

УДК 620.187

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТИОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ МИКРОТРЕЩИН В Ni-ОБОГАЩЕННЫХ СЛОИСТЫХ ОКСИДАХ

© 2023 г. И. А. Моисеев¹, А. А. Голубничий¹, А. П. Павлова¹, А. М. Абакумов¹, *

¹Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования
“Сколковский институт науки и технологий”, Москва, Россия

*E-mail: a.abakumov@skoltech.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

С помощью просвечивающей электронной микроскопии исследовано образование микротрещин в агломерированных частицах материалов положительного электрода (катода) на основе Ni-обогащенного слоистого оксида $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$. Продемонстрировано влияние добавки катионов магния на устойчивость структуры материала к накоплению структурных дефектов и образованию трещин при длительном гальваностатическом циклировании и предложен механизм релаксации напряжений.

DOI: 10.31857/S0367676523702472, EDN: PKJQCA

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день в мире наблюдается тенденция перехода от применения ископаемых источников топлива к возобновляемым источникам энергии для электротранспорта, что накладывает ряд требований к тяговым батареям на основе литий-ионных аккумуляторов и к электродным материалам, от которых зависит срок службы, энергоёмкость и безопасность изделий. Одним из наиболее перспективных классов материалов для положительного электрода (катода) являются Ni-обогащенные слоистые оксиды $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{0.5-0.5x}\text{Co}_{0.5-0.5x}\text{O}_2$ ($x \geq 0.6$) (NMC) [1] демонстрирующие высокие значения удельной энергоёмкости (до 850 Вт · ч/кг) по сравнению с материалом предыдущего поколения LiCoO_2 . Однако увеличение содержания никеля в катодном материале влечет за собой деградацию удельной электрохимической ёмкости материала при длительном циклировании. Было выявлено множество механизмов деградации, включая пассивацию границы раздела катод-электролит [2, 3], растворение переходных металлов в электролите при высоких значениях электродного потенциала [4, 5]. Однако к наиболее существенным механизмам можно отнести выделение кислорода из структуры материала на поверхности частиц [6] и структурное разупорядочение в виде смешивания катионов, приводящее к образованию шпинелеподобной фазы или структуры типа хлорида натрия в местах контакта с электро-

литом [7, 8]. В последнее время большое внимание уделяется механическому разрушению частиц катодного материала за счет образования трещин [9, 10]. Причиной образования трещин считается резкое анизотропное изменение параметров элементарной ячейки [11, 12] Ni-обогащенных NMC в процессе интеркаляции/деинтеркаляции лития, что приводит к деформации кристаллической решетки и накоплению напряжений [13]. Данные структурные деформации приводят к появлению наноразмерных трещин в первичных субмикронных частицах материала и микронных трещин в агломератах первичных частиц, что ускоряет деградацию из-за проникновения электролита вглубь частиц [14–20].

Несмотря на то, что образование трещин было показано для слоистых оксидов NMC после длительного гальваностатического циклирования (более 100 циклов), на сегодняшний день остается недостаточно изученным процесс зарождения и распространения трещин и их связь с протяженными структурными дефектами в катодном материале, а также влияние допирующих агентов на указанные изменения структуры. Для более полного понимания этих процессов в настоящей работе проведено электронно-микроскопическое исследование стабилизирующей роли добавок магния, препятствующих образованию трещин в так называемом “монокристаллическом” Ni-обогащенном слоистом оксиде $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ после длительного электрохимического циклирова-

ния и после нескольких циклов заряда/разряда в полужайке с литиевым анодом.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Объектом исследования был выбран Ni-обогащенный слоистый оксид с химической формулой $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (далее обозначенный как SC) и его магний-допированный аналог $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})_{1-x}\text{Mg}_x(\text{OH})_2$ (далее обозначенный как SCMg). Выбор катиона Mg^{2+} в качестве допирующего агента был обоснован близостью его ионного радиуса ($r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.72 \text{ \AA}$) к ионным радиусам катионов лития ($r_{\text{Li}^+} = 0.76 \text{ \AA}$) и никеля ($r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.69 \text{ \AA}$).

