

УДК 544.6

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ , ПОЛУЧЕННОГО В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ**

**В. Д. Журавлёв<sup>1</sup> ✉, О. В. Бушкова<sup>2,3</sup>, А. В. Пачуев<sup>4</sup>, К. В. Нефёдова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт химии твёрдого тела УрО РАН  
620990, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91*

<sup>2</sup>*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН  
620219, Россия, Екатеринбург, ул. Академическая, 20*

<sup>3</sup>*Институт проблем химической физики РАН  
142432, Россия, Московская обл., г. Черноголовка, пр. академика Семенова, 1*

<sup>4</sup>*ПАО «Сатурн»  
350072, Россия, Краснодар, ул. Солнечная, 6*

✉ E-mail: zhvd@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 27.11.15 г.

В работе представлены результаты исследования электрохимических характеристик катодного материала  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ , полученного в реакциях горения. Первоначально получали порошок оксида  $[\text{CoMnNi}]\text{O}_x$  сжиганием раствора нитратов кобальта, никеля и марганца с глицином или с глицином и лимонной кислотой. Синтез  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  вели отжигом порошка смешанного оксида, пропитанного нитратом лития, при 920–970°C. Образцы катодного материала продемонстрировали удельную ёмкость 141–149 мА·ч/г для C/10 и 131–137 мА·ч/г для C/2. Потери энергии при испытаниях аккумуляторов ЛИГП-50 с катодом из  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  не превышали 30% после 2000 циклов с глубиной разряда 70%.

*Ключевые слова:* катодный материал  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ , синтез в реакциях горения, циклирование, электрохимические характеристики.

DOI: 10.18500/1608-4039-2015-15-4-167-174

**ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  CATHODE MATERIAL PRODUCED BY SCS PROCEDURE**

**V. D. Zhuravlev<sup>1</sup> ✉, O. V. Bushkova<sup>2,3</sup>, A. V. Pachuev<sup>4</sup>, K. V. Nefedova<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of RAS  
91, Pervomaiskaya str., Ekaterinburg, 620990, Russia*

<sup>2</sup>*Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of RAS  
20, Academicheskaya str., Ekaterinburg, 620990, Russia*

<sup>3</sup>*Institute of Problems of Chemical Physics RAS  
1, Academician Semenovave ave., Moscow Region, Chernogolovka, 142432, Russia*

<sup>4</sup>*«Saturn» Public Company,  
6, Solnechnaya str., Krasnodar, 350072, Russia*

✉ E-mail: zhvd@ihim.uran.ru

Received 27.11.15

In this paper, we present the results of electrochemical characterisation of a  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  cathode material prepared by the solution combustion synthesis. Initially,  $[\text{CoMnNi}]\text{O}_x$  powder was obtained by combustion of cobalt, nickel and manganese nitrate solution with glycine or both glycine and citric acid.  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  was then synthesised by annealing of the mixed oxide powder impregnated with lithium nitrate at 920–970°C. The discharge capacity and the capacity retention of the  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  cathodes were found to be 141–149 and 131–137 mAh·g<sup>-1</sup> for C/10 and C/2 rates, respectively. LISP-50 (lithium ion sealed prismatic) batteries with the  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  cathode demonstrated during their testing that energy loss did not exceed 30% after 2000 cycles at the utilisation of 70%.

*Key words:* cathode material  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ , solution combustion synthesis, cycling, electrochemical properties.

DOI: 10.18500/1608-4039-2015-15-4-167-174

**ВВЕДЕНИЕ**

Первоначально концепция перезаряжаемых литиевых источников тока была успешно опробована на ячейках с  $\text{TiS}_2$  и металлическим литием [1], но невысокие значения разрядного напряжения (~2 В)

и переход от металлического лития к литированным углеродным материалам в целях повышения безопасности аккумуляторов инициировали поиски более высоковольтных катодных материалов. В итоге лидирующие позиции в ЛИА массового выпуска для портативной электроники и электроинстру-

мента занял кобальтат лития  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) [2–5]. Разработка мощных литий-ионных аккумуляторных батарей для электрического и гибридного транспорта потребовала увеличения удельной ёмкости катодного материала и повышения рабочего напряжения ячейки, а также улучшения электродной кинетики и безопасности при эксплуатации. Всё это привело к коммерциализации твёрдых растворов на основе  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$  (NCM) и  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z]\text{O}_2$  (NCA) [2, 4, 6]. Среди твёрдых растворов  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$  наилучшими электрохимическими свойствами обладает состав  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  [7], превосходящий  $\text{LiCoO}_2$  по всем основным характеристикам.

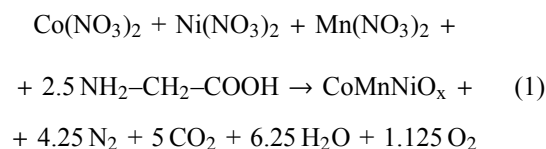
Известно, что электрохимическое поведение любого катодного материала в ЛИА в значительной мере определяется условиями его синтеза. Как показал анализ научных публикаций, наиболее распространён двухэтапный способ получения NCM [8–15], когда на первом этапе получают сложный оксид *d*-металлов, а на втором ведут его пропитку растворами солей лития. В работе [8] для синтеза твёрдого раствора  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}]\text{O}_2$  в виде частиц сферической формы использовали метод медленно осаждения смешанного гидроксида из сульфатов кобальта, марганца и никеля добавлением смеси аммиака и гидроксида натрия. Осадок смешанного гидроксида сушили при  $110^\circ\text{C}$ , а затем пропитывали гидроксидом лития и прокачивали в диапазоне от  $650$  до  $900^\circ\text{C}$ . Аналогичным способом в [9] получены композитные материалы состава  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 - (1-x)\text{Li}[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  (где  $x = 0.5$  и  $0.7$ ). Кроме осаждения в виде гидроксидов, при таком синтезе часто используют связывание катионов кобальта, марганца и никеля в виде оксалатов [16].

