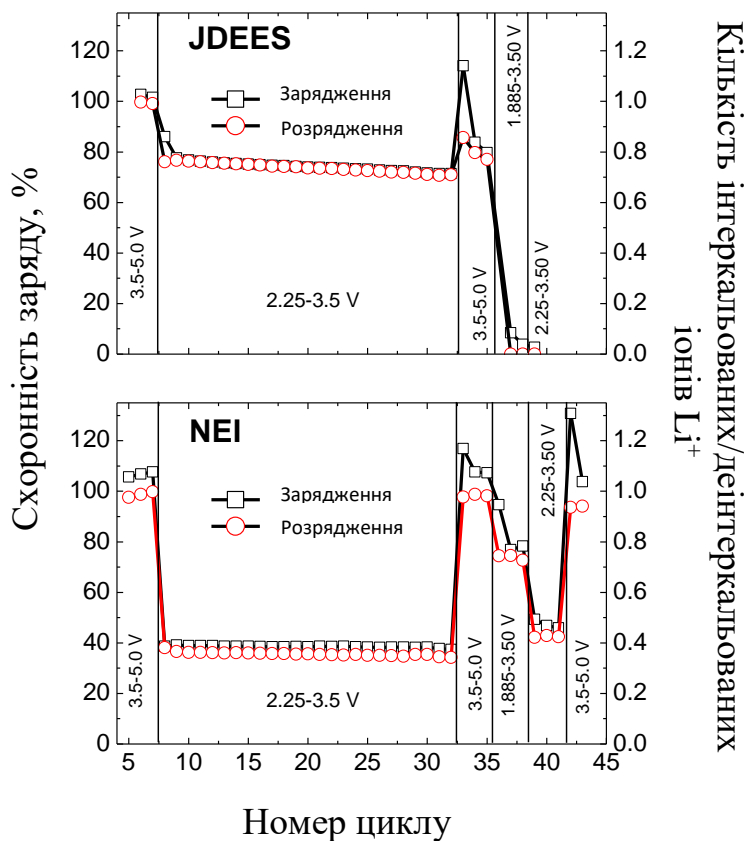


Рис. 19. Залежність схоронності заряду для зразків $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ різного походження та кількості інтеркальованих / деінтеркальованих іонів Li^+ від номеру циклу у рекомендованому діапазоні напруг та при перерозрядженні.

При подальших довготривалих гальваностатичних випробуваннях обмежились граничним потенціалом 2,25 В (рис. 20). В області стандартних потенціалів питома ємність зразка NEI дещо зростає. Перехід в область напруг 2.25-5.0 В демонструє початкове збільшення питомої ємності на $\sim 33\%$. Повернення до стандартної області напруги (3.5-5.0 В) свідчить про досить стабільну роботу зі зниженою питомою ємністю. Повторення циклів в області напруг 2.25-5.0 В виявляє ту ж тенденцію, що й раніше. Коли знову встановлюється стандартний режим (3.5–5.0 В), питома ємність дещо спадає і залишається відносно стабільною.

На відміну від матеріалу NEI, зразок MBEE набагато чутливіший до перерозрядження. В області стандартної напруги (3.5–5.0 В) його ємність стабільна. Перехід до області напруги 2.25-5.0 В відзначається різким збільшенням питомої ємності на $\sim 58\%$ із наступним швидким поступовим зменшенням. Повернення до стандартної області напруги (3.5-5.0 В) пов'язане з повною деградацією зразка.

Втиснення 0.375 та 0.75 г-екв. іонів літію у структуру $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ з просторовою групою $Fd\bar{3}m$ є неочікуваним і вимагає пояснень. Нами доведено, що формування фаз $\text{Li}_{1.375}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ та $\text{Li}_{1.75}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ цілком можливе з точки зору теорії груп. Так, підгрупою материнської кубічної просторової групи $Fd\bar{3}m$ з числом формульних одиниць в елементарній комірці $Z = 8$ є ромбоєдрична просторова група $R\bar{3}m$ із $Z = 32$ і структурною формулою, записаною як

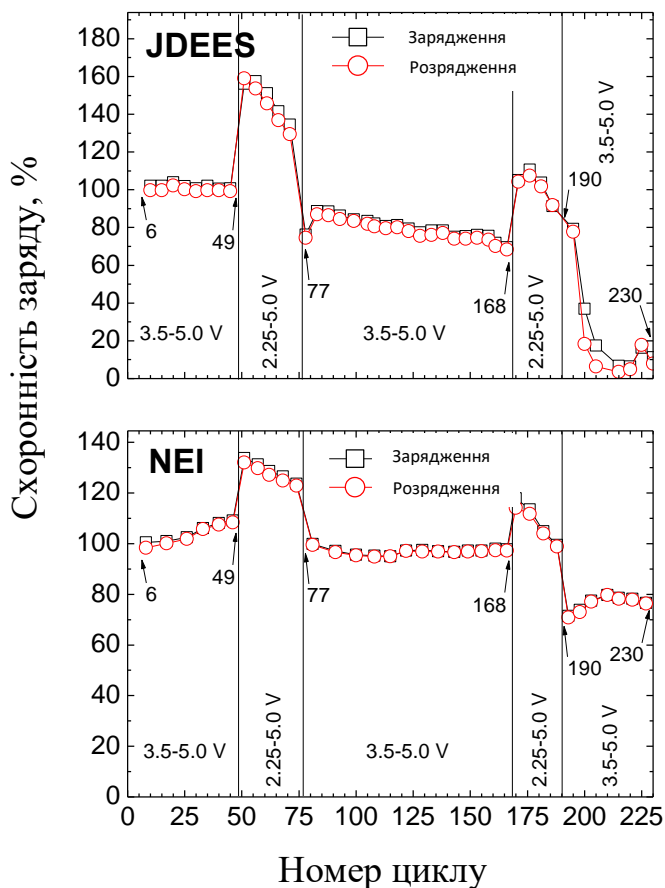
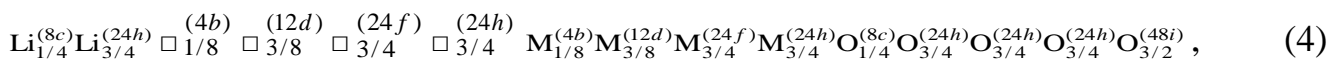


Рис. 20. Залежність схоронності заряду для зразків $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ різного походження від кількості циклів у рекомендованому діапазоні напруги від ступеня перерозрядження.



де М означає нерозрізніювані (невпорядковані) іони Ni та Mn, а \square - вакансії. На основі цієї формули можна пояснити склад сполук, отриманих у роботі, наступним чином. Заповнення вакансій $\square_{3/8}^{(12d)}$ іонами Li^+ приводить до утворення $\text{Li}_{1.375}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, а інтеркалювання Li^+ у вакансії $\square_{3/4}^{(24f)}$ або $\square_{3/4}^{(24h)}$ веде до утворення $\text{Li}_{1.75}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

Підсумовуючи, можна помітити певну подібність поведінки при перерозрядженні між двома типами шпінелей LiMn_2O_4 та $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. В обох випадках мікророзмірні комерційні зразки стійкіші до перезарядження на відміну від нанорозмірних зразків. Перші інтеркалюють/деінтеркалюють 0.5 і 1.0 (LiMn_2O_4) або 0.37 і 0.75 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) г-екв. іонів літію поетапно, тоді як останні утворюють сполуки з високим вмістом літію відразу. Це означає вищу реакційну здатність нанорозмір-

них матеріалів та їхню низьку стійкість до надлітійовання. Тож, практичне використання нанорозмірних електродних матеріалів в умовах перерозрядження є неприпустимим.

У п'ятому розділі висвітлено вплив модифікування поверхні на електрохімічні властивості електродних матеріалів.

У третьому розділі вже йшлося про доповану ванадієм збагачену літійем сполуку $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.54-x}\text{V}_x\text{O}_2$. Цікаво визначити, наскільки ефективним є доповання у порівнянні з іншим методом покращення властивостей електродних матеріалів, а саме, з модифікуванням поверхні за допомогою нанесення шару Al_2O_3 з розчину $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$.

На рис. 21 подано дані HRTEM, які свідчать про утворення захисного шару Al_2O_3 на $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$. Зміну ємності при розрядженні різними струмами для зразків $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ та $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ зображено на рис. 22, а. Видно, що створення плівки Al_2O_3 на поверхні $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ здатне суттєво збільшити струмові навантаження: величини питомої ємності NCM матеріалу при 0.2 С співставні зі значеннями питомої ємності зразка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NCM}$

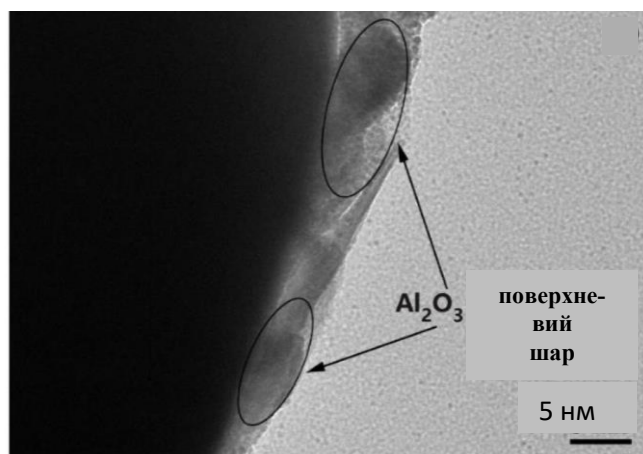


Рис. 21. HRTEM зразка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$.

