

На правах рукописи



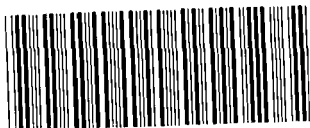
ЛАНИНА ЕЛЕНА ВЛАДИМИРОВНА

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛОВ
 LiCoO_2 , $\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$, $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ И $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$
ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА**

02.00.05 – электрохимия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

29 МАР 2017



006654423

Краснодар – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Кубанский государственный университет», Публичном акционерном обществе «Сатурн»

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Шельдешов Николай Викторович

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Скундин Александр Мордухаевич,
главный научный сотрудник лаборатории
процессов в химических источниках тока,
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН

кандидат химических наук
Иванищев Александр Викторович,
старший научный сотрудник,
Автономная некоммерческая образовательная
организация высшего профессионального
образования «Сколковский институт науки и
технологий», Центр Сколтеха по
электрохимическому хранению энергии

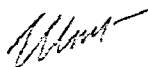
Ведущая организация: Институт проблем химической физики РАН,
г. Черноголовка

Защита состоится «27» апреля 2017 г. в 16:30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.101.10, созданного на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 231.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Кубанского государственного университета по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, <http://www.kubsu.ru>

Автореферат разослан «16» марта 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



С.А. Шкирская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) в настоящее время находят широкое применение в различных областях техники. Их удельная энергия и срок службы превосходят аналогичные характеристики аккумуляторов других электрохимических систем. Реализованная удельная энергия ЛИА с положительными электродами на основе материалов литированного оксида кобальта LiCoO_2 и разнообразных смешанных литированных оксидов $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$, относящихся к структурному типу $\alpha\text{-NaFeO}_2$, составляет 160 Вт·ч/кг. Поиск составов материалов положительного электрода идет по пути создания материалов с высокой удельной энергией и с длительной эксплуатацией.

Основным направлением мировых исследований по созданию материала положительного электрода с высокой удельной энергией является создание материалов с общей формулой $y\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-y)\text{LiMO}_2$ или $y\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-y)\text{LiM}_2\text{O}_4$, имеющих разные химические, структурные и фазовые составы. Данные типы материалов обладают высокой разрядной емкостью ~280 мА ч/г при потенциале заряда относительно лития 4,8 В и потенциале разряда 2,2 В^{1,2}.

Степень разработанности темы исследования. Основные проблемы $y\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-y)\text{LiMO}_2$ и $y\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-y)\text{LiM}_2\text{O}_4$ – низкая циклируемость, высокие значения внутреннего сопротивления и малые значения коэффициентов диффузии – по-прежнему не решены, из-за этого материалы данного типа до настоящего момента не коммерциализованы. Изучение транспортных процессов в материалах $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ является актуальной задачей совершенствования их характеристик.

Материалы положительного электрода с хорошо образованной слоистой структурой обладают меньшей скоростью деградации^{3,4,5} по сравнению с материалами $y\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-y)\text{LiMO}_2$ и $y\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-y)\text{LiM}_2\text{O}_4$, однако эта зависимость исследована на малом (менее 150) числе циклов. Так, электрохимические характеристики (удельная ёмкость, разрядная характеристика) положительных электродов LiMO_2 ($M - \text{Mn, Fe, Co, Ni}$), типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (пространственная группа $R\bar{3}m$) в значительной степени зависят от степени идеальности кристаллической решётки, то есть от структуры, о которой можно судить по параметрам, определенным рентгенофазовым анализом^{2,6}. Влияние структурных параметров положительного электрода

¹ Thackeray M.M., et al // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. P. 3112-3125.

² Johnson C., et al // Electrochem. Commun. 2007. V. 9. P. 787-795.

³ Hu C.-Y., et al // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2011. V.21. P. 114-120.

⁴ Fey T.-K., et al // J. Power Sources. 2005. V. 146. P. 245-249.

⁵ Sulaiman M.A., et al // Solid State Science and Technology. 2010. N 1. V. 18. P. 424-436.

⁶ Реззов С.А., и др. // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах; Материалы X Междунар. конф. Саратов. 2008. С. 168-170.

литий-ионного аккумулятора на длительность циклического ресурса изучено в меньшей степени. Расширяющаяся сфера применения литий-ионных аккумуляторов, например, в космических аппаратах и авиационной технике, где необходимы высокие удельные характеристики и длительный ресурс, требует более углубленного изучения влияния структурных параметров материалов положительного электрода на деградацию характеристик аккумулятора при его циклировании.

Цель работы

Установление закономерностей транспортных процессов в перспективных высоковольтных материалах $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$. Определение взаимосвязи структурных параметров и электрохимических характеристик материалов типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$ положительного электрода. Диагностика ресурсных характеристик материалов LiCoO_2 и $\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$ с целью улучшения энергоемкостных и ресурсных характеристик аккумуляторов

Задачи исследования:

На основе комплекса методов электрохимического исследования определить важнейшие энергетические параметры и параметры диффузионного переноса ионов лития, сопряженного с фазовым превращением материалов $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$.

Выявить зависимость электрохимических характеристик от структурных параметров материалов для слоистых оксидов типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$.

Исследовать влияние внутреннего сопротивления аккумулятора на его циклический ресурс.

Разработать методику неразрушающего контроля составляющих внутреннего сопротивления материалов положительного электрода в процессе циклирования.

Научная новизна работы

Установлена зависимость коэффициента диффузии лития в высоковольтных материалах $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ от содержания лития в материале методами гальваностатического прерывистого титрования и спектроскопии электрохимического импеданса.

Обнаружен перенос марганца из материала $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ положительного электрода к поверхности отрицательного электрода.

Установлена зависимость величины сопротивления переноса заряда от отношения мольных долей кобальта и лития для слоистых оксидов типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$.

Доказана количественная взаимосвязь структурных характеристик материалов положительного электрода с их поляризационным сопротивлением: чем выше гексагональная упорядоченность и чем ближе степень катионного смещения к оптимальному значению, тем меньше поляризационное сопротивление.

Обнаружено, что чем меньше исходное поляризационное сопротивление аккумулятора, тем больше его циклический ресурс.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы

Установлены изменения фазового состава в тройной системе сложных оксидов $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,16}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$, с помощью зависимости сопротивления переноса заряда от количества циклов.