Метод распылительной сушки позволяет провести синтез в одну стадию вместо двух и получить гранулированные микропорошки продукта [17–20]. Riley и соавт. [21], сжигая нитраты лития, кобальта, марганца и никеля с сахарозой в инертной атмосфере при температурах от  $300$  до  $900^\circ\text{C}$ , получили агрегаты микрочастиц катодного материала  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ . Авторы [22] синтезировали  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  разложением стехиометрической смеси ацетатов лития, никеля, марганца и кобальта при  $120^\circ\text{C}$  в течение  $48$  ч с последующим ступенчатым отжигом при  $700$ ,  $750$ ,  $800$ ,  $850$  и  $900^\circ\text{C}$  в течение  $24$  ч на каждой стадии. Введение нитрата лития непосредственно в растворы исходных солей *d*-металлов описано также в работе [23]. Для синтеза  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  нитраты лития, никеля и кобальта растворяли вместе с ацетатом марганца в воде и вводили в раствор акриловую кислоту. Выпариванием раствора получали гель, который затем сушили на воздухе в течение  $20$  ч

с последующим отжигом при  $500^\circ\text{C}$  в течение  $1.5$  ч. Окончательный отжиг вели при  $900^\circ\text{C}$ .

Использованию при синтезе NCM реакций solution combustion synthesis (SCS) [24] с другими видами органического восстановителя, более энергоёмкими, чем карбоновые кислоты, препятствует высокая скорость отходящих газообразных продуктов горения. Интенсивность горения ксерогелей нитратов кобальта или никеля с глицином такова, что приводит к выносу частиц оксидов за пределы реактора [25–27]. Введение в исходный раствор нитрата лития ещё больше увеличивает скорость горения.

Метод SCS для получения  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  с глицином привлекателен тем, что позволяет вести полное восстановление оксидов азота, выделяющихся при разложении нитратов металлов, если соотношение восстановитель: окислитель отвечает требованиям стехиометрии окислительно-восстановительной реакции или превышает их (1):



Интенсивность процесса SCS возрастает по мере приближения к точке стехиометрии и увеличения массы получаемого полупродукта – смешанного оксида. Превышение содержания органической составляющей выше стехиометрического для реакции (1) значения переводит процесс в восстановительный режим [28]: в зоне реакции появляются  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ , в продуктах реакции присутствует углерод.

Технология промышленного производства катодных материалов ЛИА, использующая метод SCS, позволяет уменьшить время значительно снизить затраты энергии на получение смешанных оксидов кобальта-марганца-никеля [25, 26]. Высокая дисперсность и химическая активность смешанных оксидов, полученных сжиганием реакционных растворов, позволяет регулировать изменение размера частиц катодного материала при последующих отжигах.

В настоящей статье представлены результаты синтеза и исследования электрохимических характеристик катодного материала  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ , полученного методом SCS.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных веществ при синтезе катодного материала  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  использовали  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч),  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (х.ч.),  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)\text{COOH}$  (х.ч.) и  $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (х.ч.). Синтез проводили

в два этапа: на первом получали смешанный сложный оксид  $[\text{CoMnNi}]\text{O}_x$ , сжигая растворы, содержащие нитраты *d*-металлов и глицин [27] или глицин с лимонной кислотой в качестве комплексообразующих агентов и восстановителя (топлива). Полученный тонкодисперсный порошок смешанного оксида *d*-металлов пропитывали раствором нитрата лития с концентрацией 500–550 г/дм<sup>3</sup>, полученного перед пропиткой растворением точной навески карбоната лития в азотной кислоте. Прекурсор после пропитки сушили на воздухе при 250–300°C и отжигали при 500–750°C с последующим помолом в мельнице с барабаном и мелющими телами из метакрилата, внутрь которых залит сплав свинца. Финальный отжиг катодного материала вели в электрической печи при температуре 920 (образец I), 960 (образец II) и 970°C (образец III) в течение 15 ч.

Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов выполняли с помощью дифрактометра «Shimadzu XRD-7000» ( $\text{Cu K}_\alpha$ -излучение,  $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ ). Обработку данных и анализ фазового состава образцов проводили с использованием картотеки PDF4 (ICDD, USA, Release 2009).

Морфологию и микроструктуру порошков исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6390 LA. Удельную поверхность порошка измеряли на приборе СОРБИ 4.1 Измерение адсорбированных объёмов азота проводили методом термодесорбции. Расчёт удельной поверхности осуществляли по методу БЭТ.

