

УДК 546.05, 546.06

КРИОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ДЛЯ Li-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

К. А. Куриленко¹, О. А. Брылев², Т. В. Филиппова¹, А. Е. Баранчиков³, О. А. Шляхтин¹

¹Химический Факультет, ²Факультет Наук о Материалах,

Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

kostik_msu@mail.ru, brylev@inorg.chem.msu.ru, tania.filippova@inorg.chem.msu.ru,

a.barantchikov@gmail.com, oleg@inorg.chem.msu.ru

PACS 61.05.cp, 61.72.Ff

Ультрадисперсные катодные материалы состава $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ впервые получены криохимическим методом из растворов различного анионного состава. Термолиз криохимических прекурсоров проводился при температурах 800–950 °С. С помощью методов РФА и растровой электронной микроскопии установлено, что размер частиц, степень кристалличности и катионное упорядочение ионов Ni^{2+} и Li^+ между подрешетками $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ увеличиваются с увеличением температуры термообработки до 900 °С. Показано, что порошки $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, полученные из нитратного прекурсора при температуре 900 °С, обладают наиболее высокими степенями кристалличности и катионного упорядочения.

Ключевые слова: ультрадисперсные порошки, криохимический синтез, катодные материалы, литий-ионные аккумуляторы.

1. Введение

Современная мобильная электроника предъявляет все более высокие требования к мощности и емкости источников энергии. По сравнению с никель-кадмиевыми и никель-металлгидридными литий-ионные аккумуляторы обладают более высокой удельной энергией, практической емкостью и большим сроком эксплуатации.

Электрохимические характеристики литиевых аккумуляторов определяются, прежде всего, свойствами электродных материалов. В последнее время широко исследуются катодные материалы на основе $\text{LiNi}_x\text{Mn}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$, которые обладают высокими электрохимическими характеристиками, а также более предпочтительны с экологической и экономической точек зрения, чем LiCoO_2 [1, 2].

Материалы на основе $\text{LiNi}_x\text{Mn}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$ относятся к структурному типу $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Их структура состоит из слоев октаэдров MO_6 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) и расположенных между ними ионов лития, образующих две катионные подрешетки. Более детальное исследование структуры [2–5] показало возможность частичного обмена ионов Li^+ и Ni^{2+} между катионными подрешетками, который реализуется благодаря сходству их ионных радиусов (0,69 Å и 0,76 Å, соответственно). Поскольку транспорт ионов лития в твердой фазе происходит только в пределах литиевой подрешетки, увеличение степени катионного упорядочения приводит к ухудшению электрохимических параметров катодного материала, в частности, к снижению его удельной электрохимической емкости [5].

Во многих работах показано, что метод синтеза прекурсоров (золь-гель [6], соосаждение [7, 8], криохимический метод [9, 10]) и условия их дальнейшей термообработки

оказывают значительное воздействие на электрохимические параметры катодных материалов; при этом влияние способа получения $\text{LiNi}_x\text{Mn}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$ на его свойства пока изучено недостаточно [8].

Криохимический метод, позволяющий получать многокомпонентные материалы с высокой степенью химической однородности [11], ранее успешно применялся для синтеза катодных материалов состава $\text{Li}_{1.131}\text{Co}_{0.122}\text{Mn}_{0.504}\text{Ni}_{0.243}\text{O}_2$ [10] и $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ [12], однако для получения материалов на основе $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ он ранее не использовался.

В настоящей работе исследовано влияние химической и термической предыстории на фазообразование и микроморфологию порошков $\text{LiNi}_x\text{Mn}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$, синтезированных криохимическим методом.

2. Экспериментальная часть

Для приготовления растворов солей переходных металлов использовались следующие реактивы: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (чда), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%+, Alfa Aesar), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (чда), $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч), $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (чда).

2.1. Криохимический синтез и термическая обработка

Для приготовления растворов нитрата и ацетата лития к навеске карбоната лития при перемешивании добавлялась кислота (азотная или уксусная) до полного его растворения; затем к полученному раствору приливались рассчитанные объёмы растворов солей переходных металлов. Были приготовлены три раствора, содержащие следующие соли лития, никеля, марганца и кобальта в мольном соотношении 1,05:0,4:0,4:0,2:

- 1) $\text{LiNO}_3 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (в дальнейшем нитратный прекурсор);
- 2) $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (ацетатный прекурсор);
- 3) $\text{LiNO}_3 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (нитрат-ацетатный прекурсор).