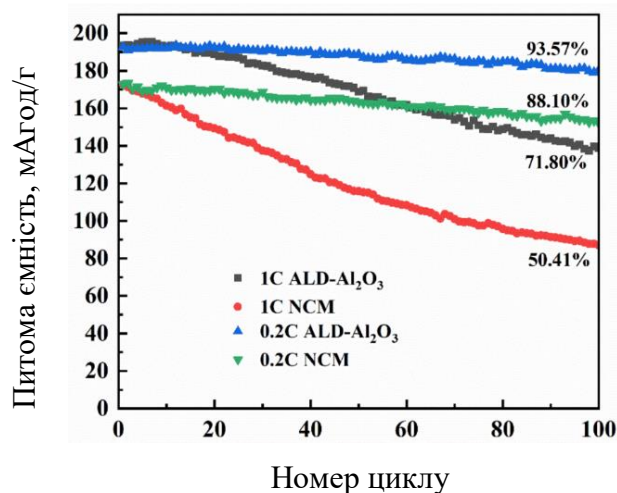
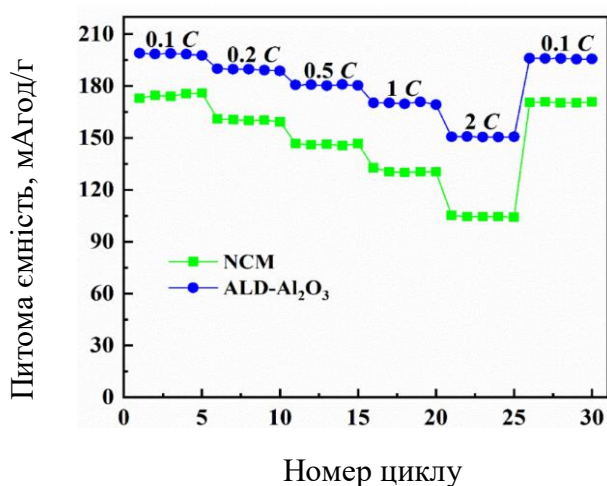


Рис. 22. Залежність розрядної ємності $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ та $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ від струмових навантажень (а) та від номера циклу (б).

при 2 С. На рис. 22, б показані залежності ємності від номера циклу для обох зразків. Помітно, що зразок із модифікованою поверхнею втрачає ємність під час циклування повільніше.

Отже, зміна стану поверхні електродного матеріалу суттєво впливає на його електрохімічні властивості та дозволяє покращити структурну стійкість матеріалу, стабільність циклування, а також підвищити його здатність до розрядження великими струмами.

Найбільш яскравим доказом ефекту модифікування поверхні є створення градієнтних матеріалів або структур «ядро-оболонка», в яких високі електрохімічні показники реакційноздатного ядра досягаються за рахунок покриття інертною захисною оболонкою. Оскільки основною метою покриття є пригнічення небажаних реакцій ядра з електролітом ЛІА, свідчень підвищення здатності градієнтних матеріалів до розрядження значними струмами практично не існує. Нами такі свідчення були отримані для композиту «ядро/оболонка» складу $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Утворенню цієї структури сприяє ізоморфізм компонентів та близькість параметрів їх ґраток.

Для створення такого матеріалу спочатку виготовляли нанорозмірне ядро LiMn_2O_4 , на яке з розчину наносили шар прекурсор $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ у кількості $\sim 10\%$ мас. і відпалювали. Дані HRTEM свідчать про наявність шару оболонки на нанорозмірному ядрі (рис. 23). Залежності питомої ємності від густини струму для зразків при струмах розрядження від 14.8 до 9620 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (від 0.1 до 65 С) і відповідні залежності від номера циклу наведено на рис. 24. Композит $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ показує виняткову здатність розряджатись значними струмами порівняно з немодифікованим зразком. Отже, виняткові властивості структури «ядро-оболонка» $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ у порівнянні із вихідною сполукою доводить перспективу використання методів модифікування поверхні для підвищення потужності існуючих електродних матеріалів.

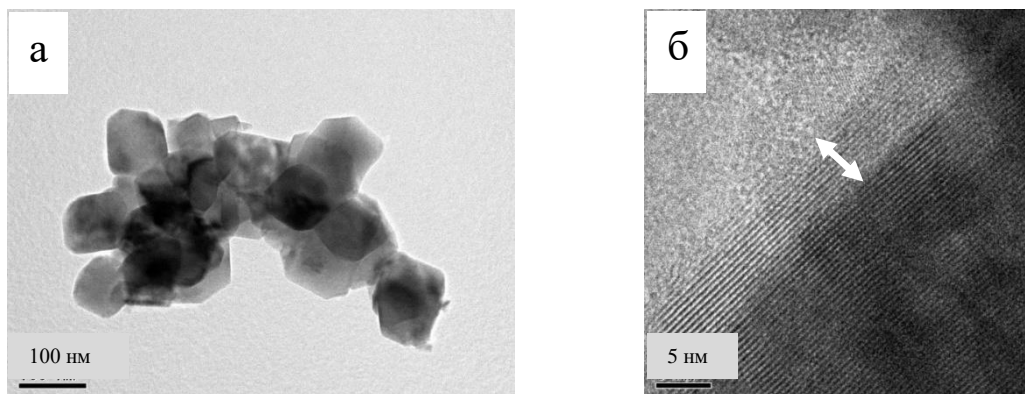


Рис. 23. Дані TEM (а) і HRTEM (б) для $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Стрілкою позначений шар $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ на поверхні LiMn_2O_4 .

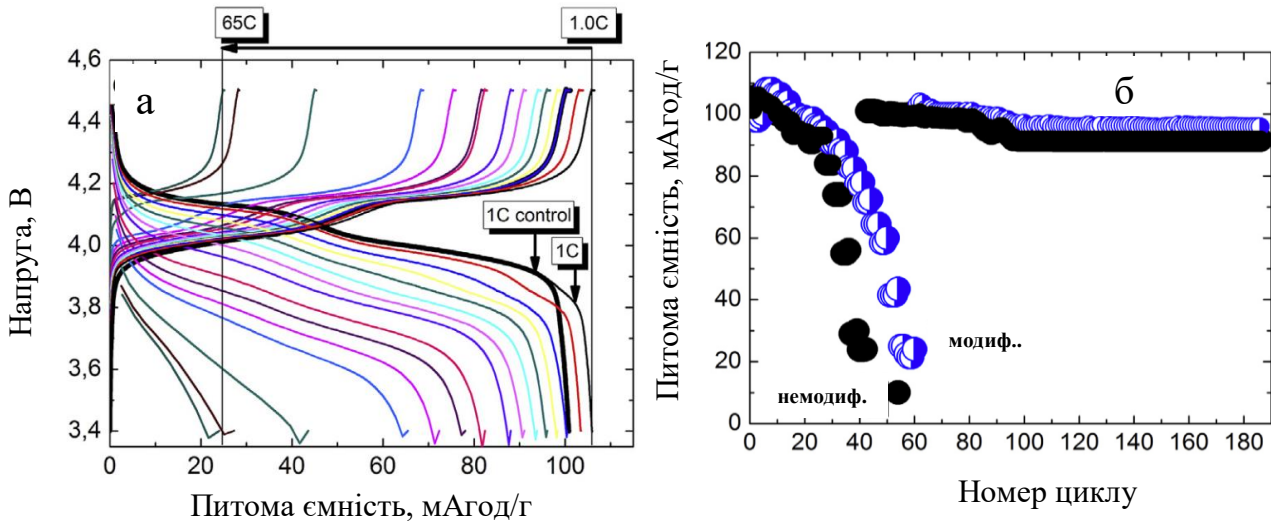
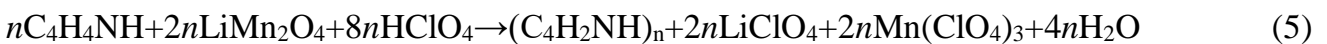


Рис. 24. Криві зарядження/розрядження для $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ за різних струмових навантажень (а) і відповідні залежності розрядної ємності від номера циклу в порівнянні з немодифікованим зразком (б).

Нарешті, ще однією можливістю розширити межі потужності матеріалів для ЛА є модифікування їх поверхні електропровідними полімерами. Ці сполуки вже використовуються для заміни традиційних неелектропровідних зв'язуючих матеріалів, але випробування потужності систем з електродними матеріалами, вкритими шаром полімеру, наразі практично відсутні.