Электрохимическое поведение полученных образцов катодного материала  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  исследовали на зарядно-разрядных стендах ПАО «Сатурн» для тестирования литий-ионных аккумуляторов. Активная масса положительного электрода тестовой ячейки содержала порошок  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ , сажу марки SP, графит марки KS-6 и полимерное связующее – поливинилиденфторид (PVdF). Компоненты активной массы перемешивали с раствором поливинилиденфторида в *N*-метилпирролидоне и затем изготавливали из неё электродные пластины, которые приклеивали на токовый коллектор из алюминиевой фольги. В качестве противоэлектрода использовали металлический литий, нанесённый на никелевую сетку. Электролитом в сепараторе Celgard 2320 служил 1М раствор  $\text{LiPF}_6$  в смеси этиленкарбоната (EC), диметилкарбоната (DMC) и винилкарбоната (VC). Собранную электрохимическую ячейку  $\text{Li}|\text{Li}^+|\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  помещали в герметично запаиваемый корпус из ламинированной полимером алюминиевой плёнки.

Циклирование образцов II и III проводили в тестовых ячейках по следующей схеме:

– *циклы с 1-го по 5-й*: заряд в гальваностатическом режиме при плотности тока 13 мА/г до разности потенциалов 4.23 В, а далее в потенциостатическом режиме до тех пор, пока плотность тока не уменьшалась до значения 5 мА/г; разряд постоянным током плотностью 13 мА/г до разности потенциалов 3.0 В;

– *циклы с 6-го по 15-й*: заряд в гальваностатическом режиме при плотности тока 14 мА/г до разности потенциалов 4.23 В и далее в потенциостатическом режиме до тех пор, пока плотность тока не уменьшалась до значения 5 мА/г; разряд постоянным током плотностью 71.5 мА/г до разности потенциалов 2.7 В.

Испытания образца I проводили в составе призматического ЛИА (в металлическом алюминиевом корпусе): отрицательный электрод на основе графита, сепаратор – Celgard 2320. Электролитом служил 1М раствор  $\text{LiPF}_6$  в EC : DMC : VC.

Перед началом циклирования аккумуляторов и после каждых  $50 \pm 5$  прогоночных циклов проводили испытания в режиме контрольных циклов по следующей методике:

– заряд постоянным током 12.0 А (*C*/5) до напряжения конца заряда  $U_{\text{кз}}$  (начальное  $U_{\text{кз}} = 4.01$  В), далее при этом напряжении заряд в потенциостатическом режиме до величины тока 12 А (*C*/50);

– разряд постоянным током 30.0 А (*C*/2) в течение 81 мин 4 с (соответствует 70% ёмкости на первом контрольном цикле); при достижении на любом аккумуляторе напряжения разряда 3.0 В этот аккумулятор начинали заряжать до напряжения  $U_{\text{кз}} = \{4.05; 4.10; 4.15$  В}. При напряжении заряда 4.15 В циклирование проводили до момента, когда напряжение окончания разряда аккумулятора достигало значения 2.7 В, после этого циклирование аккумулятора прекращали.

Контрольные циклы проводили по следующей методике:

– заряд аккумулятора током 6.0 А (*C*/10) до напряжения 4.15 В;

– при напряжении ЛИА 4.15 В проводили заряд в потенциостатическом режиме до значения тока 0.60 А (*C*/100) а разряд аккумулятора постоянным током 30А (*C*/2) до напряжения 2.70 В.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование морфологии продуктов методом сканирующей электронной микроскопии показало (рис. 1), что смешанные оксиды после реакций горе-