Растворы были диспергированы через форсунку в жидкий азот при постоянном перемешивании. После испарения азота полученные криогранулы помещались в сублиматор Labconco Freezone 7948030 (USA) и подвергались сублимационному обезвоживанию при давлении 0,2–0,5 мбар при постепенном повышении температуры с -40 до $+30$ °C в течение 72 часов.

Термическое разложение проводилось в трубчатой печи Nabertherm с использованием кварцевого реактора. Небольшие количества солевых порошков-прекурсоров, полученных в результате сублимационной сушки, помещались в алундовые тигли и подвергались термическому разложению и последующей термообработке на воздухе при температурах 800–950 °C в течение 3 часов. Скорость нагрева составляла 1000 °/мин.

2.2. Исследование образцов

Элементный анализ проводился методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной аргоновой плазмой (ICP-MS) на масс-спектрометре Perkin Elmer Elan DRC II. Для анализа использовали пробы с содержанием ионов Li^+ , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} не более 10 мг/л. Для построения градуировочного графика применялись стандарты с концентрациями ионов соответствующих металлов 0,1, 1, 3, 10 и 30 мг/л.

Термический анализ осуществлялся с использованием термоанализатора Perkin Elmer Diamond TG/DTA (чувствительность 0,2 мкг, атмосфера — воздух) в интервале температур 20–1000 °C. Скорость нагрева составляла 5 °/мин.

Рентгенографические эксперименты проводили на дифрактометре с вращающимся анодом Rigaku D/MAX 2500 (Rigaku, Япония) в режиме отражения (геометрия Брегга — Брентано) с использованием $\text{Cu K}_{\alpha\text{cp}}$ излучения и графитового монохроматора. В качестве

внутреннего стандарта использовался кремний. Параметры работы генератора рентгеновского излучения: ускоряющее напряжение 50 кВ, ток накала катода 250 мА (суммарная мощность рентгеновской трубки — 12,5 кВт). Параметры съемки: интервал углов 10–90°, шаг по 2θ — 0,02°, скорость регистрации спектров — 5° 2θ /мин. Обработку дифрактограмм и уточнение параметров кристаллической решетки проводили в пакете программ Win XPow.

Анализ методом растровой электронной микроскопии проводился на приборе Carl Zeiss NVision 40 при ускоряющем напряжении $U = 0,1\text{--}30$ кВ. Увеличение при съемке микрофотографий составляло от $\times 20000$ до $\times 150000$.

3. Результаты и их обсуждение

По данным термогравиметрии, термическое разложение криохимических прекурсоров завершается при температуре около 450 °С (рис. 1а). Более низкая температура разложения ацетатного и нитрат-ацетатного прекурсора по сравнению с нитратным, по-видимому, связана с протеканием процессов внутреннего окисления-восстановления. На термограммах ацетатного и нитрат-ацетатного прекурсоров наблюдается наличие ступени при 270–450 °С, которая указывает на образование и последующее взаимодействие карбоната лития с оксидами переходных металлов, образующихся при термоллизе соответствующих солей. Экзотермические пики на кривых ДТА этих прекурсоров (рис. 1б) в районе 230–270 °С, по-видимому, отвечают тепловому эффекту реакций окисления летучих продуктов термоллиза, выделяющихся при разложении ацетатов переходных металлов.