Прекурсор в виде смешанного гидроксида переходных металлов (ПМ) и магния $(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})_{1-x}\text{Mg}_x(\text{OH})_2$ ($x = 0, 0.05$) был синтезирован с помощью метода соосаждения. Водный раствор сульфатов ПМ и сульфата магния ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 , Alfa Aesar, 99%) взятых в стехиометрическом соотношении с общей концентрацией 2 моль/л медленно и непрерывно поступал в реактор смешения объемом 5 л с атмосферой аргона. Одновременно, раздельно друг от друга, в реактор поступали водный раствор осадителя NaOH (Alfa Aesar, 99%) с концентрацией 4 моль/л и 25% раствор $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar), который выступал в роли комплексообразователя. Во время синтеза температура в реакторе поддерживалась на уровне 50°C , а pH смеси поддерживался на уровне 11.0. После окончания соосаждения гидроксидов ПМ и магния полученная суспензия выдерживалась при температуре 50°C и постоянном перемешивании со скоростью 1000 об./мин в течение 12 ч. Полученную суспензию отделяли от маточного раствора на вакуумном фильтре и осадок высушивали под динамическим вакуумом при 110°C в течение 12 ч.

Для получения катодного материала прекурсор, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99%) и Li_2SO_4 (Alfa Aesar, 99.9%) в качестве флюса были смешаны в молярном соотношении 4 : 6 : 1. Полученная смесь отжигалась на воздухе при 900°C в течение 10 ч и затем охлаждалась со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 300°C и далее остывала вместе с печью. Полученный материал перетирался, промывался от флюса дистиллированной водой и высушивался в вакуумной печи при 80°C . После этого материал подвергался второму отжигу на воздухе при температуре 700°C в течение 6 ч.

Электрохимические испытания проводились в гальваностатическом режиме в окне потенциалов 4.3–2.7 В относительно Li/Li^+ с использованием в качестве электролита 1 М раствора LiPF_6 в смеси растворителей ЕС (этиленкарбонат), РС (пропи-

ленкарбонат) и DMC (диметилкарбонат), взятых в объемном соотношении 1 : 1 : 3. Испытания проводились в ячейке CR2032 (форм-фактор “таблетка” диаметром 20 мм и толщиной 3.2 мм) с анодом из металлического лития. Катоды для испытаний готовили методом ракельной намазки суспензии, состоящей из активного катодного материала, поливинилиденфторида (PVDF) и сажи, взятых в массовом соотношении 80 : 10 : 10 соответственно. Толщина электрода выбиралась из расчета токовой нагрузки $0.61 \text{ мА}/\text{см}^2$. Все операции по сборке ячеек проводились в перчаточном боксе с атмосферой аргона. Испытания проводились при скорости заряда/разряда 1 С (1 С = 180 мА/г) в количестве 2 и 300 циклов. Значения разрядной емкости первого цикла составили $180 \text{ мА} \cdot \text{ч}/\text{г}$ и $175 \text{ мА} \cdot \text{ч}/\text{г}$ для образцов SC и SCMg, соответственно.

Подготовка тонких срезов полученных материалов для темнопольной сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ), а также получение поперечных срезов электродов для визуализации микротрещин осуществлялись при помощи электронного двухлучевого микроскопа, оборудованного сфокусированным ионным пучком (СИП-СЭМ) с Xe-плазмой ThermoFisher Helios G4 Plasma FIB Uxe. Изготовление образцов производилось по стандартной методике получения ламелей в диапазоне энергий и тока ионного пучка 2–30 кэВ и 0.1–4 нА, соответственно.