Подтверждена перспективность применения в качестве материалов положительного электрода $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,16}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$, имеющих высокую удельную емкость.

Показана количественная взаимосвязь структурных характеристик материалов положительного электрода с их поляризационным сопротивлением: чем выше гексагональная упорядоченность и чем ближе степень катионного смещения к оптимальному значению, тем меньше поляризационное сопротивление.

Анализ составляющих сопротивления материалов позволяет оптимизировать требования по структурным параметрам материалов положительного электрода и значительно продвинуться в части создания литий-ионных аккумуляторов с удельной энергией $\sim 250 \text{ Вт}\cdot\text{ч/кг}$.

Использование зависимости циклического ресурса аккумулятора от исходного поляризационного сопротивления позволяет на начальной стадии испытаний выявить аккумуляторы с потенциально низким ресурсом, а поляризационное сопротивление использовать как параметр диагностики ресурсоспособности аккумулятора.

Разработана методика неразрушающего контроля составляющих внутреннего сопротивления материалов положительного электрода во время гальваностатического циклирования в течение более чем 1500 циклов и проведена ее апробация на аккумуляторах ПАО «Сатурн».

Результаты исследований рекомендованы к использованию в процессе выполнения научно-исследовательской работы по синтезу материалов положительного электрода в ИХТТ УрО РАН г. Екатеринбург.

Результаты исследований используются при чтении лекций и выполнении лабораторных работ по дисциплине «Современные методы исследования в электрохимии», направление подготовки 04.04.01 «Электрохимия».

Методология и методы исследования, использованные в диссертационной работе

Методологической основой диссертационного исследования послужили работы отечественных и зарубежных ученых в области материалов положительных электродов, а также данные научно-технической литературы по проблеме взаимосвязи структурных параметров и электрохимических характеристик материалов. Опираясь на известные исследования, поставлена цель данной диссертационной работы и проведен анализ ее результатов.

Исследования электрохимических характеристик материалов положительного электрода проводилось методами гальваностатического

циклирования, хронопотенциометрии, гальваностатического прерывистого титрования, спектроскопии электрохимического импеданса.

Структура и морфология материалов изучалась комплексом физических методов исследования – рентгеноструктурного анализа, сканирующей микроскопии, методом БЭТ десорбции азота, седиментационного анализа.

Объекты исследования:

В качестве объектов исследования использовались материалы положительного электрода ЛИА: высоковольтные $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ и различные варианты смешанных оксидов Li, Ni, Co, Mn и Al со структурой $\alpha\text{-NaFeO}_2$.

Основные положения, представляемые к защите:

1. Закономерности транспортных процессов в материалах $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$, их удельные характеристики.
2. Взаимосвязь между электрохимическими характеристиками и структурными параметрами материалов положительного электрода.
3. Зависимость циклического ресурса аккумулятора от его внутреннего сопротивления.

Личный вклад соискателя

Все электрохимические эксперименты по импульсной хронопотенциометрии, гальваностатическому прерывистому титрованию и спектроскопии электрохимического импеданса, их обработка и анализ результатов выполнены самим автором. Автор работы проводил также анализ всех результатов гальваностатического циклирования. Физико-химические анализы выполнялись в сотрудничестве с соответствующими специалистами.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы были представлены на XII Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (Краснодар, 2012), на российской конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Санкт-Петербург, 2013), XIII Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (Алматы, 2014), III Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств» (Санкт-Петербург, 2014), VII Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Плес, 2015), «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Санкт-Петербург, 2015), XIV Международной конференции «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (Суздаль, 2016), на внутренних конференциях ПАО «Сатурн» (2014).

Публикации

По материалам диссертации опубликованы 13 работ, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 10 публикаций в сборниках материалов конференций.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка обозначений и сокращений, списка цитируемой литературы, приложения. Материал диссертации изложен на 162 страницах машинописного текста, включая 74 рисунка, 31 таблицу, список литературных источников (215 наименований), 3 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность исследования, сформулированы цель и задачи работы.

В **первой главе** рассмотрены структура поверхностной пленки материалов положительного электрода, способы получения и структура материалов, их электрохимические свойства. Первой группой являлись материалы общей формулы $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$), имеющие выраженную слоистую структуру с гексагональной решеткой типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (пространственная группа $R3m$). Во второй группе материалов рассматривались замещённые литий-марганцевые шпинели, в третьей – высоковольтные слоистые материалы $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiMO}_2$ и $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiM}_2\text{O}_4$. В качестве основных методов исследования в литературном обзоре рассмотрены хронопотенциометрия и спектроскопия электрохимического импеданса. В последнем разделе литературного обзора сформулированы выводы, обоснованы цели и задачи исследования.

Во **второй главе** описаны электродные материалы положительного электрода ЛИА, которые были синтезированы Журавлевым В.Д. в ИХТТ УрО РАН (таблица 1) или приобретены у фирм-изготовителей (таблица 2).

Таблица 1 – Материалы, изготовленные в ИХТТ УрО РАН

Материал	Тип материала / условное обозначение	Примечание
$\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$	$x\text{LMO}-(1-x)\text{NMC}$	Синтез методом сжигания
$\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$		
$\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$	NMC I	Способ синтеза I
$\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$	NMC II	Способ синтеза II
$\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$	NMC III	Способ синтеза III
$\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6 + 2 \text{ \% масс. Al}_2\text{O}_3$	NMC + Al_2O_3 A	Способ нанесения A на образец NMC III
$\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6 + 2 \text{ \% масс. Al}_2\text{O}_3$	NMC + Al_2O_3 B	Способ нанесения B на образец NMC III
$\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6 + (1-2) \text{ \% масс. F}$	NMC + F	Нанесение на образец NMC III
$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	NCA I	Способ синтеза I
$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	NCA II	Способ синтеза II

Таблица 2 – Материалы, приобретенные у фирм-изготовителей

Материал	Изготовитель
LiCoO_2	Россия
LiCoO_2	Китай
LiCoO_2	США
$\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$	ИХТТ УрО РАН, Россия

Испытания материалов, синтезированных в ИХТТ УрО РАН, проводились в составе ячеек в ламинированном корпусе (рисунок 1), а материалов, приобретенных у фирм-изготовителей, – в составе готовых аккумуляторов производства ПАО «Сатурн».