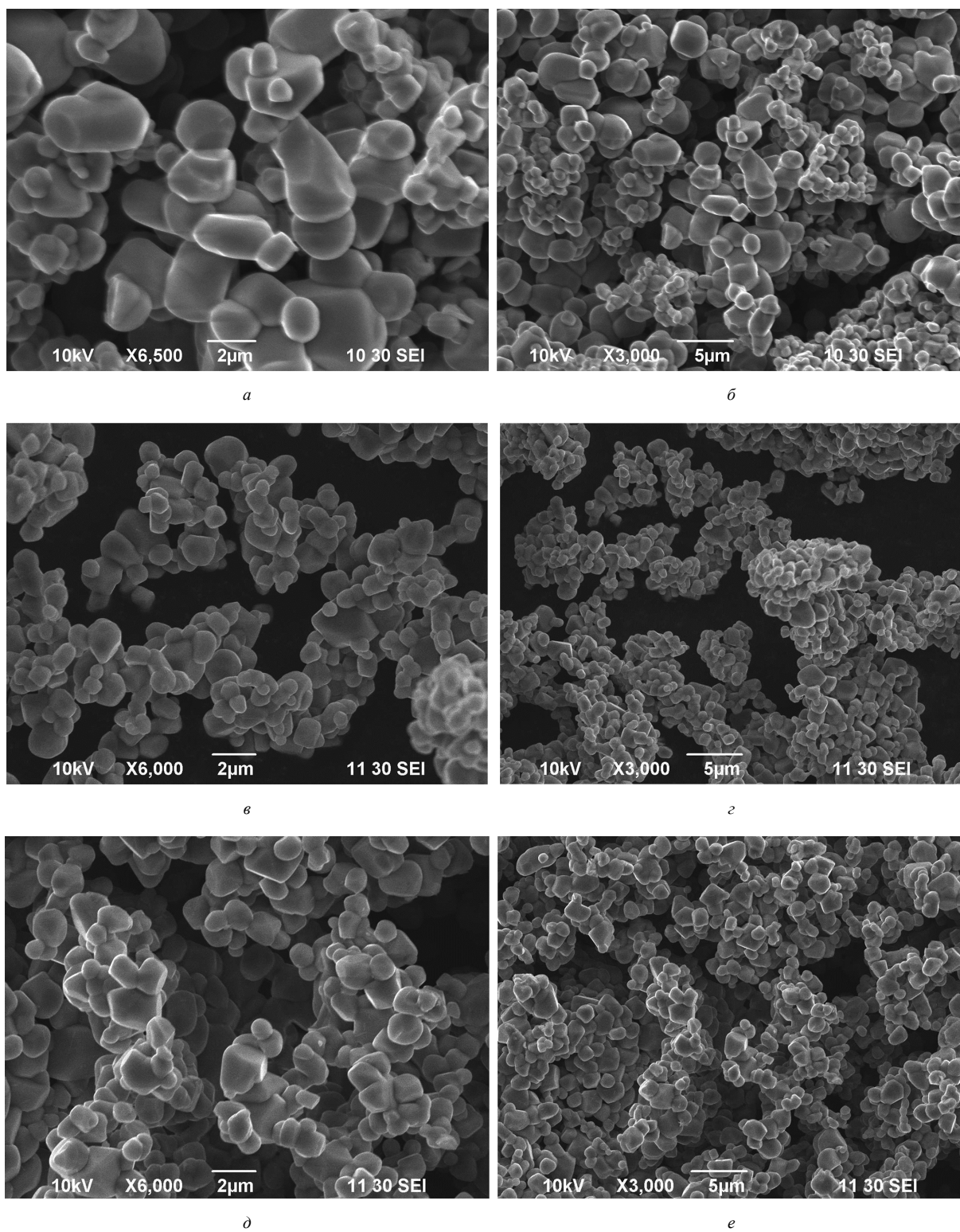


Рис. 1. Электронные микрофотографии  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ : *a*, *б* – образец I, *в*, *г* – образец II, *д*, *е* – образец III

ния представляют собой агломераты из частиц размером 1–2 мкм. Доминирующей размер самих агрегатов достигает 7–9 мкм независимо от температуры финального отжига. Это связано с выбранной технологией помола готового продукта, обеспечивающей распределение 75–85% частиц порошка в диапазоне 4–12 мкм. Удельная поверхность порошков катодных материалов меняется в пределах от 0.7 до  $1.3 \pm 0.20$  м<sup>2</sup>/г и не зависит от температуры отжига (табл. 1).

Параметры гексагональной ячейки полученных образцов соответствуют данным, приведённым в картотеке ICDD (см. табл. 1). Постоянные решётки *a* и *c* исследованных образцов уменьшаются с увеличением температуры отжига. О качестве катодного материала можно судить по коэффициенту  $R(2)$ , изменяющемуся в зависимости от температуры обработки [28]:

$$R(2) = I_{003}/I_{104}. \quad (2)$$

Он связан с совершенством гексагональной решётки и сегрегацией катионов кобальта, никеля и марганца. Не и соавт. [28] получили материал, имеющий  $R(2) = 1.42$  для термообработки при 800°C. Синтезированные нами при температуре от 960 до 970°C образцы характеризуются значениями  $R(2) = 1.41$ –1.54 (см. табл. 1).

Теоретически деинтеркаляция/интеркаляция лития из/в структуру NCM в ходе циклов заряда

и разряда является полностью обратимым процессом; в реальности же ёмкость, израсходованная в ходе первого цикла заряда, всегда несколько превышает значение разрядной ёмкости из-за протекания побочных электрохимических реакций. Разница между ёмкостью первого анодного полуцикла (деинтеркаляция лития из структуры NCM) и катодного полуцикла (интеркаляция лития в структуру NCM) составляет необратимую ёмкость ячейки. Полученный токовый КПД первого цикла равен 87–89%, что хорошо соответствует данному типу материала [11–18].

Электрохимические характеристики тестовых ячеек для образцов II и III суммированы в табл. 2, зарядно-разрядные кривые приведены на рис. 2. Из полученных данных следует, что образцы II и III обладают близкими значениями удельной ёмкости, достигающими 141–149 мА·ч/г при нормированном токе разряда *C*/10, и 131–137 мА·ч/г – при нормированном токе разряда *C*/2. Оба материала демонстрируют хорошую циклируемость (рис. 3).

Образец I проходил испытания в составе катодов аккумуляторов ЛИГП-50 на стендах ПАО «Сатурн» в течение трёх лет. Начальные значения среднего разрядного напряжения на прогоночных циклах (рис. 4, а) составили 3630–3650 мВ, в процессе циклирования значение не снижалось ниже 3450 мВ. Потери энергии после 2000 циклов (скорость разряда *C*/2) составили менее 30% (рис. 4, б).