Для количественной оценки образования трещин после 300 циклов заряда/разряда была проведена 3D-реконструкция объемных изображений электродов размером $20 \times 20 \times 15 \text{ мкм}$ с использованием технологии Slice&View. Для создания 3D-модели микротрещин первичный набор изображений был получен с помощью двухлучевого сканирующего электронного микроскопа FEI Helios G4 Plasma FIB. В ходе Slice&View эксперимента электрод послойно срезался сфокусированным ионным пучком с шагом в 20 нм. В промежутках между травлениями производилась автоматическая коррекция дрейфа, фокусировка и съемка изображений сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Полученный в процессе Slice&View эксперимента набор изображений в количестве 800–1000 шт. был обработан с помощью программного пакета Avizo в целях последующей реконструкции 3D-моделей микротрещин. Для этого области, отвечающие кристаллам, выделяли на каждом СЭМ изображении. Затем проводили процедуру сегментации, выделяя отдельно области, соответствующие материалу и трещинам, и, наконец, реконструировали объемные модели. Разметка и сегментация изображений вначале проводилась в автоматическом режиме исходя из контраста между отдельными элементами изображения. Далее разметка корректировалась в ручном режиме для более точно-

Таблица 1. Результаты уточнения параметров элементарной ячейки и анализа элементного состава образцов (ат. %)

Образец	a , Å	c	V , Å ³	Ni, %	Mn, %	Co, %	Mg, %
SC	2.86420(1)	14.2014(1)	100.8952(2)	60.1(4)	20.3(6)	19.6(5)	—
SCMg	2.87009(9)	14.2249(1)	101.4783(8)	56.8(8)	19.2(3)	19.3(3)	5.2(5)

го результата. Сегментация изображения и отнесение схожих по интенсивности пикселей к пространству трещин проводились путем анализа трехмерной геометрии отдельных кристаллов. С помощью программного пакета Avizo на основе полученных моделей была рассчитана площадь поверхности для кристаллов и трещин. Для сравнения образцов был выведен безразмерный коэффициент отношения площади кристаллов после циклирования к площади до циклирования. Площадь кристаллов до циклирования вычислялась путем вычитания площади трещин из площади кристаллов после циклирования. Конечная формула вычисления отношения площадей имеет вид:

$$\frac{S_{\text{после}}}{S_{\text{до}}} = \frac{S_{\text{кристаллов}}}{S_{\text{кристаллов}} - S_{\text{трещин}}}. \quad (1)$$

Изображения темнопольной сканирующей просвечивающей микроскопии (СПЭМ) и электронная дифракция (ЭД) с выбранной области были получены с помощью электронного микроскопа с корректором сферической абберации конденсорной системы ThermoFisher Titan Themis Z при ускоряющем напряжении 200 кВ, оборудованного детектором Super-X для анализа при помощи энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС).

РЕЗУЛЬТАТЫ

С помощью порошковой рентгеновской дифракции было показано, что полученные образцы являются однофазными и кристаллизуются в пространственной группе $R\bar{3}m$ в структурном типе α -NaFeO₂ (структура O3 на основе “кубической” плотнейшей шаровой упаковки (ПШУ) анионов кислорода ABCABC [21]). Уточнение параметров элементарной ячейки методом Ритвельда (табл. 1) показало, что с введением магния объем элементарной ячейки увеличивается за счет большего ионного радиуса магния ($r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.72$ Å) в сравнении с радиусами катионов переходных металлов ($r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.69$ Å, $r_{\text{Ni}^{3+}} = 0.6$ Å, $r_{\text{Mn}^{4+}} = 0.53$ Å, $r_{\text{Co}^{3+}} = 0.61$ Å), что является косвенным подтверждением успешного замещения катионами Mg²⁺ катионов 3d-переходных металлов. Катионный состав полученных образцов (табл. 1), а также го-

могенное пространственное распределение элементов были подтверждены методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС).

Длительное гальваностатическое циклирование катодов из полученных материалов показало, что после 300 циклов заряда/разряда параметр сохранения емкости для образца SC составил $88 \pm 1\%$, тогда как для SCMg — $95 \pm 1\%$, что свидетельствует о положительной роли магния с точки зрения уменьшения деградации электрохимических характеристик.