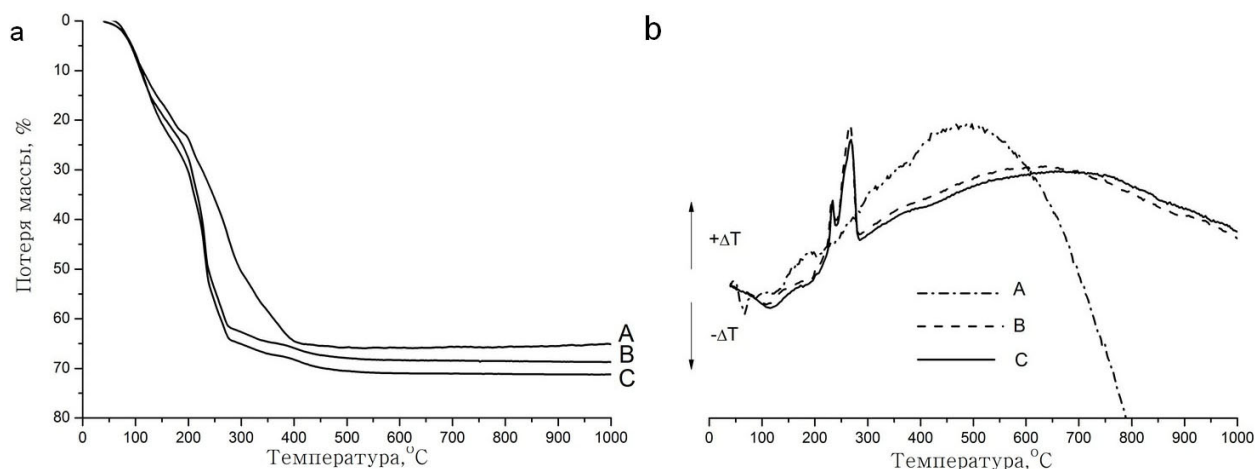


РИС. 1. Термогравиметрические (а) и ДТА (б) кривые прекурсоров, синтезированных криохимическим методом: А) нитратного, В) ацетатного, С) нитрат-ацетатного

Согласно литературным данным [1,2], образование однофазного $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ происходит уже при 500 °С, однако для завершения процессов кристаллографического упорядочения требуются температуры свыше 800 °С.

Анализ результатов рентгенофазового анализа (рис. 2) показывает, что изотермический отжиг при температурах 800–950 °С приводит к получению практически однофазных материалов $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$. Это согласуется с данными элементного анализа, представленного в таблице 1, согласно которым состав синтезированных материалов полностью соответствует соотношению переходных металлов в исходном растворе за исключением

ТАБЛИЦА 1. Результаты элементного анализа $\text{Li}_A\text{Mn}_B\text{Ni}_C\text{Co}_D\text{O}_2$, полученных при различных температурах

Прекурсор	Температура термообработки	A (Li)	B (Mn)	C (Ni)	D (Co)
Нитратный	800°C	0,99(6)	0,409(8)	0,406(5)	0,203(2)
	850°C	0,99(5)	0,410(2)	0,405(4)	0,202(1)
	900°C	0,98(7)	0,406(4)	0,405(3)	0,203(4)
	950°C	0,97(6)	0,409(4)	0,404(3)	0,203(5)
Нитрат-ацетатный	800°C	1,04(5)	0,407(5)	0,406(6)	0,204(4)
	850°C	1,04(6)	0,406(6)	0,408(5)	0,204(5)
	900°C	1,03(4)	0,408(6)	0,407(4)	0,204(5)
	950°C	1,03(4)	0,405(3)	0,405(4)	0,206(6)
Ацетатный	800°C	1,01(3)	0,409(6)	0,409(5)	0,207(3)
	850°C	1,00(5)	0,407(6)	0,407(5)	0,208(4)
	900°C	0,99(5)	0,410(5)	0,407(4)	0,206(4)
	950°C	0,98(4)	0,409(3)	0,407(4)	0,207(5)

лития, содержание которого незначительно меньше исходного. Это может свидетельствовать о частичном испарении Li_2O при высокотемпературной термообработке криохимических прекурсоров.

Дифрактограммы образцов, полученных при термическом разложении нитратного прекурсора при различных температурах, приведены на рис. 2. При увеличении температуры термообработки увеличивается кристалличность полученных веществ, что выражается, в частности, в уменьшении ширины пика (104) на половине высоты (FWHM) (см. табл. 2). Расщепление пар рефлексов (012)/(006) и (018)/(110) характеризует степень катионного упорядочения ионов лития и переходных металлов в кристаллической решетке $\text{LiNi}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ [6]. Оно наиболее явно выражено для образцов, полученных при 900 °С,