В качестве электрохимических методов исследования использовались гальваностатическое циклирование, импульсная хронопотенциометрия, гальваностатическое прерывистое титрование и спектроскопия электрохимического импеданса.

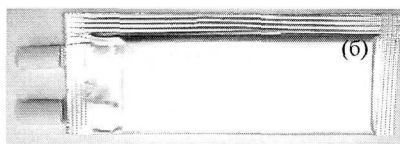
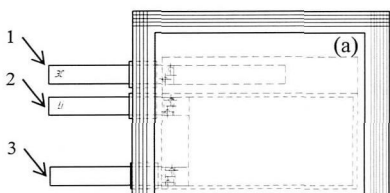


Рисунок 1 – Схема (а) и внешний вид (б) ячейки ламинатного типа для электрохимических испытаний. 1 – токовывод электрода сравнения, 2 – токовывод литиевого противоиэлектрода, 3 – токовывод исследуемого электрода

В третьей главе приведены результаты исследования высоковольтных материалов. Рентгеноструктурный анализ⁷ (РСТА) позволил уточнить относительное содержание фаз (таблица 3), входящих в состав материалов. В материале $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ доминирует слоистая фаза со структурой NaFeO_2 , её доля в 1,9 раза выше теоретического значения.

Таблица 3 – Фазовый состав материалов положительного электрода

Материал	фаза NaFeO_2 , масс.%		фаза Li_2MnO_3 , масс.%		фаза LiMn_2O_4 , масс.%
	РСТА	Расч.	РСТА	Расч.	
$\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,53}]\text{O}_2$	87,7	45,2	12,3	54,8	–
$\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}]\text{O}_2$	20,5	35,3	71,2	64,7	8,3

⁷ Рентгеноструктурный анализ проведен в ИХТТ УрО РАН Журавлевым В.Д.

В материале $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ преобладает фаза на основе Li_2MnO_3 . Кроме того, в этом материале найдено ~8 масс. % фазы со структурой шпинели. Эти данные расходятся с расчетным содержанием фаз в составе исследованных материалов (таблица 3).

Исследование материала $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ при циклировании свидетельствует о высоком значении начальной зарядной (312,6 мА·ч/г) и разрядной емкости (256 мА·ч/г), при этом значение кулоновской эффективности составило 81,9 % (рисунок 2а).

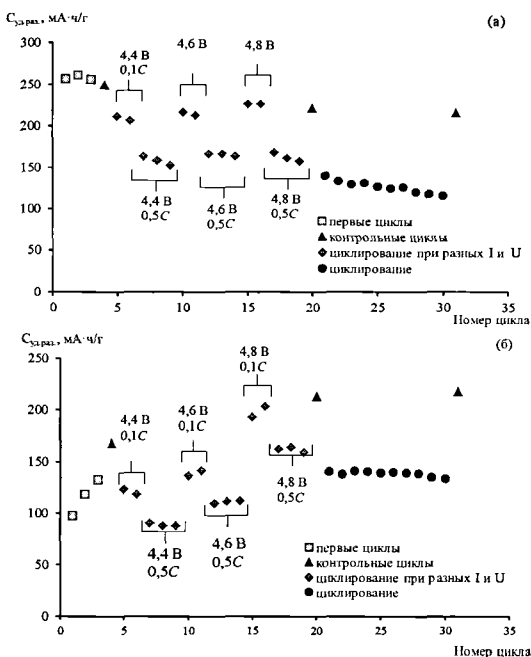


Рисунок 2 – Результаты гальваностатического циклирования $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ (а) и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ (б): первых 3-х циклов при $I_{\text{заряд}} = I_{\text{разряд}} = 0,05\text{C}$ и $U_{\text{ЕОС}} = 4,8\text{ В}$, контрольных циклов при $I_{\text{заряд}} = I_{\text{разряд}} = 0,1\text{C}$ и $U_{\text{ЕОС}} = 4,8\text{ В}$, циклирования при разных напряжениях и токах при $I_{\text{заряд}} = 0,1\text{C}$, циклирование при $I_{\text{заряд}} = I_{\text{разряд}} = 0,5\text{C}$ и $U_{\text{ЕОС}} = 4,6\text{ В}$

Материал $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ имеет высокие начальные значения удельной емкости, довольно хорошую емкость на всех циклах при заряде до напряжений 4,4 В, 4,6 В, 4,8 В и разряде токами 0,1С и 0,5С. При этом материал имеет заниженные значения емкости и среднюю устойчивость при циклировании при токах 0,5С. Исследование материала $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ при циклировании свидетельствует о значении начальной зарядной емкости (101,9 мА·ч/г) и разрядной емкости (97,2 мА·ч/г), при этом значение кулоновской эффективности составило 95,4 % (рисунок 2б). Удельная

разрядная емкость на контрольных циклах (4, 20, 31) увеличивается с 168,3 мА·ч/г до 217,8 мА·ч/г, что практически равно значениям удельной емкости в конце циклирования материала $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$. При токах разряда 0,1С с повышением напряжения до 4,8 В значения удельной емкости также увеличиваются от 123,4 мА·ч/г до 203,7 мА·ч/г. При циклировании в режимах $I_{\text{заряд}} = I_{\text{разряд}} = 0,5\text{С}$ и $U_{\text{ЕОС}} = 4,6\text{ В}$ емкость снижается на 4,9% за 10 циклов и составляет около 140 мА·ч/г. При токах разряда 0,5С материал демонстрирует высокую емкость и её стабильность (рисунок 2б) относительно материала $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$.

Увеличение емкости материала $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ во время циклирования может быть связано с изменениями в фазовом составе материала. Это предположение согласуется с сопротивлением, рассчитанным с использованием эквивалентной схемы электрохимического импеданса, измеренного во время циклирования. В нашей работе для аппроксимации спектров электрохимического импеданса использовалась эквивалентная схема, содержащая омическое сопротивление $R_{\text{ом}}$, сопротивления поверхностных пленок R_{sf1} , R_{sf2} , параллельно которым включены емкости плёнок C_{sf1} , C_{sf2} , и цепочку Рэндлса – Эршлера, содержащую сопротивление переноса заряда через границу R_{ct} , емкость двойного электрического слоя C_{dl} и импеданс Варбурга W (рисунок 3а).