Таблица 1

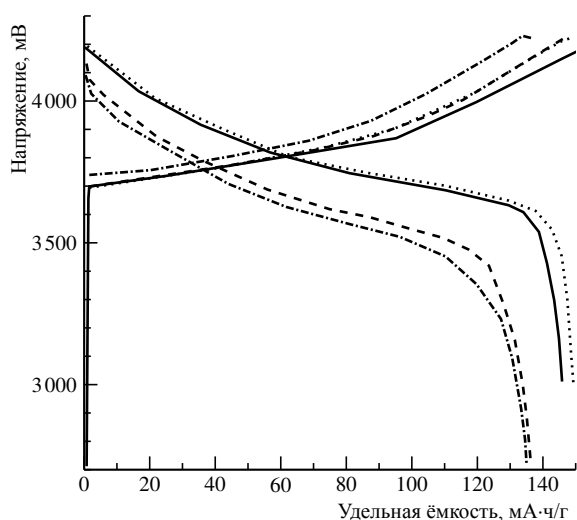
 Характеристика образцов катодного материала  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 

№ образца	<i>T</i> , °C	$\rho$ , м <sup>2</sup> /г	Параметры элементарной кристаллической ячейки		<i>I</i> (003)/ <i>I</i> (104)
			<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	
I	920	0.6	2.8635(2)	14.243(4)	1.25
II	960	0.7	2.8598(2)	14.230(3)	1.41
III	970	1.3	2.8594(2)	14.226(3)	1.54
Card No. 00-056-0147.PDF-4			2.8573(2)	14.225(1)	1.35

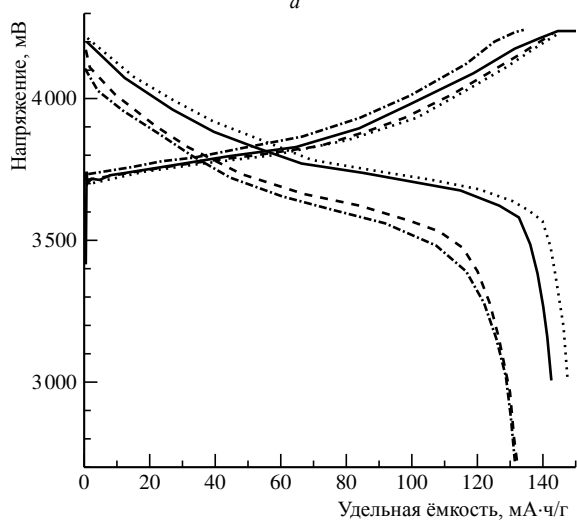
Таблица 2

 Электрохимические характеристики ячеек  $\text{Li}[\text{Li}^+|\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 

Характеристика	Образец II	Образец III
Потери ёмкости в 1-м цикле (необратимая ёмкость), %	11.43	12.64
Удельная разрядная ёмкость 5-го цикла при нормированном токе разряда <i>C</i> /10, мА·ч/г	148.73	146.31
Удельная разрядная ёмкость 1-го цикла при нормированном токе разряда <i>C</i> /2, мА·ч/г	136.10	131.33
Среднее разрядное напряжение на 1-м цикле при нормированном токе разряда <i>C</i> /2, В	3.652	3.667
Падение удельной ёмкости по результатам 11–15 циклов при нормированном токе разряда <i>C</i> /2, %/цикл	0.42	0.33
Падение удельной энергии по результатам 11–15 циклов при нормированном токе разряда <i>C</i> /2, %/цикл	0.59	0.42



*a*



*б*

Рис. 2. Зарядно-разрядные кривые катодных материалов: *a* – образец II, *б* – образец III: 1-й цикл (—), 5-й цикл (.....), 6-й цикл (---), 15-й цикл (-.-.-)

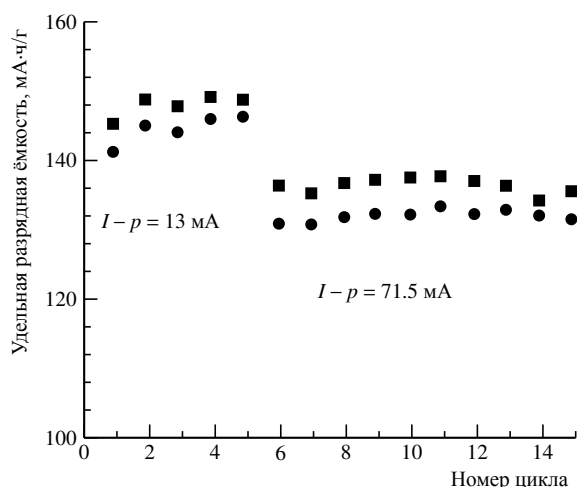
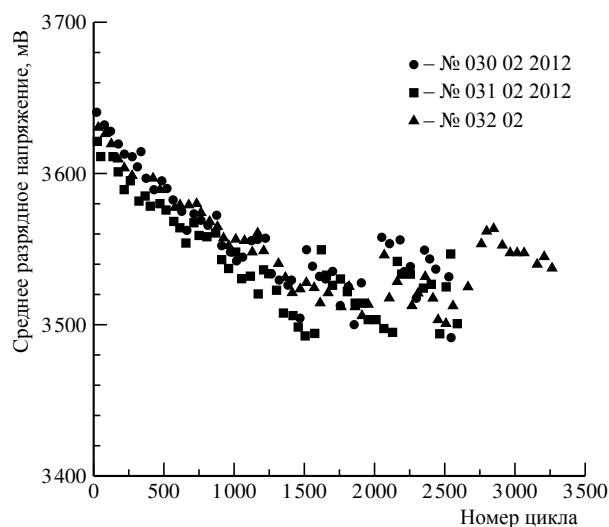
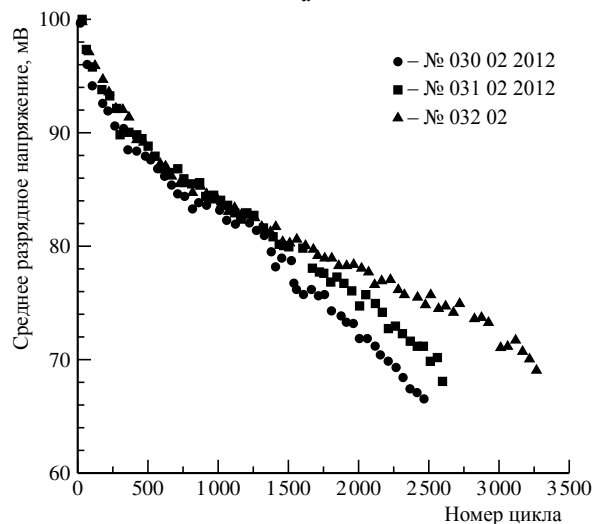