Морфология полученных образцов была изучена с помощью СЭМ. Образцы SC и SCMg кристаллизуются в виде призм и усеченных октаэдров с четко различимыми гранями {001}, {014}, {012} и размером кристаллов в интервале 1–4 мкм, что согласуется с литературными данными [21]. С использованием СИП-СЭМ были получены изображения поперечных сечений электродов (рис. 1). Сечения электродов (рис. 1а, 1б) для обоих материалов демонстрируют отсутствие микротрещин до циклирования. Поперечные сечения электродов обоих материалов после 300 циклов заряда/разряда демонстрируют присутствие микротрещин, а также сохранение исходной морфологии кристаллов (рис. 1в и 1г). Для оценки количества трещин с помощью методики Slice&View была проведена 3D реконструкция и визуализация микротрещин (рис. 1д и 1е) в объеме электродного материала, а также количественно рассчитан коэффициент отношения площади частиц материала после циклирования к площади до циклирования. Значение отношения площадей для недопированного образца SC составило 6.7, тогда как для магний-допированного образца SCMg это значение достигает 3.4. Таким образом количественно подтверждено, что после 300 циклов заряда/разряда в магний-допированном образце образуется в два раза меньше микротрещин, чем в исходном образце.

Для детального изучения структуры полученных материалов SC и SCMg после 300 циклов заряда/разряда на атомном масштабе были получены темнопольные изображения СПЭМ (рис. 2а и 2в) и картины электронной дифракции (ЭД) (рис. 2б и 2г). На темнопольных изображениях СПЭМ подрешетка ПМ видна как точки доминирующей яркости. На СПЭМ-изображении для образца SC

