

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Заплавнов Д.А., Дорогов М.В.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

zaplavnov.dima@gmail.com

Литий-ионные аккумуляторы играют ключевую роль в развитии современных систем накопления энергии, обеспечивая работу портативной электроники, электротранспорта и стационарных хранилищ. Широко используемые катодные материалы, такие как LiCoO_2 и LiFePO_4 , демонстрируют высокую стабильность циклов и безопасность эксплуатации, однако их энергоёмкость приближается к теоретическому пределу, что сдерживает прогресс в создании более мощных и компактных источников тока [1]. В связи с этим особое внимание уделяется разработке никельсодержащих катодов на основе сложных оксидов, в частности литий-никель-марганец-кобальтовых (NCM) и литий-никель-кобальт-алюминиевых (NCA) материалов, которые позволяют достичь более высоких удельных характеристик [2].

Материалы ранних поколений, например оливин LiFePO_4 , обладают неоспоримыми преимуществами: устойчивостью к перегреву и длительным сроком службы. Тем не менее, их рабочий потенциал ограничен значением около 3,4 В, а плотность энергии не превышает ~ 160 Вт·ч/кг, что недостаточно для многих современных применений [3]. Никельсодержащие катоды NCM и NCA выгодно отличаются благодаря способности никеля к многоступенчатому окислению (переход $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$), что обеспечивает значительно более высокую ёмкость. Снижение доли дорогостоящего и токсичного кобальта в составе этих материалов является важным шагом к удешевлению производства и повышению экологичности батарей. Однако увеличение содержания никеля сопровождается ростом химической активности поверхности катода и его нестабильностью при работе в области высоких напряжений (свыше 4,3 В). Это приводит к интенсивному разложению электролита и деградации структуры. Поэтому ключевым направлением современных исследований становится разработка эффективных поверхностных барьеров, стабилизирующих границу раздела между катодом и жидким электролитом [4].

При эксплуатации никельсодержащих катодов при высоких потенциалах (выше 4,2 В) наблюдается выделение кислорода из кристаллической решётки, что инициирует нежелательные побочные реакции. Происходит растворение ионов переходных металлов (марганца, никеля, кобальта) в электролите с последующим осаждением на аноде, что нарушает его работу. Одновременно на поверхности катода формируется толстый пассивирующий слой, повышающий внутреннее сопротивление ячейки, затрудняющий диффузию ионов лития и приводящий к необратимой потере ёмкости. Дополнительную проблему создают поверхностная реконструкция слоёв и катионное смешивание, которые разрушают упорядоченную кристаллическую решётку и ухудшают электрохимические свойства [2]. Для подавления этих деструктивных процессов применяется нанесение защитных покрытий. В их роли выступают различные материалы: оксиды металлов, которые действуют как физический барьер; фосфаты, обладающие высокой химической стабильностью; а также ниобаты. Такие покрытия минимизируют прямой контакт активного материала с агрессивной средой электролита, эффективно подавляя побочные реакции на интерфейсе. Наибольший интерес представляют покрытия с высокой ионной проводимостью, которые селективно пропускают ионы Li^+ , необходимые для работы аккумулятора, но блокируют доступ молекул электролита к поверхности катода [4]. Использование защитных слоёв способствует повышению термостабильности, значительному снижению газообразования внутри ячейки и, как следствие, существенному продлению срока службы аккумуляторов.

Для практической реализации защитных покрытий применяются технологичные и легко масштабируемые методы, не требующие сложного и дорогостоящего оборудования. К ним относятся методы «мокрой» химии, золь-гель технология, а также нанесение функциональных суспензий с последующей термической обработкой. Эти подходы позволяют формировать на поверхности частиц катодного материала тонкие и равномерные слои покрытий, обеспечивая воспроизводимость результатов при переходе от лабораторных образцов к промышленному производству [5].

1. Goodenough J.B., Park K.S. The Li-ion rechargeable battery: a perspective // Journal of the American Chemical Society. 2013. Т. 135. № 4. С. 1167–1176.
2. Mohamed N., Allam N. K. Recent advances in the design of cathode materials for Li-ion batteries // RSC Advances. 2020. Т. 10. № 37. С. 21662–21685.
3. Armand M., Tarascon J.M. Building better batteries // Nature. 2008. Т. 451. № 7179. С. 652–657.
4. Chaudhary M. и др. Surface modification of cathode materials for energy storage devices: A review // Surface and Coatings Technology. 2021. Т. 412. С. 127009.
5. Podlesnov E., Nigmatdianov M.G., Dorogov M.V. Review of materials for electrodes and electrolytes of lithium batteries // Reviews on Advanced Materials and Technologies. 2022. Т. 4. № 4. С. 39-61.

Работа выполнена в рамках государственного задания (проект FSER-2025-0005).