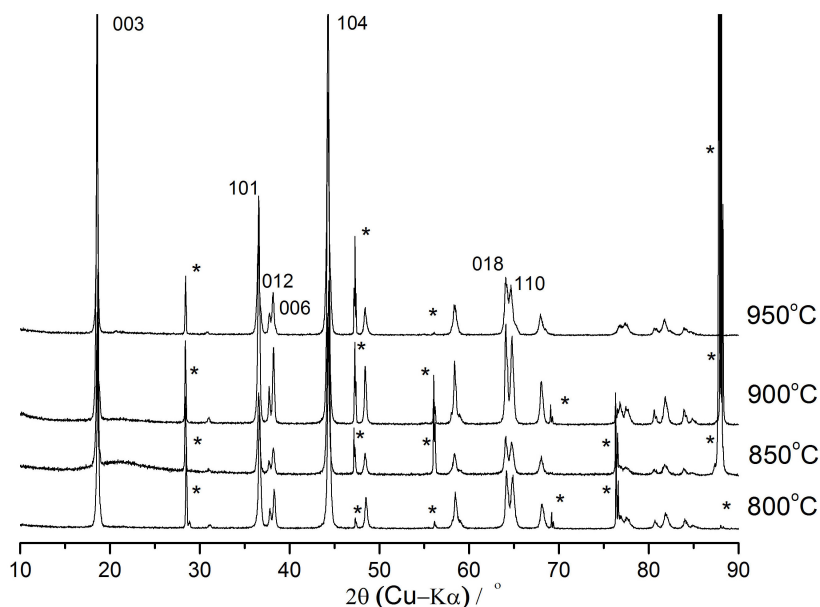


РИС. 2. Дифрактограммы образцов $\text{LiNi}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ полученных из нитратного прекурсора при температурах 800–950 °С. * — пики кремния

ТАБЛИЦА 2. Параметры элементарной ячейки образцов $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, полученных из нитратного прекурсора при различных температурах

Температура термообработки	a, Å	c, Å	c/3a	V, Å ³	I(003)/I(104)	FWHM ^o ₁₀₄
800 °C	2,8764(4)	14,279(5)	1,654	102,31(2)	0,74	0,31
850 °C	2,8745(3)	14,270(7)	1,654	102,11(3)	0,82	0,29
900 °C	2,8746(4)	14,278(6)	1,656	102,17(6)	0,91	0,24
950 °C	2,8733(2)	14,262(5)	1,654	101,97(1)	0,80	0,25

в то время как для материалов, полученных при 950 °C, расщепление заметно меньше. Возможно, это связано с началом термического распада или фазового превращения $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ при этой температуре, первой ступенью которого является увеличение степени катионного разупорядочения Li^+ и ионов переходных металлов в его слоистой кристаллической решетке.

В области $2\theta \sim 31^\circ$ наблюдается не относящийся к синтезируемой фазе пик, который практически не изменяет свою интенсивность при увеличении температуры синтеза. Подобный пик наблюдается также на дифрактограммах образцов, полученных термолизом ацетатного прекурсора (рис. 3В). Fujii и др. [13] при изучении влияния недостатка лития на фазообразование $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2$ ($x = 0,742 - 1$) относили его к пику (220), соответствующему шпинели LiMn_2O_4 . Действительно, как показывает элементный анализ (табл. 1), в образцах, полученных из нитратного и ацетатного прекурсоров, количество лития на 3% меньше, чем в продуктах термолиза нитрат-ацетатного прекурсора, в которых данного пика шпинели не наблюдается. Ввиду этого можно предположить, что образцы, полученные термическим разложением указанных прекурсоров, также содержат незначительные примеси шпинельной фазы, содержание лития в которой значительно меньше, чем в $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2$. При этом следует отметить, что шпинель LiMn_2O_4 также электрохимически активна и обладает довольно значительной электрохимической емкостью (130 мАч/г). Вследствие этого присутствие данной примеси не должно негативно сказываться на электрохимических свойствах полученных материалов.

Параметры элементарной ячейки a и c практически не изменяются при увеличении температуры термообработки. Значение отношения $c/3a$ для образца, полученного из нитратного прекурсора при 800 °C, составляет 1,654 и незначительно увеличивается при повышении температуры отжига до 900 °C, что может свидетельствовать об уменьшении количества ионов переходных металлов в слоях Li^+ . Whittingham [14], исследуя изменение отношения параметров $c/3a$ при изменении содержания кобальта в соединениях $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_{2y}\text{O}_2$, для состава $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, получил значение 1,657. При этом было показано, что количество ионов никеля, которые находятся в позициях ионов лития, не превышает 3% и при увеличении температуры термообработки до 900 °C практически не изменяется, что хорошо согласуется с результатами данной работы (табл. 3).