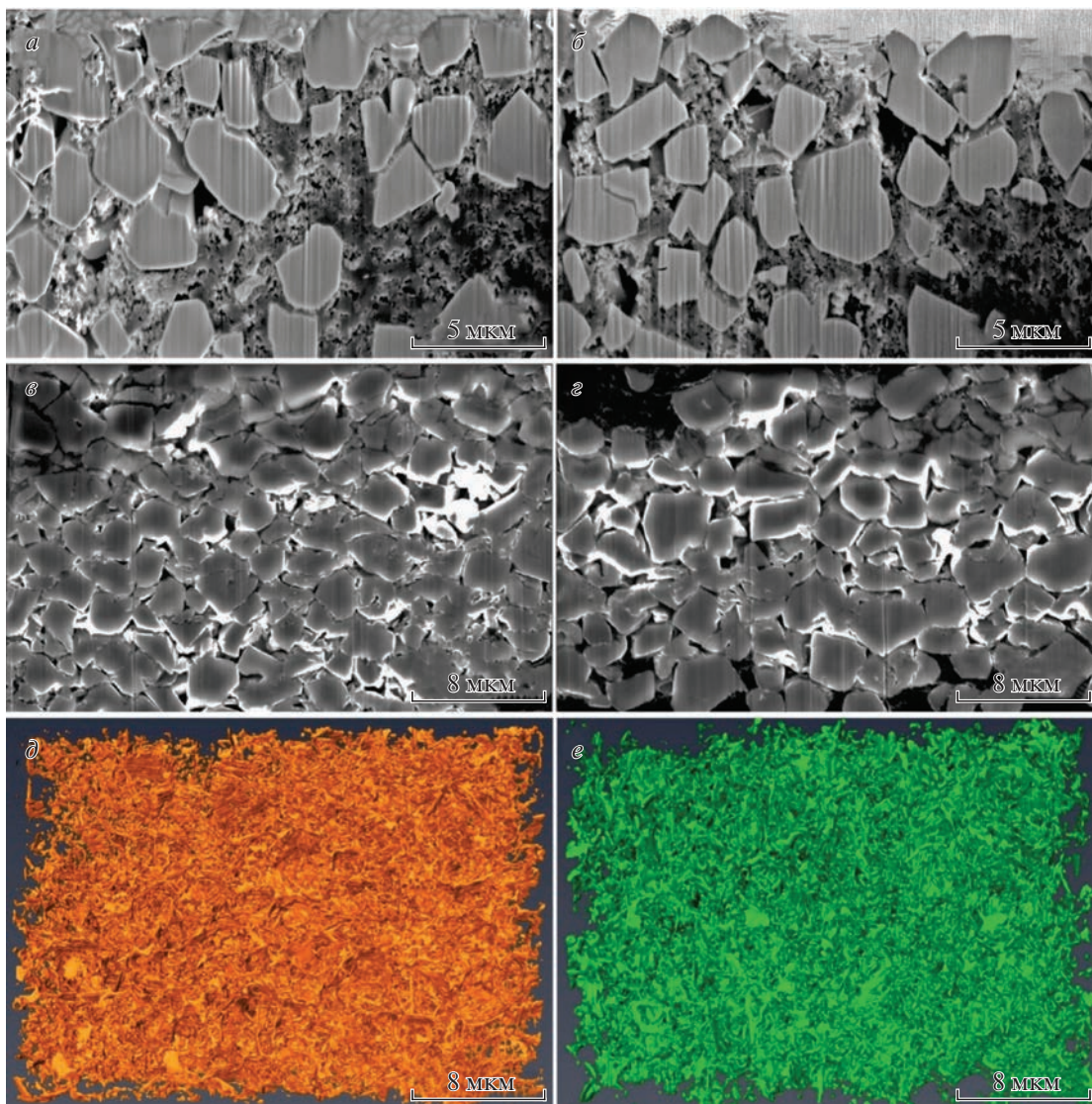


Рис. 1. СЭМ-изображения поперечных сечений электродов до циклирования для образцов SC (а) и SCMg (б), поперечных сечений электродов после 300 циклов для образцов SC (в) и SCMg (г), а также 3D визуализация трещин после 300 циклов для образцов SC (д) и SCMg (е).

(рис. 2а) представлена зона роста трещины, где можно наблюдать области аморфизации структуры, катионного разупорядочения по краям трещины, заключающегося в присутствии сигнала HAADF между слоями ПМ (т.е. в слоях лития), а также локальные области образования структуры O1 на основе “гексагональной” ПШУ анионов кислорода ABAB [22]. ЭД зоны [010] для образца SC (рис. 2б) соответствует исходной слоистой структуре $R-3m$, однако наблюдается уширение рефлексов, что может быть связано с накоплением напряжений в структуре материала SC после длительного циклирования. Деформации кристаллической структуры также проявляются на СПЭМ-изображении (рис. 2а) в виде искривлений атомных рядов вдоль слоев ПМ, параллель-

ных плоскости (001). Для магний-допированного образца SCMg наблюдается иная картина. На СПЭМ-изображении (рис. 2в) области аморфизации и катионного разупорядочения структуры меньше соответствующих областей для образца SC (рис. 2а) и присутствуют только на поверхности кристалла. Кластеры структуры по типу O1 в структуре SCMg также различимы. Более важным фактом является отсутствие накопления структурных напряжений после длительного циклирования, что отчетливо видно по изображению ЭД для зоны [010] с четкими неразмытыми рефлексамми (рис. 2г).

На рис. 3 приведены СПЭМ-изображения тонких срезов катодов SC и SCMg после двух гальваностатических циклов заряда/разряда. В структуре не-