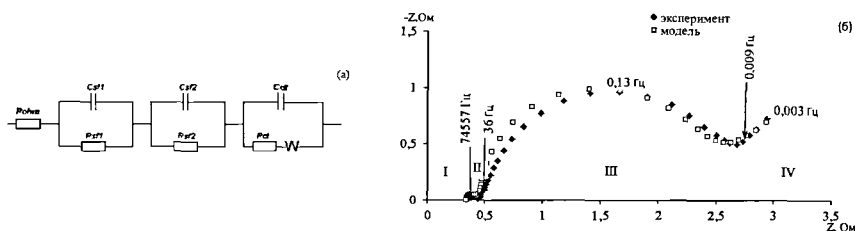


Рисунок 3 – Эквивалентная схема (а), измеренный частотный спектр электрохимического импеданса $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ при $U = 3,857\text{ В}$ при температуре 25°C и его аппроксимация с использованием эквивалентной схемы (б)

Эта эквивалентная схема и его интерпретация аналогична эквивалентной схеме М. D. Levi и D. Aurbach⁸, однако, существует некоторое отличие. По сравнению с работой М. D. Levi и D. Aurbach⁸ частотный спектр поверхностной плёнки в высокочастотной области моделируется двумя R_{sf2} C_{sf1} и R_{sf1} C_{sf2} цепочками. Суммарные сопротивления плёнок $R_{\text{sf}} = R_{\text{sf1}} + R_{\text{sf2}}$ были использованы в дальнейших расчетах. Такой эквивалентной схеме в частотном спектре импеданса соответствуют две полуокружности в области высоких и средних частот и наклонная линия в области низких частот (рисунок 3б).

Омическое сопротивление электролита во время циклирования (рисунок 4а) возрастает незначительно, значения сопротивления

⁸ Levi M.D., et al // J. Electrochem. Soc. 1999. V. 146. P. 1279-1289.

поверхностной пленки вносят небольшой вклад в суммарное сопротивление (рисунок 4б), тогда как сопротивление переноса заряда материала $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ возрастает более чем на порядок (рисунок 4в). Сопротивление электролита резко возрастет в первые три цикла, это может быть вызвано расходом электролита на формирование поверхностной пленки, скорость роста которой во время циклирования снижается. Сопротивление переноса заряда материала $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ увеличивается в два раза после третьего цикла и далее остается практически постоянным (рисунок 4в). Такая зависимость сопротивления переноса заряда материала $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ может быть связана с изменением фазового состава в материале в начале циклирования. После третьего цикла происходит установление новых фазовых составов, которые не приводят к дальнейшим изменениям сопротивления переноса заряда.

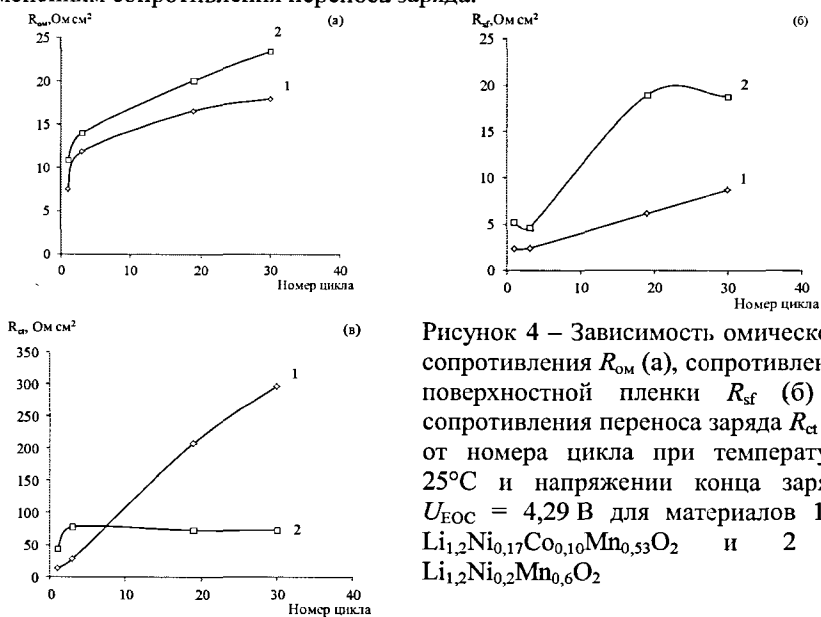


Рисунок 4 – Зависимость омического сопротивления $R_{\text{ом}}$ (а), сопротивления поверхностной пленки R_{sf} (б) и сопротивления переноса заряда R_{ct} (в) от номера цикла при температуре 25°C и напряжении конца заряда $U_{\text{ЕОС}} = 4,29 \text{ В}$ для материалов 1 – $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и 2 – $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$

Частотные спектры электрохимического импеданса $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$, измеренные в процессе заряда после завершения гальваностатического циклирования, имели вид идентичный, представленному на рисунке 3б.

Омическое сопротивление слабо зависит от потенциала как при заряде, так и при разряде и меняется в диапазоне $14 - 17 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ для $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $20 - 24 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ для $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ (рисунок 5а, г).