LiMn_2O_4 , модифікований шаром поліпіролу (PPy), синтезований за реакцією окиснення/полімеризації піролу самим LiMn_2O_4 у кислому середовищі згідно з рівнянням (5):



Співвідношення $\text{LiMn}_2\text{O}_4:\text{PPy}$ становило 20:1. Мікрофотографії композиту $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-PPy}$ (рис. 25, а) свідчать про його нанорозмірність. За даними HRTEM, відстань між площинами покривного шару на частинках LiMn_2O_4 збігається з міжплосинними відстанями для PPy (рис. 25, б).

Результати гальваностатичних випробувань композиту $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-PPy}$ наведені на рис. 26, а. Зміни кількості поверненої ємності при збільшенні швидкості струму розрядження демонструються на рис. 26, б. Модифікування поверхні дозволяє досягти рекордного значення струмового навантаження для композиту: 300 С або $44000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$. На рис. 26, в подано порівняння властивостей LiMn_2O_4 і $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-PPy}$. Зі збільшенням струмового навантаження до $\sim 50 \text{ C}$ зменшення поверненої ємності в обох матеріалах відбувається майже однаково швидко. Після $\sim 50 \text{ C}$ падіння ємності для композиту значно сповільнюється. Це може бути пов'язано з

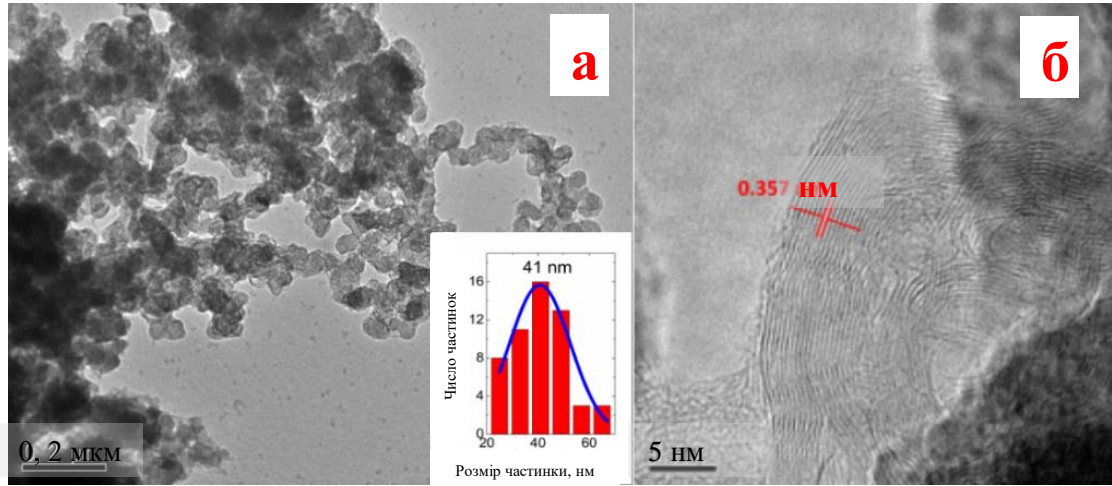


Рис. 25. TEM (а) та HRTEM (б) композиту $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-PPy}$.

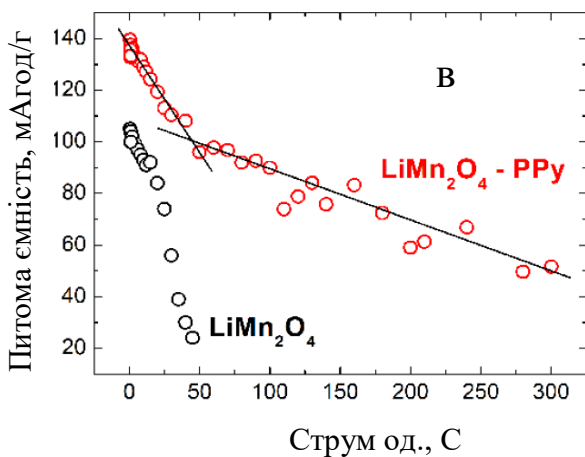
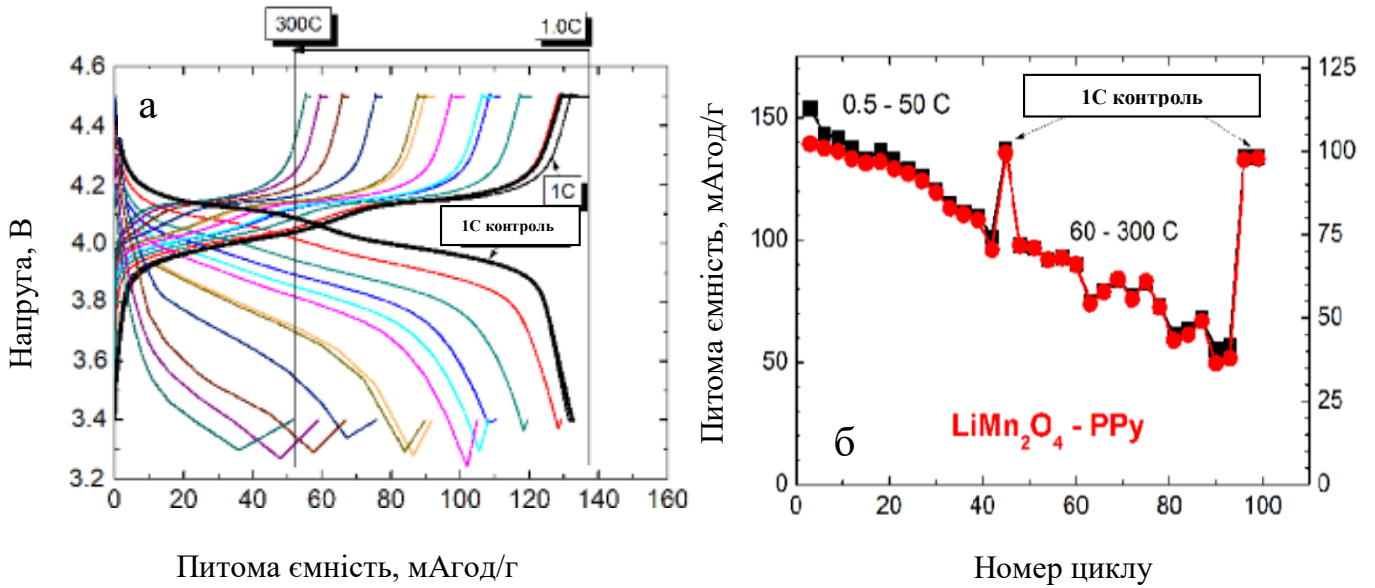


Рис. 26. Дані гальваностатичного циклування композиту $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-PPy}$ (а), залежності питомої ємності та схоронності заряду від номеру циклу для $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-PPy}$ (б) та залежності питомої ємності від струму розрядження для LiMn_2O_4 і $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-PPy}$ (в).

появою так званих псевдоємнісних процесів на додаток до звичайних фарадеївських. За визначенням Конвея, псевдоємнісні процеси – це фарадеївські явища, що відбуваються на поверхні або в приповерхневих шарах електродних матеріалів зі швидкістю, що визначається швидкістю адсорбції.

Для перевірки цього припущення було використано метод CVA. Відомо, що залежності пікових струмів I від швидкості розгортки потенціалу v для псевдоємнісних та фарадеївських процесів різні: лінійні для перших та параболічні для останніх:

$$I=av+bv^{1/2}, \quad (6)$$

де a і b - коефіцієнти, що визначають псевоконденсаторний та фарадеївський внески. Криві CVA для матеріалів LiMn_2O_4 та $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-PPy}$ подано на рис. 27. Виконуючи обробку даних за рівнянням 6 (табл. 2), можна впевнитись, що внески псевдоємнісних і фарадеївських процесів при розрядженні для композиту $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-PPy}$ стають майже однаковими. Отже, виявляється, що за великих швидкостей розрядження композит поводить себе подібно до суперконденсатора, що й пояснює досягнуті дуже великі значення струмів розрядження.