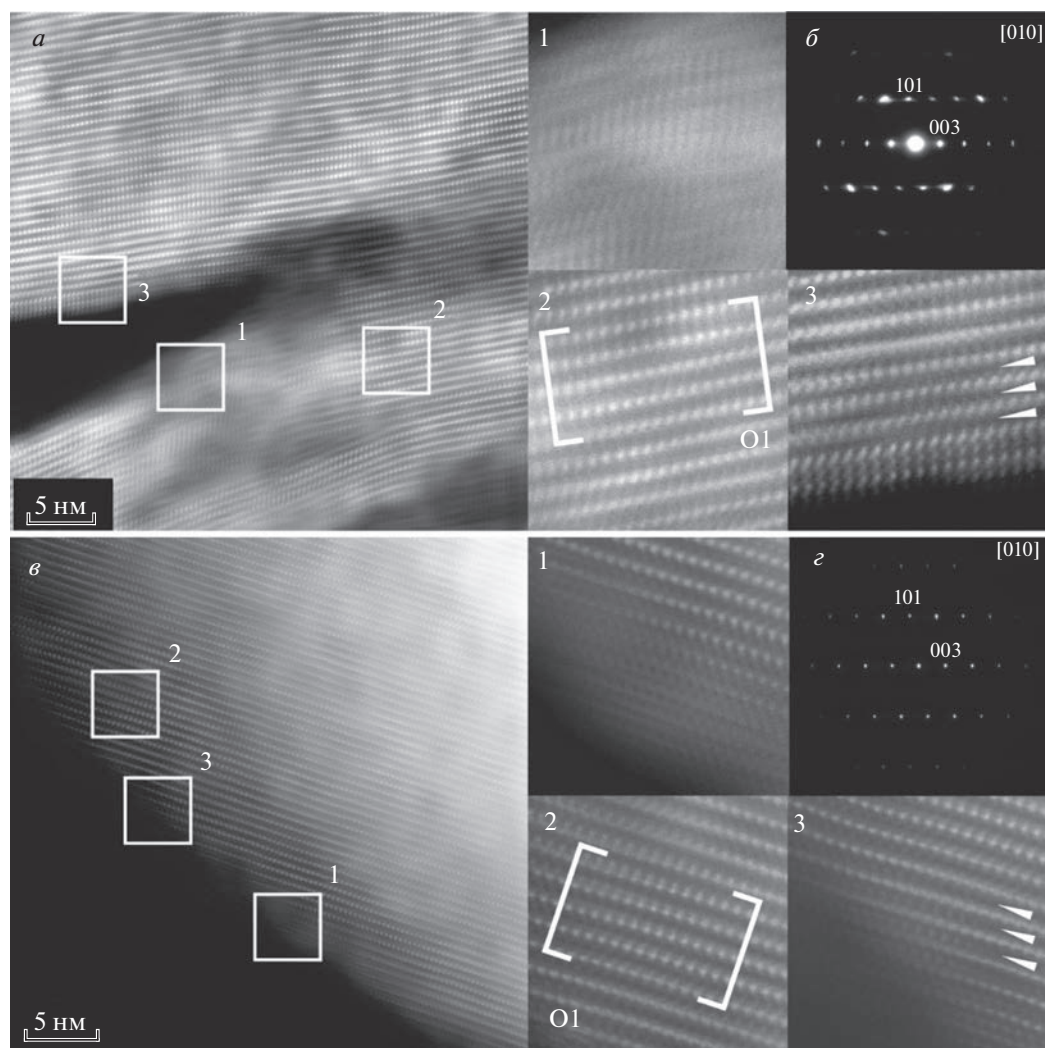


Рис. 2. СПЭМ-изображения и соответствующие им ЭД для образца SC (а, б) и для образца SCMg (в, г). Прямоугольными областями выделены соответствующие области аморфизации (1), образования кластеров структуры типа O1 (2), и катионного разупорядочения (3) для двух образцов. Изображения ЭД проиндексированы согласно структуре типа α -NaFeO₂ с пространственной группой $R\bar{3}m$. Слои лития отмечены стрелками.

допированного катодного материала наблюдается образование наноразмерной трещины, распространяющейся преимущественно вдоль плоскостей {001} и {014} и выходящей на поверхность кристалла (рис. 3а). Отмечается увеличенная дефектность слоистой структуры по краям трещины, проявляющаяся в виде катионного разупорядочения (вставка на рис. 3б).

Структура SCMg после двух циклов характеризуется наличием дислокационной сетки вместе с отсутствием трещин как на поверхности, так и в глубине кристалла (рис. 3в). Ранее в работе [23] было показано, что формирование контраста при использовании темнопольного СПЭМ-детектора происходит как за счет разницы в химическом составе (Z-контраст), так и за счет полей упругих

деформаций, возникающих вблизи структурных дефектов. Изучение областей повышенной яркости на изображении СПЭМ (рис. 3в) с использованием ЭДС-детектора показало отсутствие локального изменения химического состава. Этот результат совместно с изменением контраста при различных углах наклона образца позволил подтвердить дифракционную природу областей повышенной яркости (рис. 3в). СПЭМ-изображение высокого разрешения, полученное с внутренней области кристалла, демонстрирует бездефектную слоистую структуру с отсутствием катионного разупорядочения (рис. 3г). Также на изображении наблюдается область увеличенной интенсивности, проявляющаяся в виде вертикальной полосы, которая соответствует одной из дислокаций, наблюдаемых при меньших увеличениях.