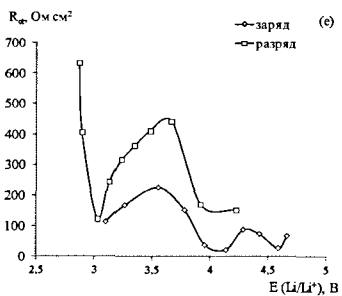
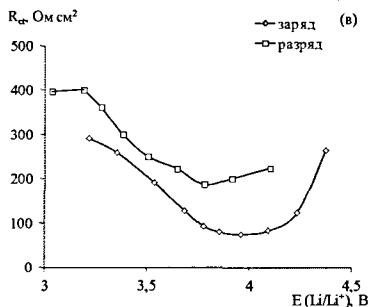
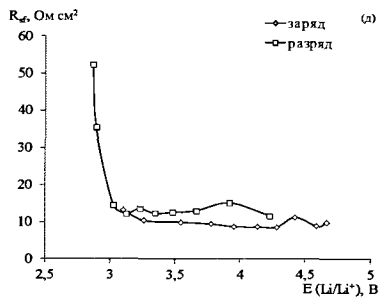
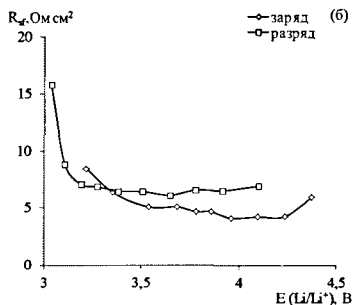
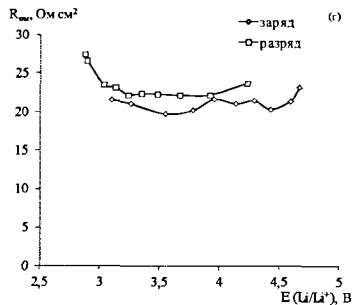
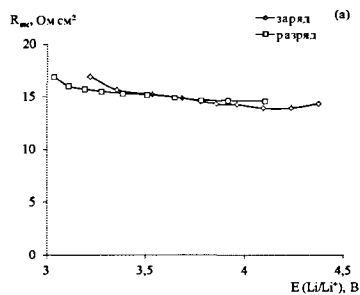


Рисунок 5 – Зависимость омического сопротивления $R_{ом}$ сопротивления поверхностной пленки $R_{сф}$ и сопротивления переноса заряда $R_{чт}$ от потенциала при температуре 25°C для материала $Li_{1.2}Ni_{0.17}Co_{0.10}Mn_{0.53}O_2$ (а – в) и материала $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ (г – е) после циклирования

Сопротивление поверхностной пленки $Li_{1.2}Ni_{0.17}Co_{0.10}Mn_{0.53}O_2$ при низких потенциалах (около 3.2 В) имеет высокое значение 16 Ом·см², но при повышении потенциала снижается до значения 6–7 Ом·см² и практически остается постоянным (рисунок 5б). Для материала $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ сопротивление поверхностной пленки больше, чем для $Li_{1.2}Ni_{0.17}Co_{0.10}Mn_{0.53}O_2$, и ведет себя аналогично при изменении потенциала (рисунок 5д). Отсутствие зависимости сопротивления поверхностной пленки (пленок) от потенциала после завершения формирования пленки, а также хорошее описание низкочастотной части спектра цепочкой Рэндлса –

Эршлера (рисунок 3б), подтверждает правильность выбранной эквивалентной схемы.

Сопротивления переноса заряда для обоих типов материалов имеют на порядок более высокие значения, чем омическое сопротивление и сопротивление пленок (рисунок 5 в, е). Материал $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$, в котором содержание фазы слоистого типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$ составит 83–88%, имеет типичную для монофазных материалов $\alpha\text{-NaFeO}_2$ зависимость сопротивления переноса заряда от потенциала. Для таких материалов характерно резкое увеличение проводящих свойств при повышении потенциала от 3 В до 3,6 В. Такое поведение можно объяснить тем, что при увеличении потенциала возникает большее количество вакантных мест для иона лития. При потенциалах от 3,6 В до 4,5 В сопротивление R_{ct} увеличивается за счет изменений в составе фаз на поверхности материала.

Для материала $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ при заряде и разряде зависимость сопротивления переноса заряда от потенциала имеет более сложный вид (рисунок 5е). Это можно объяснить электрохимической активностью разных фаз материала $\alpha\text{-NaFeO}_2$, Li_2MnO_3 и LiMn_2O_4 в различных областях потенциалов.

В работе рассчитаны коэффициенты диффузии по результатам исследования методом электрохимического импеданса (ЭХИ):

$$D = \left(\frac{V_m}{\sqrt{2FSW}} \frac{dE}{dx} \right)^2. \quad (1)$$

Рассчитанные значения коэффициента диффузии внедренного лития в объеме интеркаляционного слоя определяются величиной производной dE/dx в исследуемой точке на оси состава. Значения коэффициентов диффузии иона лития в материалах $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ (рисунок 6) близки к значениям, известным в литературе для таких же типов материалов^{9,10,11}. Для материала $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ (рисунок 6а) значения находятся в диапазоне $10^{-14} - 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$ и имеют максимум в области потенциалов 3,9 – 4,1 В при заряде и разряде. Для материала $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ (рисунок 6б) значения коэффициента диффузии находятся в пределах $10^{-15} - 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$.

Коэффициенты диффузии иона лития в материалах были определены также по уравнению (2) метода гальваностатического прерывистого титрования:

$$D = \frac{4}{\pi} \left(\frac{V_m}{SFz_i} \right)^2 \left[I_0 \left(\frac{dE_{\delta}}{d\delta} \right) / \left(\frac{dE_f}{d\sqrt{t}} \right) \right]^2. \quad (2)$$

⁹ Bai Y., et al // Electrochim. Acta. 2013. V. 109. P. 355 - 364.

¹⁰ Zheng J., // Electrochem. Soc. 2013. V. 160 (11). P. A2212 - A2219.

¹¹ Kurilenko K.A., et al // Electrochim. Acta. 2015. V. 152. P. 255 - 264

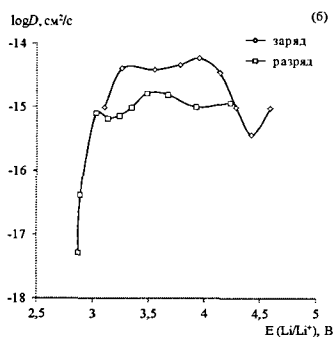
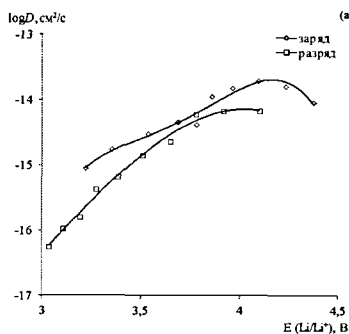


Рисунок 6 – Зависимость коэффициента диффузии иона лития от потенциала электрода для материала $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_2$ (а) и $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ (б), определенная методом ЭХИ

При сопоставлении коэффициентов диффузии иона лития, определенных двумя независимыми методами, можно сделать вывод о сходе полученных результатов, но при этом вид зависимостей несколько различается.