Незважаючи на значну кількість робіт і оглядових статей з псевдоємнісних процесів, глибина проникнення іонів літію в електродний матеріал лишається невідомою. Нами запропоновано метод вирішення цієї проблеми. Для розрахунку форму частинки вважали сферичною і припускали, що за найменшого струмового навантаження $C_{r, \min.} \rightarrow 0$ кількість електрики $Q_{sp., \max.}$ віддається зразком виключно за рахунок фарадеївських процесів, причому відбувається пропрацювання зразка на повну глибину. За найбільшого струмового навантаження $C_{r, \max.}$ перенесення заряду забезпечується виключно псевдоємнісними процесами і віддана ємність становить $Q_{sp., \min.}$ За умови, що псевдоємнісні процеси відбуваються на поверхні частинки, а сама частинка є сферою радіуса R , глибина проникнення іонів літію в неї обмежується сферичним шаром завтовшки $\delta=R-r$, де r визначає радіус внутрішньої частини сфери, що стає недоступною для іонів літію за великих струмових навантажень. У цьому разі кількості електрики, відданої зразком, відносяться як об'єми, доступні для проникнення іонів літію,

$$\frac{R^3}{R^3 - r^3} = \frac{Q_{sp., \max.}}{Q_{sp., \min.}}, \quad (7)$$

отже глибина проникнення іонів літію в матеріал визначається як

$$\delta = R - r = R \left(1 - \sqrt[3]{1 - \frac{Q_{sp., \min.}}{Q_{sp., \max.}}} \right) \quad (8)$$

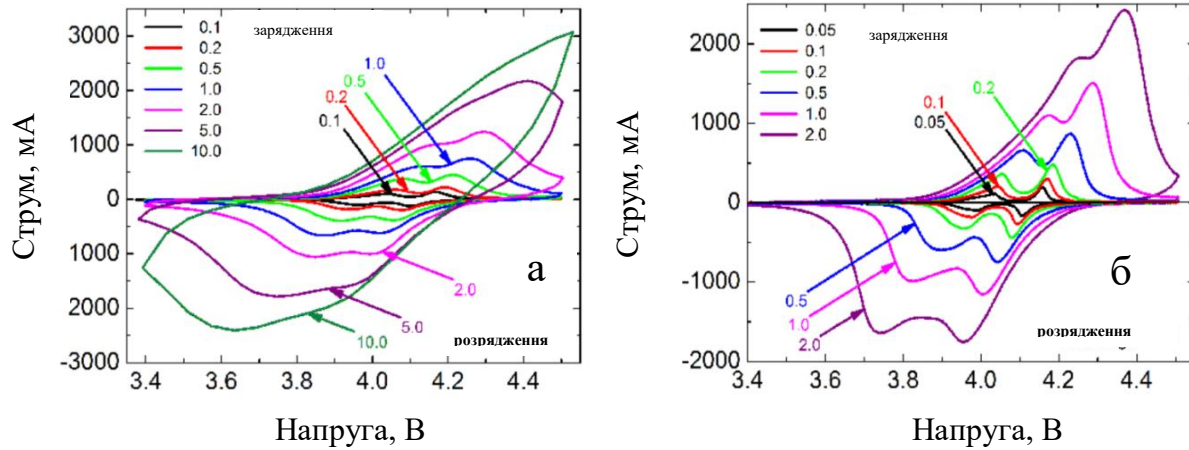


Рис. 27. Криві СВА для немодифікованого зразка LiMn_2O_4 (а) та композиту $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-PPy}$ (б). Значення швидкості розгортки потенціалу вказані в $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Таблиця 2.

Псевдоємнісний (коефіцієнт a) та фарадеївський (коефіцієнт b) внески у криві СВА для LiMn_2O_4 та $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-PPy}$.

Розрядний пік	$I=av+bv^{1/2}$	
	$a / \text{mA}\cdot\text{год}^{-1} \text{с} \text{mV}^{-1}$	$b / \text{mA}\cdot\text{год}^{-1} \text{с}^{1/2} \text{mV}^{-1/2}$
LiMn_2O_4		
3.99 В	390 ± 36	600 ± 42
4.11 В	365 ± 106	746 ± 124
$\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-PPy}$		
3.95 В	261 ± 21	344 ± 25
4.10 В	314 ± 46	314 ± 55

Для нашого нанокристалічного зразка з $R=21.5$ нм (див. рис. 25), $Q_{\text{sp., max.}}=140$ $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ і $Q_{\text{sp., min.}}=50$ $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$, отриманої за $C_{\text{r, max.}}=300$ С, маємо $\delta_{300\text{С}}=2.94$ нм= 29.4 Å. Знаючи параметр ґратки LiMn_2O_4 $a=8.248$ Å, можна дійти висновку, що глибина проникнення іонів літію за струму $C_{\text{r, max.}}$ складає ~ 3.5 елементарних комірок LiMn_2O_4 або $\sim 3.5 \times 2 = 7$ шарів, доступних для іонів.

Таким чином, композит $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-PPy}$ демонструє найкращі електрохімічні характеристики серед катодних матеріалів для літій-іонних джерел струму. Отже, є підстави очікувати, що покриття поверхні катодних матеріалів електропровідними полімерами може бути простим та ефективним інструментом для підвищення їх потужності та загальної продуктивності та для використання їх у ЛІА спеціального призначення.

У шостому розділі розглянуто вплив водорозчинних полімерних зв'язуючих матеріалів на питому ємність і питому потужність ЛІА.

Зв'язуючі матеріали використовуються для забезпечення контакту електродної маси з металевою підкладкою, що виконує роль струмознімача. Процеси на межі поділу «електродна маса – зв'язуюче» безумовно мають відношення до стану поверхні електродного матеріалу, хоча явища, що відбуваються при цьому, практично не охарактеризовані з фізико-хімічної точки зору, а їх дослідження зазвичай обмежуються вивченням адгезії електродної маси до підкладки. Насьогодні найбільш розповсюдженим у технології ЛІА зв'язуючим є дорогий і токсичний полівінілідендифторид (PVDF). До переваг водорозчинних зв'язуючих слід віднести дешевизну завдяки використанню води як розчинника, екологічну безпеку та менший електричний опір електродної маси порівняно з PVDF.

Нами було виконано порівняльне дослідження властивостей кількох видів зв'язуючих у ЛІА $C||LiFePO_4$. В якості стандарту використовували бутадієнстирольний полімер (SBR) для вуглецю та PVDF – для $LiFePO_4$. Порівнюваними парами були SBR – NV-1A і NV-1T – NV-1A, де NV-1A і NV-1T – солі поліакрилової кислоти, модифіковані нітрільними групами. Як і очікувалось, адгезія електродних мас до струмознімачів у випадку водорозчинних зв'язуючих виявляється кращою (табл. 3).

Таблиця 3.

Параметри електродів з двома зв'язуючими, PVDF і NV-1A, до і після пресування.

Густина, г/см ³		Товщина, мкм		Поруватість, %		Адгезія, Н/мм	
до	після	до	після	до	Після	до	після
PVDF							
2,21	2,88	86	66	36,5	17,2	0,0144	0,0145
NV-1A							
2,43	2,66	79	72	30,2	23,5	0,0076	0,0176

Схоронність заряду при циклуванні впродовж 1500 циклів у випадку пари зв'язуючих NV-1T – NV-1A є більшою, ніж для пари SBR – PVDF, а кулонівська ефективність становить 99.92 %. (рис. 28, а). Так само, більшою виявляється потужність батарей з водорозчинними зв'язуючими (рис. 28, б). Ці зміни безумовно пов'язані з природою плівки твердого електроліту (ПТЕ), що утворюється на поверхні електродів (головним чином, катоду). Зрозуміти це можна, використовуючи метод електрохімічного імпедансу.

Типовий годограф імпедансу та відповідна еквівалентна схема для ЛІА $C||LiFePO_4$ зображені на рис. 29, а. Дані, отримані на першому і 950 циклах наведено на рис. 29, б, в. Для SBR – PVDF і для електродів з водорозчинними

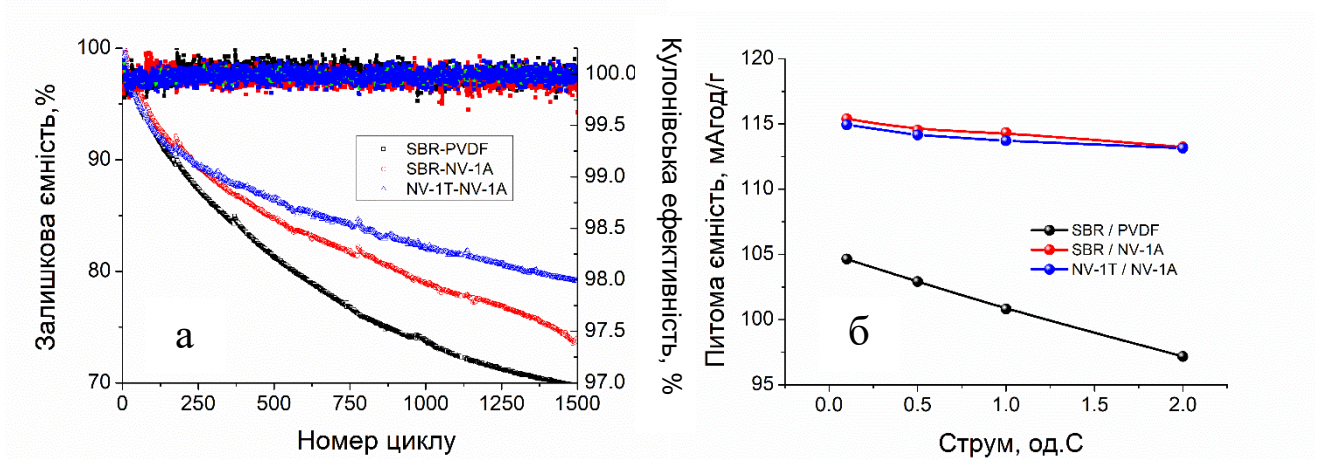


Рис. 28. Схоронність заряду та кулонівська ефективність циклування (а) та потужність ЛІА $C||LiFePO_4$ з різними зв'язуючими (б).