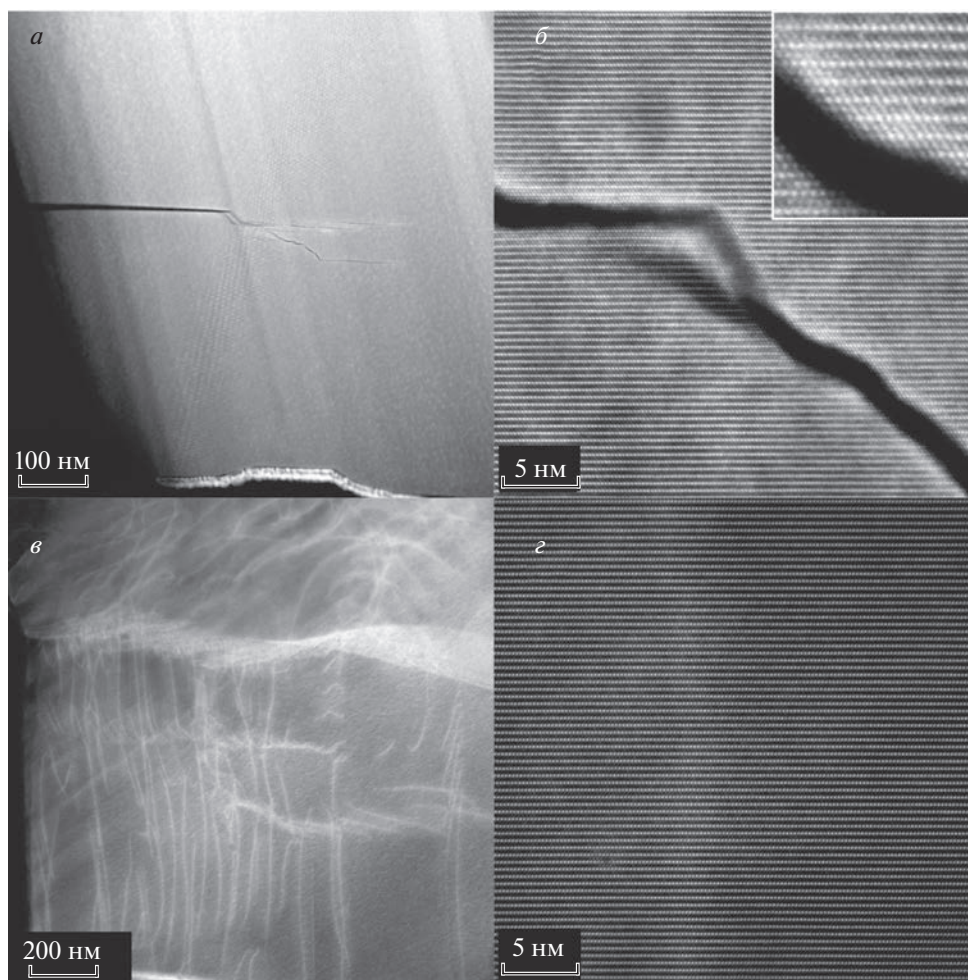


Рис. 3. СПЭМ-изображения тонких срезов катодных материалов после 2 циклов заряда/разряда: SC (а, б), SCMg (в, г). На вставке на рис. 3б показана увеличенная область катионного разупорядочения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью комбинации методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии было исследовано влияние катионного замещения на устойчивость “монокристаллического” Ni-обогащенного слоистого оксида $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ к образованию и распространению трещин на нано- и микроуровне. Введение магния в кристаллическую структуру $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ увеличивает устойчивость кристаллов к накоплению структурных напряжений, зарождению трещин и их распространению, что было продемонстрировано с помощью методов СИП-СЭМ, темнопольной СПЭМ высокого разрешения и ЭД.