Рис.3. Изменение удельной разрядной ёмкости ячеек  $\text{Li}|\text{Li}^+|\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  при  $C/10$  ( $I_p = 13$  мА/г) и  $C/2$  ( $I_p = 71.5$  мА/г); ■ – образец II, ▲ – образец III



*a*



*б*

Рис. 4. Зависимость изменения среднего разрядного напряжения (*a*) и энергии (*б*) в процессе циклирования относительно начальных значений аккумуляторов ЛИГПИ-50

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Катодные материалы, полученные с помощью реакций горения с внутренним топливом, при испытаниях в составе электрохимической ячейки относительно литиевого анода продемонстрировали удельную ёмкость 141–149 мА·ч/г при нормированном токе разряда  $C/10$  и 131–137 мА·ч/г при нормированном токе разряда  $C/2$  и напряжении конца заряда 4.23 В. Падение ёмкости для ячеек при данных скоростях разряда составило 0.30%/цикл соответственно.

Установлено, что увеличение температуры отжига до 960–970°C не ухудшает распределение  $d$ -катионов по слоям гексагональной кристаллической решётки.

ской решётки; оба образца характеризуются высоким  $R(2)$  – фактором, равным 1.41–1.54.

Испытания аккумуляторов ЛИГП-50 с катодами из  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ , полученными по технологии SCS, продемонстрировали высокую стабильность: потери энергии не превышали 30% после 2000 циклов с глубиной разряда 70%. Они отвечают техническим требованиям по циклическому ресурсу для аккумуляторов космического назначения, функционирующих на геостационарных орбитах.