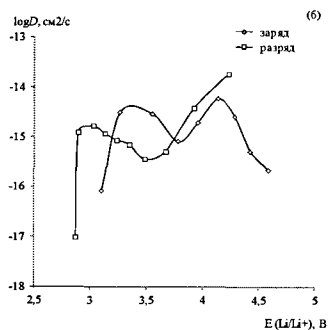
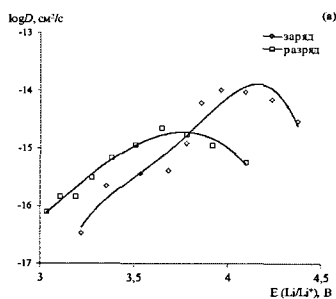


Рисунок 7 – Зависимость коэффициента диффузии иона лития от потенциала электрода для материала $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_2$ (а) и $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ (б), определенная методом гальваностатического прерывистого титрования

После окончания электрохимических испытаний был проведен анализ состояния материалов и составляющих конструкции ячеек. На стороне сепаратора, обращенного к литиевому противоэлектроду, был обнаружен Mn, это в совокупности с результатами электрохимических испытаний позволило сделать предположение о механизме деградации материалов $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$, которая происходит за счет потери марганца из структуры. Наличие фазы марганцевой шпинели в материале $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ (таблица 3) объясняет миграцию марганца к поверхности отрицательного электрода. Однако, такой фазы нет у $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_2$ (таблица 3) и миграцию марганца в этом случае можно объяснить

образованием MnO_2 в процессе первого заряда и дальнейшей работе редокс пары $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$.

В четвертой главе приведены результаты изучения влияния структурных параметров материалов типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$ на электрохимические характеристики положительного электрода ЛИА. Результаты проведенных испытаний всех материалов показаны на рисунке 8, из которых видно, что наилучшим материалом при циклировании является материал NMC I. Для материала $x\text{LMO}-(1-x)\text{NMC}$ начальная удельная емкость является максимальной среди всех исследуемых материалов при токах разряда $C/10$, однако при увеличении тока до $C/2$ удельная емкость значительно снижается.

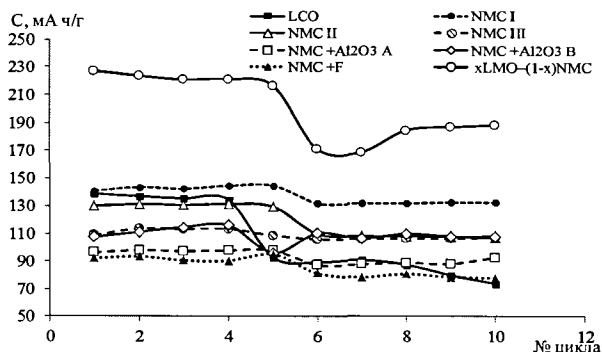


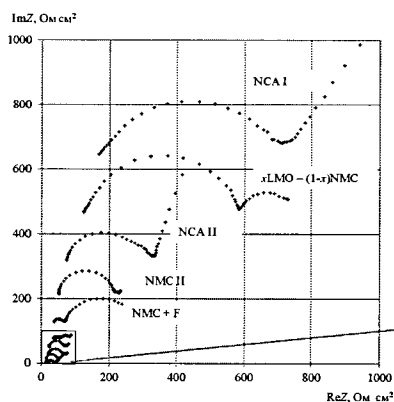
Рисунок 8 – Начальное гальваностатическое циклирование положительных электродов

Частотные спектры импеданса материалов (рисунок 9а, б) были аппроксимированы с помощью эквивалентных схем, которые включали в себя: для материалов 1–7 (таблица 4) две последовательные RC цепочки (рисунок 9в), для материалов 8–10 одну RC цепочку (рисунок 9г) в области высоких частот, одну RC цепочку в области средних частот и элемент полубесконечной диффузии на низких частотах.

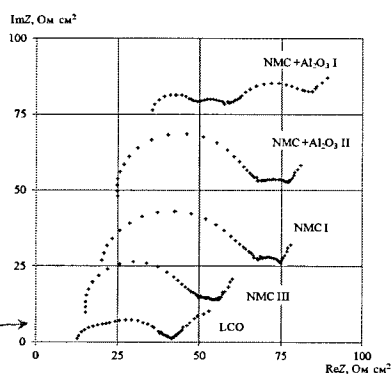
Материалы NMC I и NMC II, имеющие близкие структурные характеристики, различаются по результатам циклирования и измерения сопротивлений (таблица 4). Причем эти различия проявляются в суммарном сопротивлении поверхностных пленок: для материала 2 оно составляет $12 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, а для материала 3 – $162 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ (таблица 4). Вероятно, это связано с тем, что при синтезе материала NMC II вместо лимонной кислоты в смеси топлива использовался карбонат марганца. В результате этого на поверхности материала образовались соединения марганца, блокирующие его поверхность, но при этом, не изменяющие его структурные параметры.

Таблица 4 – Результаты обработки спектров импеданса исследуемых материалов

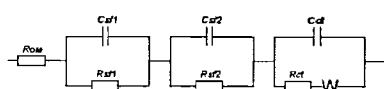
№ образца	Материал	$R_{om}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$R_{sf1}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$R_{sf2}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	$R_{ct}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$
1	LCO	14,4	4,3	7,1	12,6
2	NMC I	11,3	23,8	6,4	9,2
3	NMC II	9,8	117	45,5	12,1
4	NMC III	9,7	27,3	6,7	3,8
5	NMC + Al ₂ O ₃ I	14,5	13,8	9,2	17,0
6	NMC + Al ₂ O ₃ II	10,7	28,9	5,7	6,4
7	NMC + F	18,1	26,4	12,1	126
8	NCA I	65,0	443		0,2
9	NCA II	38,8	205		38,7
10	xLMO-(1-x)NMC	29,7	405		118



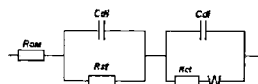
(a)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 9 – Спектры импеданса (а, б) исследуемых материалов и эквивалентные схемы (в, г), применяемые для аппроксимации спектров. Спектры смещены вдоль оси у друг относительно друга для наглядности и расположены в порядке увеличения сопротивления

Сопротивление материалов с покрытиями оксидом алюминия NMC + Al₂O₃ I и фтора NMC + F выше, чем у исходного материала NMC III

(таблица 4). Увеличение наблюдается как в сопротивлениях пленок, так и в сопротивлении переноса заряда. Это может быть вызвано образованием пленки на поверхности частиц материала с покрытием оксидом алюминия, которые в процессе изготовления положительного электрода обрабатывались водным раствором.