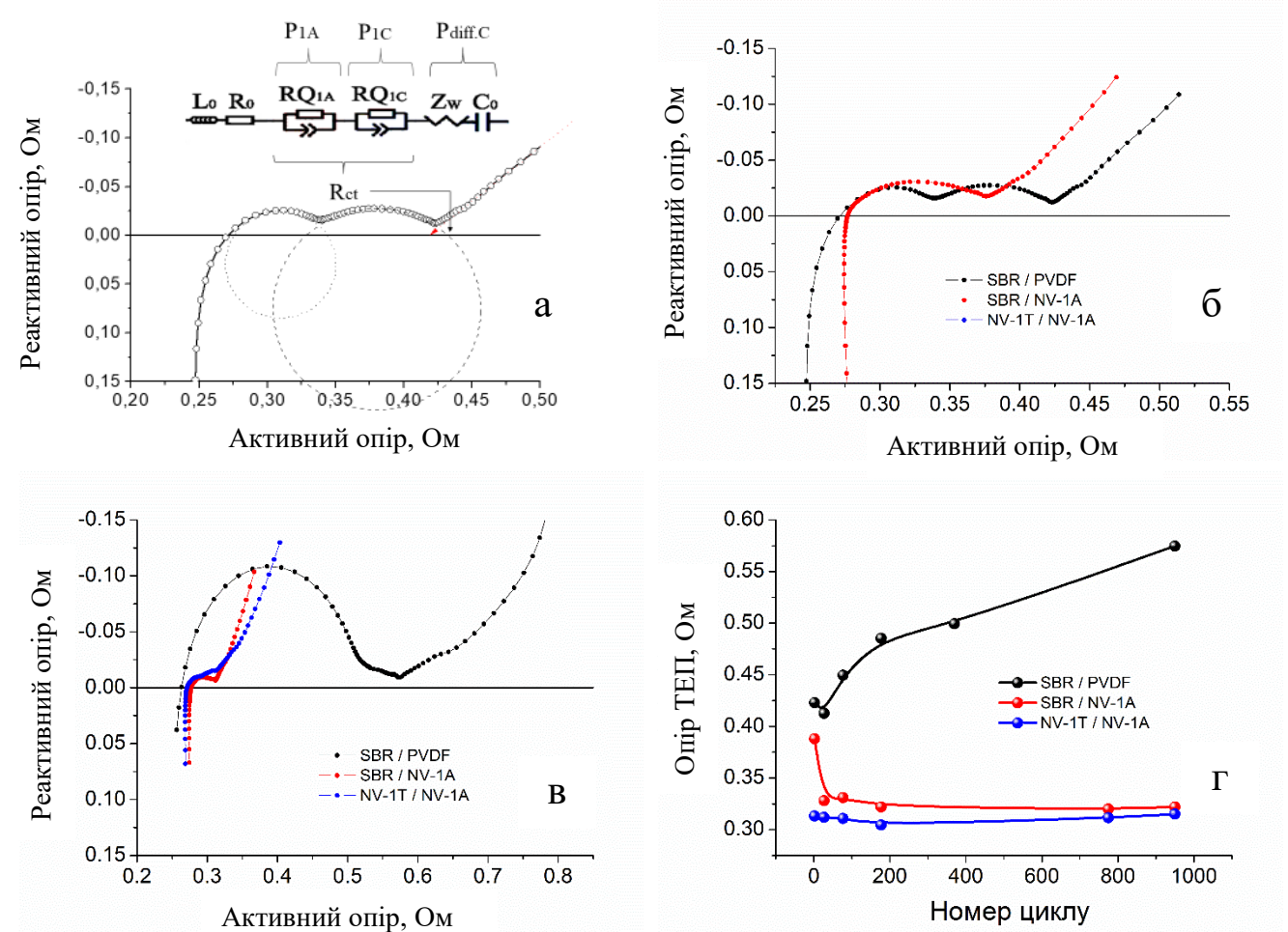


Рис. 29. Типовий годограф імпедансу і відповідна еквівалентна схема для ЛІА $C||LiFePO_4$ (а), найквістівські графіки після першого (б) і 950-го розрядних циклів (в) та значення опору плівки твердого електроліту для ЛІА з різними зв'язуючими (г).

зв'язуючими вони різко відмінні. Розрахунок свідчить, що ПТЕ для останніх дійсно мають суттєво менший електричний опір (рис. 29, г). Можна припустити, що нітрильні групи у водорозчинних зв'язуючих реагують з іонами літію, утворюючи провідний Li_3N , наявність якого в ПТЕ сприяє зменшенню його електричного опору.

Водорозчинні зв'язуючі матеріали мають переваги не лише при використанні у ЛІА, а й для джерел струму наступної генерації – натрій-іонних акумуляторів (НІА). Нами виконано порівняльне дослідження декількох матеріалів – PVDF, карбоксиметилцелюлози (СМС) та альгінату натрію (SA) в якості зв'язуючих для анодів НІА з «твердого» (турбостратного) вуглецю. Виявляється, що альгінат натрію забезпечує найкращі показники НІА як з точки зору стабільності циклування (рис. 30, а), так і щодо здатності витримувати більші струмові навантаження (рис. 30, б).

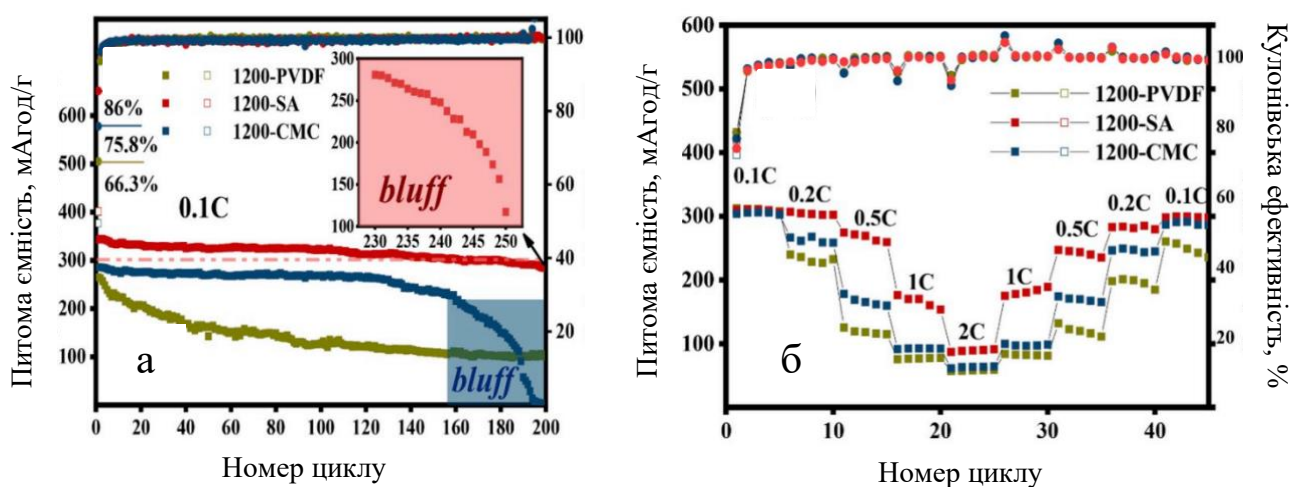


Рис. 30. Циклування (а) і потужність (б) електродів з трьома різними зв'язуючими: PVDF, карбоксиметилцелюлозою (СМС) та альгінатом натрію (SA)

З проблемою зв'язуючих матеріалів близько межує проблема створення полімерних електролітів для ЛІА, які – серед інших переваг над розчинами солей у дипольних апротонних розчинниках – здатні забезпечити більшу безпеку ЛІА. Нами створено хімічно-модифіковану полімерну мембрану на основі полі-вінілбутиралу (GPE) та вивчено її властивості. Випробування у системі $\text{Li}||\text{LiFePO}_4$ свідчать (рис. 31), що така мембрана цілком порівнянна за властивостями з комерційним поліпропіленовим сепаратором Celgard (PP), просоченим розчином LiPF_6 у суміші етиленкарбонату з диметилкарбонатом.