Помимо прямого положительного эффекта достижения высокой стабильности катодов, использованный метод синтеза характеризуется низкими энергетическими затратами, полным исключением выбросов диоксида азота при получении смешанного оксида кобальта-марганца и никеля и отсутствием сточных вод.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, Соглашение от 26.08.2014 № 14.604.21.0125 (уникальный идентификатор: RFMEFI60414X0125).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Whittingham M. S. Electrical energy storage and intercalation chemistry // Science. 1976. Vol. 192. P. 1126–1127.
- Myung S.-T., Amine K., Sun Y.-K. Nanostructured cathode materials for rechargeable lithium batteries // J. Power Sources. 2015. Vol. 283. P. 219–236.
- Hu M., Pahg X., Zhou Z. Recent progress in high-voltage lithium ion batteries // J. Power Sources. 2013. Vol. 237. P. 229–242.
- Nitta N., Wu F., Lee J.T., Yushin G. Li-ion battery materials: present and future // Mater. Today. 2015. Vol. 18, № 5. P. 252–264.
- Chen J. Recent progress in advanced materials for lithium ion batteries // Materials. 2013. Vol. 6. P. 156–183.
- Amine K., Kanno R., Tzeng Y. Rechargeable lithium batteries and beyond: Progress, challenges, and future directions // MRS Bul. 2014. Vol. 39. P. 395–401.
- Daniel C., Mohanty D., Li J., Wood D.L. Cathode Materials Review // AIP Conf. Proc. 2014. Vol. 1597. P. 26–43.
- Cheralathan K. K., Kang N. Y., Park H. S., You Jin Leea Y. J., Won Choon Choia W. C., Young Soo Kob Y. S., Parka Y.-Ki. Preparation of spherical  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$  lithium-ion cathode material by continuous co-precipitation // J. Power Sources. 2010. Vol. 195. P. 1486–1494.
- Johnson C., Li N., Lefief C., Thackeray M. M. Anomalous capacity and cycling stability of  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  electrodes (M = Mn, Ni, Co) in lithium batteries at 50°C // Electrochem. Commun. 2007. Vol. 9. P. 787–795.
- Belharouak I., Lu W., Vissers D., Amine K. Safety characteristics of  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$  and  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  // Electrochem. Commun. 2006. Vol. 8. P. 329–335.
- Chang Z., Chen Z., Wu F., Tang H., Zhu Z., Yuan X.Y., Wang H. Synthesis and characterization of high-density non-spherical  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  cathode material for lithium ion batteries by two-step drying method // Electrochim. Acta. 2008. Vol. 53. P. 5927–5933.
- Cho T.-H., Shiosaki Y., Noguchi H. Preparation and characterization of layered  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  as a cathode material by an oxalate co-precipitation method // J. Power Sources. 2006. Vol. 15. P. 1322–1327.
- Dai K.-H., Xie Y.-T., Wang Y.-J., Song Z.-S., Qilu. Effect of fluorine in the preparation of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  via hydroxide co-precipitation // Electrochim. Acta. 2008. Vol. 53. P. 3257–3261.
- Deng C., Zhang S., Ma L., Sun Y. H., Yang S. Y., Fu B. L., Liu F. L., Wu Q. Effects of precipitator on the morphological, structural and electrochemical characteristics of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  prepared via carbonate co precipitation // J. Alloys Compd. 2011. Vol. 509. P. 1322–1327.
- Chuan-yue H., Jun G., Yong D., Hong-hui X., Yue-hui H. Effects of synthesis conditions on layered  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  positive-electrode via hydroxide co-precipitation method for lithium-ion batteries // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2011. Vol. 21. P. 114–120.
- Cho T.-H., Shiosaki Y., Noguchi H. Preparation and characterization of layered  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  as a cathode material by an oxalate co-precipitation method // J. Power Sources. 2006. Vol. 159. P. 1322–1327.
- Guo J., Jiao L.F., Yuan H.T., Li H.X., Zhang M., Wang Y.M. Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  prepared by the metal acetates decomposition method // Electrochim. Acta. 2006. Vol. 51. P. 3731–3735.
- Ju S.H., Kim D.Y., Kang Y.C. The characteristics of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  particles prepared from precursor particles with spherical shape obtained by spray pyrolysis // Ceram Intern. 2007. Vol. 33. P. 1093–1098.
- Kim J.-M., Kumagai N., Kadoma Y., Yashiro H. Synthesis and electrochemical properties of lithium nonstoichiometric  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_{2+\delta}$  prepared by a spray drying method // J. Power Sources. 2007. Vol. 174. P. 473–479.
- Lin B., Wen Z., Gu Z., Huang S. Morphology and electrochemical performance of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  cathode material by a slurry spray drying method // J. Power Sources. 2008. Vol. 175. P. 564–569.
- Rileya L. A., Van Attac S., Cavanagh A. S., Yan Y., George S. M., Liuc P., Dillon A. C., Hee S.-H. Electrochemical effects of ALD surface modification on combustion synthesized  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  as a layered-cathode material // J. Power Sources. 2011. Vol. 196. P. 3317–3324.
- Guo J., Jiao L.F., Yuan H.T., Li H.X., Zhang M., Wang Y.M. Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  prepared by the metal acetates decomposition method // Electrochim. Acta. 2006. Vol. 51. P. 3731–3735.
- Wen J.-W., Zhang D.-W., Teng Y.-C., Chen C.-H., Xiong Y. One-step synthesis and improved electrochemical performance of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  by a modified radiated polymer gel method // Electrochim. Acta. 2010. Vol. 55. P. 2306–2310.
- Mukasyan A.S., Epstein P., Dinka P. Solution combustion synthesis of nanomaterials // Proc. Combust Inst. 2007. Vol. 31. P. 1789–1795.
- Нефёдова К. В., Журавлёв В. Д. Исследование условий синтеза тонкодисперсных оксидов никеля, кобальта и марганца // Перспективные материалы. 2011. № 12. С. 380–386.
- Zhuravlev V. D., Bamburov V. G., Ermakova L. V., Lobachevskaya N. I. Synthesis of Functional Materials in Combustion Reactions // Physics of Atomic Nuclei. 2015. Vol. 77, № 12. P. 1–17.
- Пат. 2451369 РФ, МПК H01M 4/52. Способ получения катодного материала для литий-ионных аккумуляторов / Журавлёв В. Д., Щеколдин С. И., Нефёдова К. В.; заяв. 22.12.2010; опубл. 20.05.2012.
- Periasamy P., Kalaiselvi N., Kim H.S. High Voltage and High Capacity Characteristics of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  Cathode for Lithium Battery Applications // Intern. J. Electrochem. Sci. 2007. Vol. 2. P. 689–699.