Анализ данных позволил выявить, что сопротивление переноса заряда слоистых материалов зависит от отношения мольных долей кобальта и лития в формуле соединения (рисунок 10). Таким образом, материал $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,175}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,525}\text{O}_2$ с наименьшим значением этого отношения обладает наибольшим сопротивлением переноса заряда, что негативно сказывается на циклировании этого материала.

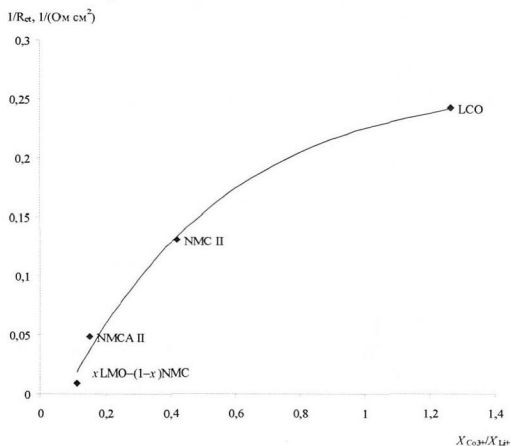


Рисунок 10 – Зависимость обратной величины сопротивления переноса заряда от отношения мольных долей кобальта и лития

В пятой главе приведены результаты изучения зависимости электрохимических характеристик литий-ионного аккумулятора в исходном состоянии и после деградации от структурных параметров положительного электрода. Для исследования электрохимическими методами были использованы призматические литий-ионные аккумуляторы, разработанные и изготовленные в ПАО «Сатурн». В электрохимических группах аккумуляторов в качестве материала отрицательного электрода применялся графит, а материалом положительного электрода служил LiCoO_2 российского производства различной толщины активной массы и $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ производства ИХТТ УрО РАН. Эти аккумуляторы также отличались типом конструктивного исполнения. В качестве электролита использовался 1 М LiPF_6 в смеси растворителей ЭК:ДМК. Достигнутый циклический ресурс аккумуляторов превышает примерно в 2 раза требуемый эквивалентный с глубиной разряда 70% (рисунок 11).

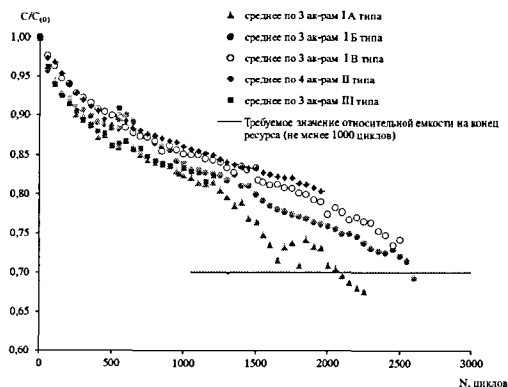


Рисунок 11 – Изменения энергоёмкости аккумуляторов от количества циклов

В качестве электрохимических методов диагностики ресурсных аккумуляторов ЛИА применялись методы импульсной хронопотенциометрии и электрохимического импеданса. Для оперативного прогнозирования работоспособности аккумулятора при проведении ресурсных испытаний в качестве интегрального параметра использовалось внутреннее сопротивление ЛИА. Так как исследованные в работе аккумуляторы имеют разное поляризационное сопротивление и разную ресурсоспособность, была исследована взаимосвязь между этими характеристиками аккумуляторов и структурными параметрами разных образцов кобальтата лития.

Таблица 5 – Данные рентгенофазового анализа образцов кобальта лития

Тип аккумулятора	2	3	1	2	4	1
	Исходный	Исходный	Исходный	Ресурсный	Ресурсный	Ресурсный
N , циклов	0	0	0	940	910	214
$I_{(003)}/I_{(104)}$	1,2	2,2	5,3	1,2	1,7	5,3
R -фактор	0,76	0,64	1,38	0,76	0,71	1,38

Макроструктурные характеристики – размер частиц кобальтата лития и удельная поверхность частиц не влияют на поляризационное сопротивление и ресурс аккумулятора. Для того, чтобы установить влияют ли структурные параметры на характеристики аккумуляторов был проведен рентгенофазовый анализ исходных образцов материалов. По данным рентгенофазового анализа кобальтата лития 1 и его несоответствие эталону LiCoO_2 . При этом образцы кобальтата лития 2, 3 и 4 наиболее соответствуют эталону LiCoO_2 .

Анализ зависимостей между результатами рентгенофазового анализа и поляризационным сопротивлением и ресурсоспособностью аккумуляторов показывает, что аккумуляторы, изготовленные с применением кобальтата лития с близкими к оптимальному значению $I_{(003)}/I_{(104)}$ равному 1,2 и минимальному значению *R-фактора* имеют меньшее поляризационное сопротивление и больший циклический ресурс.