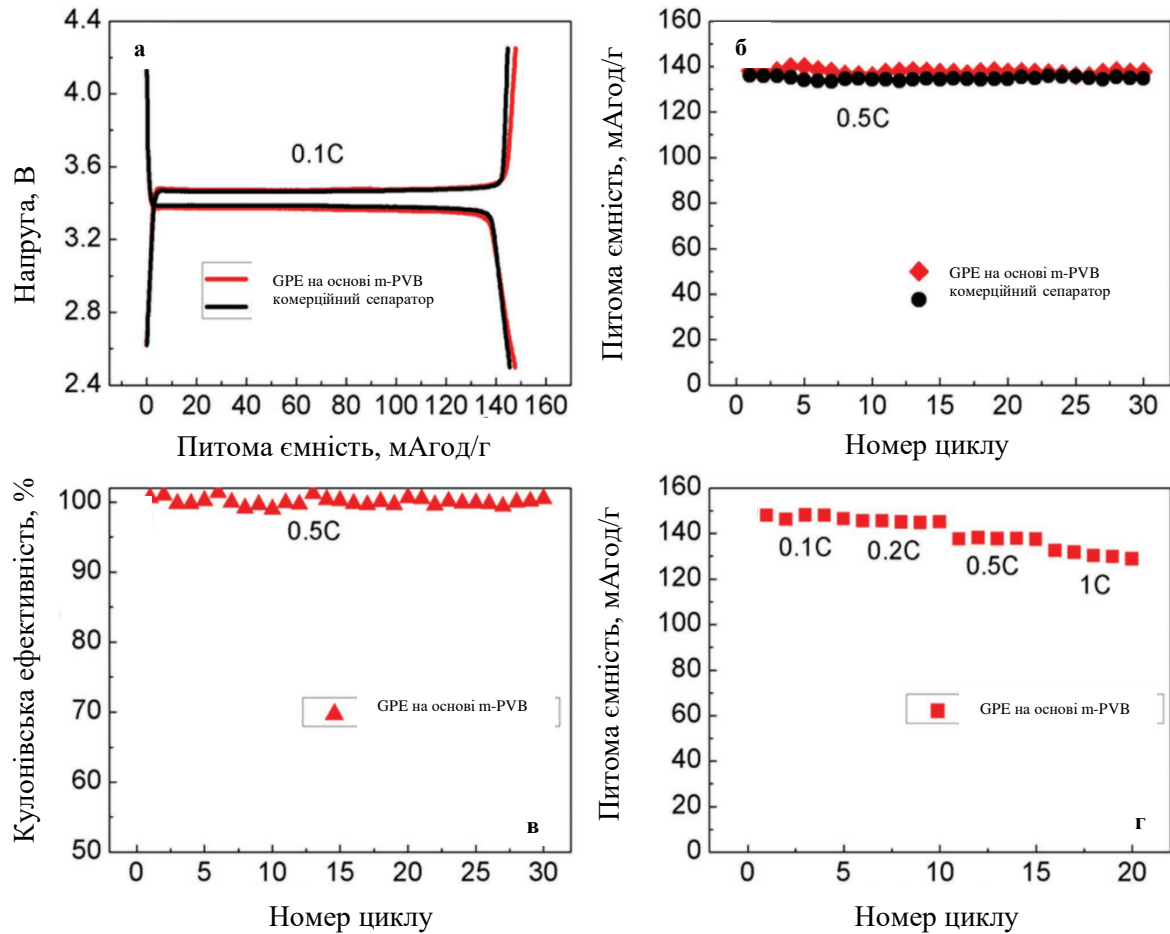


Рис. 31. (а) Криві зарядження/розрядження макетів Li/GPE/LiFePO₄ та Li/PP/LiFePO₄ при 0.1C в інтервалі напруг 2.5 – 4.3В; (б) циклічна стабільність макетів Li/GPE/LiFePO₄ та Li/PP/LiFePO₄ при 0.5C; (в) кулонівська ефективність макетів Li/GPE/LiFePO₄ при 0.5C; (г) випробування потужності макетів Li/GPE/LiFePO₄.

Таким чином, виявляється, що водорозчинні полімерні зв'язуючі матеріали на основі поліакрилової кислоти та альгінатів мають безумовні переваги над звичайно використовуваним полівініліденфторидом. Серед них – збільшений термін служби акумулятора, а також підвищення його потужності. У випадку поліакрилатних зв'язуючих ці властивості пояснено зміною стану поверхні електродного матеріалу, а саме, меншим опором плівок твердого електроліту, які утворюються на поверхні електродів з NV-1A в якості зв'язуючого. Зв'язуючі на основі альгінату натрію здатні забезпечити найкращі показники джерел струму з точки зору стабільності циклування. Модифіковані полімерні мембрани на основі полі-вінілбутиралу цілком порівнянні за властивостями з комерційним поліпропіленовим сепаратором Celgard і перспективні з точки зору забезпечення безпеки ЛІА.

ВИСНОВКИ

У роботі розвинуто наукові засади формування нанорозмірних і поверхнево-модифікованих електродних матеріалів та їхнього застосування у літій-іонних акумуляторах високої потужності та ємності.

1. Синтезовано нанорозмірні електродні матеріали складу $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$. Знайдено, що переведення $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ у нанорозмірний стан дозволяє досягти теоретичних значень питомої ємності (280 мАгод/г) і здатності до розрядження струмом 8 С. Допування $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ ванадієм збільшує його питому ємність до 195 мАгод/г та сприяє підвищенню ефективності циклування. $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ у формі одиничних, неагломерованих кристалів демонструє кращу здатність до розрядження струмом 5 С, ніж комерційний аналог.
2. Виявлено, що наноструктуровані матеріали (нанолистки та мікросфери TiO_2 , ажурні квазісферичні агрегати LiMn_2O_4) за здатністю витримувати струмові навантаження порівнянні з відповідними нанокристаллами, тобто наноструктурування не є засобом підвищення здатності електродних матеріалів до витримання значних струмових навантажень.
3. Вперше знайдено, що мікро- та нанорозмірні електродні матеріали в умовах перерозрядження (втиснення надлишку Li^+ у структуру) демонструють різну стійкість до деградації, спричиненої надлітійюванням. Встановлено склад надлітійюваних сполук: у випадку мікро- та нано- LiMn_2O_4 вони мають склад $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$ і LiMnO_2 , відповідно, а у випадку мікро- та нано- $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ – $\text{Li}_{0.375}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ і $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Можливість утворення сполук із незвичними стехіометричними індексами (0.375 і 0.75) доведено за допомогою теорії груп. Зроблено висновок про неприпустимість практичного використання нанорозмірних електродних матеріалів в умовах перерозрядження.
4. Методом атомно-шарового осадження синтезовано сполуку $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$, поверхня якої вкрита шаром Al_2O_3 . Знайдено, що модифікування поверхні сприяє збільшенню питомої ємності на 12 % (до 192 мАгод/г), підвищує здатність до розрядження великими струмами та стійкість до деградації при циклуванні.
5. Шляхом модифікування поверхні LiMn_2O_4 за допомогою $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ отримано композит $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4@ \text{LiMn}_2\text{O}_4$ типу «ядро-оболонка». Вперше встановлено, що зміна складу поверхні значно підвищує його здатність витримувати струмові навантаження (65 С порівняно з 40 С для вихідного LiMn_2O_4) і робить його придатним для використання у ЛІА високої потужності.
6. Шляхом модифікування поверхні LiMn_2O_4 за допомогою поліпіролу отримано

композит $\text{PPy@LiMn}_2\text{O}_4$. Для цього матеріалу вперше досягнуто не тільки унікально високої здатності витримувати струмові навантаження (300 С порівняно з 40 С для вихідного LiMn_2O_4), а й підвищення питомої ємності до теоретичних значень. Цей підхід відкриває перспективи для створення матеріалів для ЛІА надвисокої потужності, порівнянної з потужністю суперконденсаторів.

7. На прикладі композиту $\text{PPy@LiMn}_2\text{O}_4$ виявлено внесок псевдоємнісних ефектів у процес інтеркалювання та вперше запропоновано метод оцінки глибини втищення іонів літію в електродний матеріал у псевдоємнісних процесах. Зокрема, за струму 300 С вона становить ~ 3 нм, або ~ 7 шарів, доступних для іонів Li^+ .
8. Доведено переваги водорозчинних зв'язуючих матеріалів над звичайно використовуваним полівініліденфторидом. Зокрема, на прикладі ЛІА C||LiFePO_4 уперше відзначено можливість досягти збільшення не тільки питомої ємності, а й потужності ЛІА при використанні новітніх зв'язуючих на основі поліакрилової кислоти завдяки кращій адгезії електродного матеріалу до поверхні колектора струму.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

(особистий внесок дисертантки подано в дужках)

Розділи у монографіях

1. A.V. Potapenko, Electrochemical properties of LiMn_2O_4 surface-modified with $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, Promising materials and processes in technical electrochemistry: monograph / ed.: V. Z. Barsukov, Yu. V. Borysenko, O. I. Buket, V. G. Khomenko. - Kyiv: KNUTD, 2016. - PP. 33-36.
2. Y.A. Kravets, A.V. Potapenko, The effect of surface modification of cathode materials on their electrochemical characteristics, Promising materials and processes in technical electrochemistry: monograph / ed.: V. Z. Barsukov, Yu. V. Borysenko, O. V. Linyucheva, I. V. Senyk, V. G. Khomenko. - Kyiv: KNUTD, 2017. - PP. 66-72 (*Частина електрохімічних досліджень, обробка даних, інтерпретування результатів*).