REFERENCES

- Whittingham M. S. Electrical energy storage and intercalation chemistry. *Science*, 1976, vol. 192, pp. 1126–1127.
- Myung S.-T., Amine K., Sun Y.-K. Nanostructured cathode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Power Sources*, 2015, vol. 283, pp. 219–236.
- Hu M., Pahg X., Zhou Z. Recent progress in high-voltage lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2013, vol. 237, pp. 229–242.
- Nitta N., Wu F., Lee J. T., Yushin G. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today*, 2015, vol. 18, no. 5, pp. 252–264.
- Chen J. Recent progress in advanced materials for lithium ion batteries. *Materials*, 2013, vol. 6, pp. 156–183.
- Amine K., Kanno R., Tzeng Y. Rechargeable lithium batteries and beyond: Progress, challenges, and future directions. *MRS Bull.*, 2014, vol. 39, pp. 395–401.
- Daniel C., Mohanty D., Li J., Wood D. L. Cathode Materials Review. *AIP Conf. Proc.*, 2014, vol. 1597, pp. 26–43.
- Cheralathan K. K., Kang N. Y., Park H. S., You Jin Leea Y. J., Won Choon Choia W. C., Young Soo Kob Y. S., Parka Y.-Ki. Preparation of spherical  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$  lithium-ion cathode material by continuous co-precipitation. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 1486–1494.
- Johnson C., Li N., Lefief C., Thackeray M. M. Anomalous capacity and cycling stability of  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  electrodes (M = Mn, Ni, Co) in lithium batteries at 50°C. *Electrochem. Commun.*, 2007, vol. 9, pp. 787–795.
- Belharouak I., Lu W., Vissers D., Amine K. Safety characteristics of  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$  and  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ . *Electrochem. Commun.*, 2006, vol. 8, pp. 329–335.
- Chang Z., Chen Z., Wu F., Tang H., Zhu Z. Yuan X. Y., Wang H. Synthesis and characterization of high-density non-spherical  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  cathode material for lithium ion batteries by two-step drying method. *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, pp. 5927–5933
- Cho T-H, Shiosaki Y., Noguchi H. Preparation and characterization of layered  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  as a cathode material by an oxalate co-precipitation method. *J. Power Sources*, 2006, vol. 15, pp. 1322–1327.
- Dai K-H., Xie Y-T., Wang Y-J., Song Z-S., Qilu. Effect of fluorine in the preparation of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  via hydroxide co-precipitation. *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, pp. 3257–3261.
- Deng C., Zhang S., Ma L. Sun Y. H., Yang S. Y., Fu B. L., Liu F. L., Wu Q. Effects of precipitator on the morphological, structural and electrochemical characteristics of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  prepared via carbonate co precipitation. *J. Alloys and Compd.*, 2011, vol. 509, pp. 1322–1327.
- Chuan-yue H., Jun G., Yong D., Hong-hui X., Yue-hui H. Effects of synthesis conditions on layered  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  positive-electrode via hydroxide co-precipitation method for lithium-ion batteries. *Trans. Nonferrous met. Soc. China*, 2011, vol. 21, pp. 114–120.
- Cho T-H., Shiosaki Y., Noguchi H. Preparation and characterization of layered  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  as a cathode material by an oxalate co-precipitation method. *J. Power Sources*, 2006, vol. 159, pp. 1322–1327.
- Guo J., Jiao L. F., Yuan H. T., Li H. X., Zhang M., Wang Y. M. Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  prepared by the metal acetates decomposition method. *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, pp. 3731–3735.
- Ju S. H., Kim D. Y., Kang Y. C. The characteristics of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  particles prepared from precursor particles with spherical shape obtained by spray pyrolysis. *Ceram Int.*, 2007, vol. 33, pp. 1093–1098.
- Kim J-M., Kumagai N., Kadoma Y, Yashiro H. Synthesis and electrochemical properties of lithium nonstoichiometric  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_{2+\delta}$  prepared by a spray drying method. *J. Power Sources*, 2007, vol. 174, pp. 473–479.
- Lin B., Wen Z., Gu Z., Huang S. Morphology and electrochemical performance of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  cathode material by a slurry spray drying method. *J. Power Sources*, 2008, vol. 175, pp. 564–569.
- Rileya L. A., Van Attac S., Cavanagh A. S., Yan Y., Georgee S. M., Liuc P., Dillon A. C., Hee S-H. Electrochemical effects of ALD surface modification on combustion synthesized  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  as a layered-cathode material. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 3317–3324.
- Guo J., Jiao L. F., Yuan H. T., Li H. X., Zhang M., Wang Y. M. Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  prepared by the metal acetates decomposition method. *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, pp. 3731–3735
- Wen J-W., Zhang D-W., Teng Y-C., Chen C-H., Xiong Y. One-step synthesis and improved electrochemical performance of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  by a modified radiated polymer gel method. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, pp. 2306–2310.
- Mukasyan A. S., Epstein P., Dinka P. Solution combustion synthesis of nanomaterials. *Proc. Combust. Inst.*, 2007, vol. 31, pp. 1789–1795.
- Nefedova K. V., Zhuravlev V. D. Issledovanie usloviy sinteza tonkodispersnyh oksidov nikelya, kobalta I marganza [Investigation of the conditions of synthesis of fine oxides of nickel, cobalt and manganese]. *J. Perspektivnye Materialy*, 2011, no. 12, pp. 380–386 (in Russian).
- Zhuravlev V. D., Bamburov V. G., Ermakova L. V., Lobachevskaya N. I. Synthesis of Functional Materials in Combustion Reactions. *Physics of Atomic Nuclei*, 2015, vol. 77, no. 12, pp. 1–17.
- Zhuravlev V. D., Shekoldin S. I., Nefedova K. V. Sposob poluchenia katodnogo materiala dlia lityi ionnykh akkumuliyatorov [A method for producing a cathode material for lithium-ion batteries]. Patent RF no. 2451369. 2012. MPK H01M 4/52 (in Russian).
- Periasamy P., Kalaiselvi N., Kim H. S. High Voltage and High Capacity Characteristics of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  Cathode for Lithium Battery Applications. *Intern. J. Electrochem. Sci.*, 2007, vol. 2, pp. 689–699.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Журавлёв Виктор Дмитриевич** – канд. хим. наук, зав. лабораторией, Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург. Служебный телефон: +7(343)374–50–05, e-mail: zhvd@ihim.uran.ru

**Бушкова Ольга Викторовна** – д-р хим. наук, главный научный сотрудник, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург; ведущий научный сотрудник, Институт проблем химической физики РАН, Московская обл., Черноголовка. Служебный телефон: +7 (343) 362–34–89, e-mail: ovbushkova@rambler.ru

**Пачуев Андрей Викторович** – инженер, ПАО «Сатурн», Краснодар. Служебный телефон: +7(861)252–37–49. e-mail: sector211@geo.cuban.ru

**Нефёдова Ксения Валерьевна** – научный сотрудник, Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург. Служебный телефон: 8–343–374–50–05, e-mail: nefedova@ihim.uran.ru