Изучение тонких срезов образцов после 2 циклов заряда/разряда продемонстрировало образование микротрещин в структуре недопированного материала, тогда как в случае магний-допированного аналога наблюдалось образование сети дислокаций по объему кристаллов, что может указывать на различие в механизме релаксаций напряжений.

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение природы механизма зарождения дислокаций и их влияние на стабильность кристаллов в процессе гальваностатического циклирования в магний-допированном Ni-обогащенном NMC слоистом оксиде $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-30003). Авторы благодарят ЦКП “Визуализация высокого разрешения” Сколтеха за доступ к исследовательской инфраструктуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ming J., Danilov D.L., Rüdiger-A.E., Notten P.H.L. // Adv. Energy Mater. 2021. V. 11. No. 48. Art. No. 2103005.
2. Hausbrand R., Cherkashinin G., Ehrenberg H. et al. // Mater. Sci. Engin. B. 2015. V. 192. P. 3.
3. Li W., Dolocan A., Oh P., Celio H. et al. // Nature Commun. 2017. V. 8. P. 14589.

4. Li W., Kim U.-H., Dolocan A. *et al.* // ACS Nano. 2017. V. 11. P. 5863.
5. Zhan C., Wu T., Lu J., Amine K. // Energy Environ. Sci. 2018. V. 11. P. 243.
6. Jung R., Metzger M., Maglia F. *et al.* // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. Art. No. A1377.
7. Zhang H., May B.M., Serrano-Sevillano J. *et al.* // Chem. Mater. 2018. V. 30. P. 699.
8. Lin Q., Guan W., Meng J. *et al.* // Nano Energy. 2018. V. 54. No. 12. P. 321.
9. Li J., Manthiram A. // Adv. Energy Mater. 2019. V. 9. No. 45. Art. No. 1902731.
10. Yan P., Zheng J., Gu M. *et al.* // Nature Commun. 2017. V. 8. Art. No. 14101.
11. Sun H., Zhao K. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 6002.
12. Zhang S.S. // E. Store. Mat. 2020. V. 24. P. 247.
13. Mao Y., Wang X., Xia S. *et al.* // Adv. Funct. Mater. 2019. V. 29. P. 18.
14. Li J., Downie L.E., Ma L. *et al.* // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162. Art. No. A1401.
15. Zhang S.S. // J. Energy Chem. 2020. V. 41. No. 2. P. 135.
16. Yoon C.S., Dun D.W., Myung S.T., Sun Y.K. // ACS Energy Lett. 2017. V. 2. P. 1150.
17. Ryu H.H., Park K.J., Yoon C.S., Sun Y.K. // Chem. Mater. 2018. V. 30. P. 1155.
18. Bi Y., Tao J., Wu Y. *et al.* // Science. 2020. V. 370. P. 1313.
19. Kim H., Kim M.G., Jeong H.Y. *et al.* // Nano Lett. 2015. V. 15. No. 3. P. 2111.
20. Yan P., Zheng J., Gu M. *et al.* // Nature Commun. 2017. V. 8. Art. No. 14101.
21. Zhu J., Chen G. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 5463.
22. Delmas C., Fouassier C., Hagenmuller P. // Physica B + C. 1980. V. 99. No. 1–4. P. 81.
23. Perovic D.D., Rossouw C.J., Howie A. // Ultramicroscopy. 1993. V. 52. P. 353.

Study of the effect of cation substitution on the formation of microcracks in Ni-rich layered oxides

I. A. Moiseev^a, A. A. Golubnichiy^a, A. P. Pavlova^a, A. M. Abakumov^{a, *}

^aSkolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, 121205 Russia

*e-mail: a.abakumov@skoltech.ru

The formation of microcracks in agglomerated particles of positive electrode (cathode) material based on Ni-enriched layered oxide $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ has been studied using transmission electron microscopy. The influence of magnesium cations as a doping additive on the stability of the material to the accumulation of structural defects and the formation of cracks during long-term galvanostatic cycling is demonstrated, and a mechanism for stress relaxation is proposed.