Публікації в українських та зарубіжних фахових виданнях

3. T.V. Lisnych, S.A. Kirillov, A.V. Potapenko, T.E. Terikovska, V.V. Kosilov, O.A. Vyshnevski, Hydrothermal synthesis of anatase nanoleaves and size dependence of anatase-rutile transformation upon heating, International Nano Letters, 6 (2016) 111–117. (*Обробка даних, інтерпретування результатів*).
4. A.V. Potapenko, V.V. Kosilov, S.A. Kirillov, Effect of overdischarge (overlithiation) on electrochemical properties of LiMn_2O_4 samples of different

- origin. *J. Solid State Electrochem.*, 21 (2017) 3269- 3279. **(Q2)** (*Частина електрохімічних досліджень, обробка даних, інтерпретування результатів*).
5. A.V. Potapenko, S.A. Kirillov, Enhancing high-rate electrochemical properties of LiMn_2O_4 in a $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. *Electrochim. Acta.*, 248 (2017) 9-16. **(Q1)** (*Електрохімічні дослідження, обробка даних та інтерпретування результатів*).
 6. В.В. Косілов, А.В. Потапенко, С.А. Кириллов, Особливості електрохімічного надлітійовання LiMn_2O_4 , *Укр. хім. журн.*, 82 (2017), 59-66 (*Частина електрохімічних досліджень, обробка даних, інтерпретування результатів*).
 7. A.V. Potapenko, M. Wu, S.A. Kirillov, Remarkable electrochemical performance of $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ synthesized by means of a citric acid-aided route. *J. Solid State Electrochem.* 23 (2019) 3383–3389. **(Q2)** (*Експериментальні дослідження, обробка даних, інтерпретування результатів*).
 8. Z. Xu, W. Li, Z. Chen, D. Wang, T. Feng, Hanna Potapenko, M. Wu, Chemically modified polyvinyl butyral polymer membrane as a gel electrolyte for lithium ion battery applications. *Macromol. Mater. Eng.*, 304 (2019) 1800477. **(Q1)** (*Участь у синтезі та дослідженні матеріалу, частина електрохімічних досліджень, обробка даних, інтерпретування результатів*).
 9. Z. Xu, J. Liu, C. Chen, H. Potapenko, M. Wu, Hydrophilic binder interface interactions inducing in adhesion and capacity collapse in sodium-ion battery. *J. Power Sources.*, 427 (2019) 62-69. **(Q1)** (*Участь у синтезі та дослідженні матеріалу, частина електрохімічних досліджень, обробка даних, інтерпретування результатів*).
 10. S. A. Kirillov, A. V. Potapenko, A. V. Potapenko, Effect of overdischarge (overlithiation) on electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ samples of different origin, *J. Solid State Electrochem.* 24 (2020) 1113–1121 **(Q2)**. (*Частина електрохімічних досліджень, обробка даних, інтерпретування результатів*).
 11. M. Zhou, J. Zhao, S. Qiu, F. Tian, O. Potapenko, S. Zhong, H. Potapenko, Z. Liang, Structural and electrochemical properties of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ composite prepared by atomic layer deposition as the cathode material for LIBs, *International Journal of Electrochemical Science* 15 (2020) 10759-10771 **(Q3)** (*Участь у синтезі та дослідженні матеріалу, частина електрохімічних досліджень, обробка даних, інтерпретування результатів*).
 12. O. Potapenko, A. Potapenko, C. Zhou, L. Zhang, J. Xu, Z. Gu, Improved effect of water-soluble binder NV-1A on the electrochemical properties LFP electrodes, *Russian Journal of Electrochemistry* 56 (2020) 1043 – 1050 **(Q4)** (*Частина електрохімічних досліджень, обробка даних, інтерпретування результатів*).
 13. A.V. Potapenko, Y.A. Kravets, S. A. Kirillov, Enhancing electrochemical properties of $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ core/shell composites, *ECS Transactions* 99 (2020) 25-

29 (Обробка даних, інтерпретування результатів).

14. Q. Guo, J. Huang, Z. Liang, H. Potapenko, M. Zhou, X. Tang, S. Zhong, The single-crystal nickel-rich layered NCM cathode makes lithium-ion batteries have excellent cycle performance, *New J. Chem.*, 45 (2021) 3652-3659 (Q1) (Участь у синтезі та дослідженні матеріалу, частина електрохімічних досліджень, обробка даних, інтерпретування результатів).

Розділи у монографіях, які додатково відображають результати досліджень

15. V.V. Mukhin, M.M. Suslov, A.V. Potapenko, LiFePO₄ as an electrode material for lithium-ion batteries, Promising materials and processes in technical electrochemistry: monograph / ed.: V. Z. Barsukov, Yu. V. Borysenko, O. I. Buket, V. G. Khomenko. - Kyiv: KNUTD, 2016. - PP. 78-81. (Обробка даних, інтерпретування результатів).
16. A.V. Potapenko, Electrochemical properties of LiMn₂O₄ surface-modified with LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, Promising materials and processes in technical electrochemistry: monograph / ed.: V. Z. Barsukov, Yu. V. Borysenko, O. I. Buket, V. G. Khomenko. - Kyiv: KNUTD, 2016. - PP. 33-36.
17. O.V. Krushevskiyi, A.V. Potapenko, O.V. Potapenko, The effect of water binder on electrochemical properties of silicon oxide as the anode material for lithium ion batteries, Promising materials and processes in technical electrochemistry: monograph / ed.: V. Z. Barsukov, Yu. V. Borysenko, V. G. Khomenko, O. V. Linyucheva. - Kyiv: KNUTD, 2020. - PP. 31-37 (Обробка даних, інтерпретування результатів).

Тези доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях

18. V.V. Mukhin, M.M. Suslov, A.V. Potapenko, Electrochemical properties of two types of graphite for using as anode material for lithium-ion batteries, International Scientific Practical Conference «Nanotechnology and nanomaterials (Nano-2016)», Lviv, Ukraine, 619, 2016.
19. A.V. Potapenko, S.A. Kirillov, High-rate lithium-ion batteries: Recent advances, International Scientific Conference “Modern researches and prospects of their use in chemistry, chemical engineering and related fields”, Ureki, Georgia, 18, 2016.
20. V.V. Kosilov, A.V. Potapenko, S.A. Kirillov, Electrochemical characteristics of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ in a wide potential range, Chemistry Physics and Technology of Surface: Workshop Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials, Kyiv, Ukraine, 85, 2017.
21. T.V. Lisnycha, A.V. Potapenko, V.V. Kosilov, S.A. Kirillov, Synthesis and

- characterization on N-doped TiO₂ nanospheres, Chemistry Physics and Technology of Surface: Workshop Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials, Kyiv, Ukraine, 101, 2017.
22. A.V. Potapenko, S.A. Kirillov, Surface modification of LiMn₂O₄ for enhancing its high-rate properties, XVI International conference on physics and technology of thin films and nanosystems, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 242, 2017.
 23. A.V. Potapenko, V.V. Kosilov, S.A. Kirillov, Effect of overdischarge on electrochemical properties of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathodes for LIB application, XVI International conference on physics and technology of thin films and nanosystems, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 343, 2017.
 24. A.V. Potapenko, Influence of microwave irradiation on high-rate properties of graphite from Zavalie deposit, International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials (Nano-2017)", Chernivtsi, Ukraine, 737, 2017.
 25. A.V. Potapenko, S.A. Kirillov, Enhancing high-rate electrochemical properties of LiMn₂O₄/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ core / shell composite, , III Ukrainian-Polish scientific conference "Membrane and sorption processes and technologies", Kyiv, Ukraine, 130, 2017
 26. V.V. Mukhin, M.M. Suslov, A.V. Potapenko, Microwave assisted method of synthesis of LiFePO₄/C composite for lithium-ion batteries, X Ukrainian conference of students, postgraduate and young scientists with international participation "Chemical issues ", Vinnitsa, Ukraine, 217, 2017.
 27. М.М. Суслов, О.В. Потапенко, Г.В. Потапенко, Вплив кількості аморфного вуглецю на електрохімічні характеристики акумуляторного графіту, VII Міжнародна конференція студентів. Аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, Україна, 80, 2018.
 28. A.V. Potapenko, S.A. Kirillov, Improving high-rate properties of electrode materials: prevention of aggregation and surface modification, Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells, Brno, Czech Republic, 59, 2018.
 29. A.V. Potapenko, S.A. Kirillov, M. Wu, Nanosized NaNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ as a cathode material for sodium-ion batteries, 20-th ABAF, Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells, Brno, Czech Republic, 127, 2019.
 30. С.О. Кириллов, О.В. Потапенко, Т.В. Ліснича, Ажурна літій-манганова шпінель LiMn₂O₄ квазісферичної морфології, одержана шляхом гідролізу комплексних сполук, як катодний матеріал для джерел струму високої потужності, «Нові функціональні речовини і матеріали хімічного виробництва», Наукова звітна сесія, тези доповідей Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, 18, 2020.
 31. A.V. Potapenko, S.A. Kirillov, Nanosized LiMn₂O₄-poly(pyrrole) composite as the cathode material for high-rate lithium ion batteries, 1-st International Research and

- Practice Conference “Nanoobjects @Nanostructuring” (N@N-2020), Lviv, Ukraine, 108, 2020.
32. O. Potapenko, A. Potapenko, C. Zhou, L. Zhang, J. Xu, Z. Gu, The effect of water-soluble binder NV-1A on the electrochemical properties of lithium ion phosphate cathode material, 1-st International Research and Practice Conference “Nanoobjects @Nanostructuring” (N@N-2020), Lviv, Ukraine, 109, 2020.
 33. A.V. Potapenko, Y.A. Kravets, S.A. Kirillov, Enhancing electrochemical properties of LiMn_2O_4 / $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ core / shell composites, 21-st ABAF, Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells, Brno, Czech Republic, 46, 2020.
 34. O. Potapenko, A. Potapenko, C. Zhou, S.A. Kirillov, Prospective electrode materials and components for high-rate lithium ion batteries, 5-та Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: задачі та перспективи», Житомир, Україна, 68, 2021.
 35. A.V. Potapenko, O.V. Potapenko, M. Zhou, Atomic layer deposition technique (ALD) for obtaining electrode materials for new generation of LIBs, Ukrainian conference with International participation “Chemistry, physics and technology of surface”, Kyiv, Ukraine, 171, 2021.