Закключение

1. Начальные разрядные удельные характеристики материала $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ на уровне 230 – 250 мА·ч/г, определяются доминированием гибридной тригональной кристаллической структуры с кубической плотной упаковкой слоев d-катионов и части лития. Увеличение емкости материала $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ до 220 мА·ч/г в процессе циклирования, является следствием изменения фазового состава в тройной системе сложных оксидов.
2. Установлено, что сопротивление переноса заряда через границу поверхностная пленка / поверхность частицы в материалах $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ на порядок выше сопротивления в слоистых монофазных материалах типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Такие высокие значения сопротивления приводят к ухудшению удельных характеристик при высоких плотностях тока. Показано, что после циклирования доминирование одной из фаз материала $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ не происходит, а на перенос заряда через границу поверхностная пленка / поверхность частицы материала в различных областях потенциалов влияет тройная система сложных оксидов. Рассчитанные величины коэффициентов диффузии иона лития, по экспериментальным данным, для исследуемых материалов находятся в диапазоне $10^{-14} - 10^{-18} \text{ см}^2/\text{с}$, что сопоставимо со значениями для хорошо изученных и коммерчески успешно применяемых материалов.
3. Обнаружен перенос марганца из материала $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ положительного электрода к поверхности отрицательного электрода.
4. Установлена зависимость величины сопротивления переноса заряда от отношения мольных долей кобальта и лития для слоистых оксидов типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$, таких как LiCoO_2 , $\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_6$ и $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,175}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,525}\text{O}_2$, и показано, что чем меньше это отношение, тем больше сопротивление переноса заряда.
5. Доказана количественная взаимосвязь структурных характеристик материалов положительного электрода с их поляризационным сопротивлением: чем выше гексагональная упорядоченность и чем ближе степень катионного смещения к оптимальному значению, тем меньше поляризационное сопротивление.
6. Разработана методика неразрушающего контроля составляющих внутреннего сопротивления материалов положительного электрода во время гальваностатического циклирования в течение более чем 1500 циклов и проведена ее апробация на аккумуляторах ПАО «Сатурн».

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

1. Lanina, E.V. Electrochemical performances of composite cathode materials $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_2$ and $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ / E.V. Lanina, V.D. Zhuravlev, L.V. Ermakova, A.N. Petrov, A.V. Pachuev, N.V. Sheldeshov // *Electrochimica Acta.* – 2016 – V. 212C – P. 810-821.
2. Ланина, Е.В. Изучение влияния структурных параметров катодных материалов типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$ на электрохимические характеристики положительного электрода ЛИА / Е.В. Ланина, А.В. Пачуев, А.Н. Петров, Н.В. Шельдешов // *Электрохимическая энергетика.* – 2015 –Т. 15, № 1. – С. 29-38.
3. Галкин, В.В. Зависимость электрохимических характеристик литий-ионного аккумулятора в исходном состоянии и после деградации от структурных параметров положительного электрода / В.В. Галкин, Е.В. Ланина, Н.В. Шельдешов // *Электрохимическая энергетика.* – 2013 –Т. 13, № 2. – С. 103-112.

Тезисы докладов на конференциях:

4. Павленко, Е.А. Импеданс отрицательного электрода, как критерий оценки формировочных циклов / Е.А. Павленко, В.А. Попов, Е.В. Сахно (Ланина), В.Е. Хлопяников, С.И. Щеколдин // *Материалы VIII Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах».* 3-7 октября 2011г. – Саратов. – С. 336-338.
5. Петров, А.Н. Исследование характеристик анода литий-ионного аккумулятора различного состава / А.Н. Петров, Е.В. Сахно (Ланина), С.И. Щеколдин // *Материалы VIII Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах».* 3-7 октября 2011г. – Саратов. – С. 347-350.
6. Сахно (Ланина), Е.В. Исследование структурных параметров электродов литий-ионного аккумулятора методом гальваностатических включений и электрохимического импеданса / Е.В. Сахно (Ланина), Е.В. Холодов, Н.В. Шельдешов // *Материалы XII Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах».* 1-6 октября 2012г. – Краснодар. – С. 198.
7. Галкин, В.В. Зависимость внутреннего сопротивления литий-ионного аккумулятора от структурных параметров положительного электрода / В.В. Галкин, Е.В. Ланина, Н.В. Шельдешов // *Материалы российской конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики».* 11-14 ноября 2013г. – Санкт-Петербург. – С. 112-113.
8. Ланина, Е.В. Влияние микроструктурных характеристик положительного электрода на электрохимические характеристики ЭХГ и аккумулятора / Е.В. Ланина, А.Н. Петров, Н.В. Шельдешов // *Материалы XIII Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования*

энергии в литиевых электрохимических системах». 16-19 сентября 2014г. – Алматы. – С. 61-65.

9. Ланина, Е.В. Диагностика ресурсных характеристик аккумулятора электрохимическими методами / Е.В. Ланина, Н.В. Шельдешов // Материалы XIII Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». 16-19 сентября 2014г. – Алматы. – С. 193-195.

10. Каллут, Ю.В. Анализ циклического ресурса ЛИА и диагностика его ресурсных характеристик электрохимическими методами / Ю.В. Каллут, В.П. Кульга, Е.В. Ланина, А.В. Пачуев, В.А. Попов, Н.В. Шельдешов // Материалы III Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств». 17-19 ноября 2014г. – Санкт-Петербург. – С. 61-62.

11. Ланина, Е.В. Исследование высоковольтных катодных материалов отечественного производства для положительного электрода ЛИА / Е.В. Ланина, А.В. Пачуев, А.Н. Петров, Н.В. Шельдешов // Материалы VII Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». 21-25 сентября 2015г. – Плес. – С. 47.

12. Ланина, Е.В. Электрохимические исследования высоковольтных катодных материалов с общей формулой $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMeO}_2$ / Е.В. Ланина, В.Д. Журавлев, А.В. Пачуев, А.Н. Петров, Н.В. Шельдешов // Материалы VII Международной российской конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики». 16-18 ноября 2015г. – Санкт-Петербург. – С. 107.

13. Lanina, E.V. Kinetic parameters of composite cathode materials $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_2$ and $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ / E.V. Lanina, A.N. Petrov, N.V. Sheldeshov // Материалы XIV Международной конференции «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». 11-15 сентября 2016г. – Суздаль. – С. 67.

Автор выражает глубокую благодарность к.х.н. генеральному директору ПАО «Сатурн» С.Д. Лихоносову, к.т.н. главному конструктору ПАО «Сатурн» до 2013 г. В.В. Галкину за постоянное внимание к настоящей работе, а также В.А. Попову за полезные дискуссии при обсуждении результатов электрохимических испытаний, своим коллегам и соавторам за содействие в выполнении работы.

Ланина Елена Владимировна

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛОВ
 LiCoO_2 , $\text{Li}_3\text{CoMnNiO}_6$, $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,17}\text{Co}_{0,10}\text{Mn}_{0,53}\text{O}_2$ И $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$
ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.
Гарнитура Times New Roman. Уч.-изд.л. 1,3.
Тираж 100 экз. Заказ 2855.5

Тираж изготовлен с оригинал-макета заказчика
Издательско-полиграфический центр
Кубанского государственного университета
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149