АНОТАЦІЯ

Потапенко Г.В. Вплив морфології і стану поверхні на властивості електродних матеріалів для літій-іонних акумуляторів високої потужності – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ, 2021.

Дисертацію присвячено розвитку наукових засад формування нанорозмірних і поверхнево-модифікованих електродних матеріалів та їхнього застосування у літій-іонних акумуляторах (ЛІА) високої потужності та ємності. У ній вперше розглянуто зв'язок нанорозмірності зі здатністю електродних матеріалів до деградації, вплив наноструктурування на властивості електродних матеріалів і можливість підвищення потужності електродних матеріалів за рахунок модифікування поверхні.

Для електродних матеріалів складу $\text{LiNi}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ з шаруватою структурою знайдено, що переведення $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ у нанорозмірний стан дозволяє досягти теоретичних значень питомої ємності. Допування $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ ванадієм підвищує його питому ємність і ефективність циклування. $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ у формі одиничних, неагломерованих кристалів демонструє кращу здатність до розрядження великими струмами, ніж комерційний аналог.

Для нанолістоків і мікросфер TiO_2 та ажурних квазісферичних агрегатів

LiMn_2O_4 у порівнянні з нанокристалічними зразками виявлено, що наноструктурування не є засобом підвищення здатності електродних матеріалів до витримування значних струмових навантажень.

Уперше знайдені відміни в електрохімічних властивостях звичайних і нанорозмірних електродних матеріалів в умовах перерозрядження (втиснення надлишку Li^+ у структуру) та визначено шляхи реакцій надлітійовання. Зроблено висновок про вирішальну роль зменшення розміру частинок у взаємодії електродних матеріалів з іонами літію та у зменшенні їхньої стійкості до деградації. Це доводить неприпустимість практичного використання нанорозмірних електродних матеріалів в умовах перерозрядження.

Доведено, що регулювання стану поверхні значно підвищує продуктивність електродних матеріалів. Так, покриття $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ оксидом алюмінію дозволяє збільшити питому ємність матеріалу. Вперше одержано структури $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4@ \text{LiMn}_2\text{O}_4$ і $\text{PPy}@ \text{LiMn}_2\text{O}_4$, для яких модифікування поверхні дає змогу досягти надвисоких струмів розрядження (65 С і 300 С, відповідно). Цей підхід відкриває перспективи для створення матеріалів для ЛІА надвисокої потужності, порівнянної з потужністю суперконденсаторів.

На прикладі композиту $\text{PPy}@ \text{LiMn}_2\text{O}_4$ виявлено внесок псевдоємнісних ефектів у процес інтеркалювання та вперше запропоновано метод оцінки глибини втиснення іонів літію в електродний матеріал.

Доведено переваги водорозчинних зв'язуючих над звичайно використовуваним полівініліденфторидом, зокрема, уперше відзначено можливість досягти збільшення не тільки питомої ємності, а й потужності ЛІА при їх використанні завдяки кращій адгезії електродного матеріалу до поверхні колектора струму.

Ключові слова: літій-іонні акумулятори, висока потужність, висока ємність, нанорозмірність, наноструктурування, модифікування поверхні.

SUMMARY

Potapenko A.V. Influence of morphology and surface state on the properties of electrode materials for high-power lithium-ion batteries – Manuscript.

Thesis for the scientific degree of Doctor of Chemical Sciences in speciality 02.00.04 – physical chemistry. – A.A. Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2021.

The thesis deals with the development of scientific foundations for the formation of nanoscale and surface-modified electrode materials and their use in lithium-ion batteries (LIB) of high power and capacity. In it, for the first time, the relationship between nanoscale and the degradability of electrode materials, the effect of nanostructuring on the

properties of electrode materials, and the possibility of increasing the power of electrode materials by modifying the surface are considered.

For electrode materials of the $\text{LiNi}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ composition with a layered structure, it is found that the transition of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ to the nanoscale state makes it possible to achieve theoretical values of the specific capacity. Doping $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ with vanadium increases its specific capacity and cycling efficiency. $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ in the form of single, non-agglomerated crystals demonstrates better high current discharge capability than its commercial counterpart.

For nanosheets and microspheres of TiO_2 and openwork quasi-spherical aggregates of LiMn_2O_4 , in comparison with nanocrystalline samples, it is found that nanostructuring is not a means of increasing the ability of electrode materials to be exposed to significant current loads.

For the first time, differences are noticed in the electrochemical properties of conventional and nanoscale electrode materials under overdischarge conditions (introduction of an excess of Li^+ into the structure), and the ways of superlithiation reactions are determined. A conclusion is made about the decisive role of a decrease in the particle size in the interaction of electrode materials with lithium ions and in a decrease in their resistance to degradation. This proves the inadmissibility of the practical use of nanoscale electrode materials under overdischarge conditions.

It has been proven that the regulation of the surface state significantly increases the productivity of electrode materials. Thus, coating $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ with aluminum oxide makes it possible to increase the specific capacity of the material. The $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4@ \text{LiMn}_2\text{O}_4$ and $\text{PPy}@ \text{LiMn}_2\text{O}_4$ structures are obtained for the first time, for which surface modification allows achieving ultrahigh discharge currents (65 C and 300 C, respectively). This approach opens up prospects for the creation of materials for LIBs of ultrahigh power, comparable to the power of supercapacitors.

Using the $\text{PPy}@ \text{LiMn}_2\text{O}_4$ composite as an example, the contribution of pseudocapacitance effects to the intercalation process is discovered and a method is proposed for the first time to estimate the depth of lithium-ion penetration into the electrode material.

The advantages of water-soluble binders over the commonly used poly(vinylidene fluoride) have been proved, in particular, the possibility of achieving an increase not only in the specific capacity, but also in the power of LIB when using them, due to the better adhesion of the electrode material to the surface of the current collector, has been noted for the first time.

Key words: lithium-ion batteries, high power, high capacity, nanodimensionality, nanostructuring, surface modification.

АННОТАЦИЯ

Потапенко А.В. Влияние морфологии и состояния поверхности на свойства электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов высокой мощности – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Киев, 2021.

Диссертация посвящена развитию научных основ формирования наноразмерных и поверхностно-модифицированных электродных материалов и их использования в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА) высокой мощности и емкости. В ней впервые рассмотрены связь наноразмерности со способностью электродных материалов к деградации, влияние наноструктурирования на свойства электродных материалов и возможность повышения мощности электродных материалов за счет модифицирования поверхности.

Для электродных материалов состава $\text{LiNi}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ со слоистой структурой найдено, что переход $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ в наноразмерное состояние позволяет достичь теоретических значений удельной емкости. Допирование $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ ванадием повышает его удельную емкость и эффективность циклирования. $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ в форме единичных, неагломерированных кристаллов демонстрирует лучшую способность к разряду большими токами, чем коммерческий аналог.

Для нанолистьев и микросфер TiO_2 и ажурных квазисферических агрегатов LiMn_2O_4 в сравнении с нанокристаллическими образцами обнаружено, что наноструктурирование не является средством повышения способности электродных материалов к воздействию значительных токовых нагрузок.

Впервые найдены отличия в электрохимических свойствах обычных и наноразмерных электродных материалов в условиях переразряда (внедрения избытка Li^+ в структуру) и определены пути реакций сверхлитирования. Сделан вывод об определяющей роли уменьшения размера частиц во взаимодействии электродных материалов с ионами лития и в уменьшении их стойкости к деградации. Это доказывает недопустимость практического использования наноразмерных электродных материалов в условиях переразряда.

Доказано, что регулирование состояния поверхности существенно повышает производительность электродных материалов. Так, покрытие $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ оксидом алюминия позволяет увеличить удельную емкость материала. Впервые получены структуры $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4@\text{LiMn}_2\text{O}_4$ и $\text{PPy}@\text{LiMn}_2\text{O}_4$, для которых модифицирование поверхности позволяет достичь сверхвысоких токов разряда (65 С и 300 С, соответственно). Этот подход открывает

перспективы для создания материалов для ЛИА сверхвысокой мощности, сравнимой с мощностью суперконденсаторов.

На примере композита $\text{PPy}@LiMn_2O_4$ обнаружен вклад псевдоемкостных эффектов в процесс интеркалирования и впервые предложен метод оценки глубины внедрения ионов лития в электродный материал.

Доказаны преимущества водорастворимых связующих над обычно используемым поливинилиденфторидом, в частности, впервые отмечена возможность достичь увеличения не только удельной емкости, но и мощности ЛИА при их использовании благодаря лучшей адгезии электродного материала к поверхности коллектора тока.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, высокая мощность, высокая емкость, наноразмерность, наноструктурирование, модифицирование поверхности.