На рис. 3 приведены дифрактограммы порошков $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, полученных термическим разложением различных криохимических прекурсоров при 900 °C. Согласно соотношению интегральных интенсивностей пиков (003)/(104), а также степени расщепления пар рефлексов (012)/(006) и (018)/(110), наибольшим катионным упорядочением обладает материал, полученный из нитратного прекурсора при 900 °C. Это может быть связано с локальным увеличением температуры системы при окислении летучих продуктов разложения ацетатного и нитрат-ацетатного прекурсоров (см. рис. 1б), и последующим

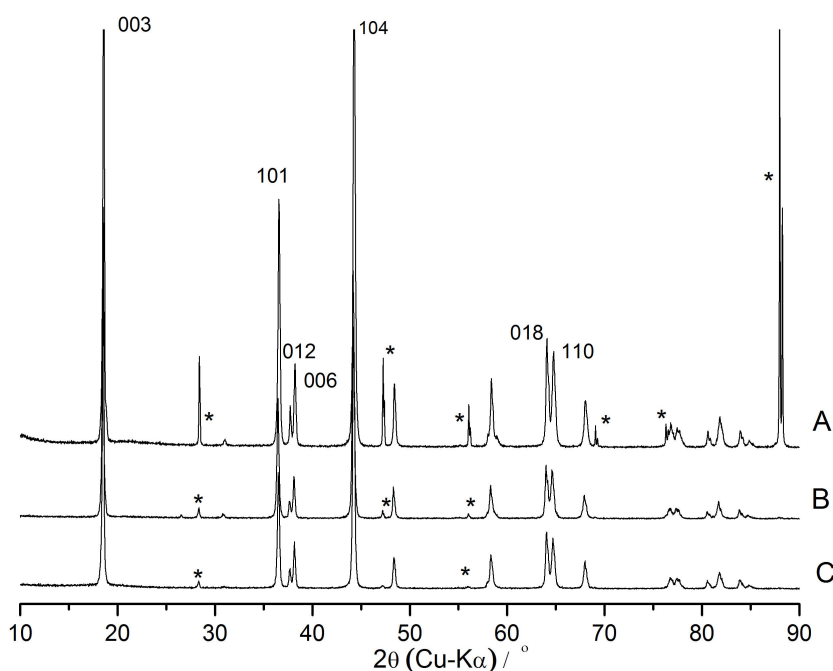


Рис. 3. Дифрактограммы образцов $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, полученных при $900\text{ }^\circ\text{C}$ из: А) нитратного прекурсора, В) ацетатного прекурсора, С) нитрат-ацетатного прекурсора

ТАБЛИЦА 3. Параметры элементарной ячейки образцов $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, полученных при $900\text{ }^\circ\text{C}$ из различных прекурсоров

Прекурсор	a , Å	c , Å	$c/3a$	V , Å ³	$I(003)/I(104)$	FWHM°_{104}
нитратный	2,8746(4)	14,278(6)	1,656	102,17(6)	0,91	0,24
ацетатный	2,8756(4)	14,266(5)	1,654	102,16(2)	0,82	0,25
нитрат-ацетатный	2,8753(2)	14,277(4)	1,655	102,21(4)	0,89	0,25

катионным разупорядочением лития и ионов переходных металлов при температурах выше $900\text{ }^\circ\text{C}$, аналогичным наблюдаемому на рис. 2 при $950\text{ }^\circ\text{C}$.

Согласно данным растровой электронной микроскопии, размер кристаллитов $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ монотонно растет при увеличении температуры синтеза от 70 нм для $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ до 350 нм при $T = 950\text{ }^\circ\text{C}$.

При увеличении температуры синтеза увеличивается также степень агрегированности частиц. При термолизе нитратного прекурсора при $950\text{ }^\circ\text{C}$ размер агрегатов может достигать 500 нм и более. Аналогичные зависимости наблюдаются и для остальных прекурсоров. На рис. 4(В, С, D) приведены микрофотографии порошков $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, полученных термолизом при $900\text{ }^\circ\text{C}$ нитратного, ацетатного и нитрат-ацетатного прекурсоров, соответственно. Из приведенных данных следует, что размер кристаллитов порошка, полученного из нитратного прекурсора, составляет 150–200 нм, в то время как для ацетатного и нитрат-ацетатного прекурсоров соответствующие значения составляют около 250 нм. Это также может быть связано с особенностями механизма термолиза ацетатсодержащих прекурсоров и, в частности, с экзотермическим окислением на воздухе СО и других летучих продуктов, образующихся при их разложении, о чем свидетельствуют экзотермические пики на кривых ДТА (рис. 1б) ацетатного и нитрат-ацетатного прекурсоров. В случае термолиза таких прекурсоров при $900\text{ }^\circ\text{C}$ протекание экзотермических процессов

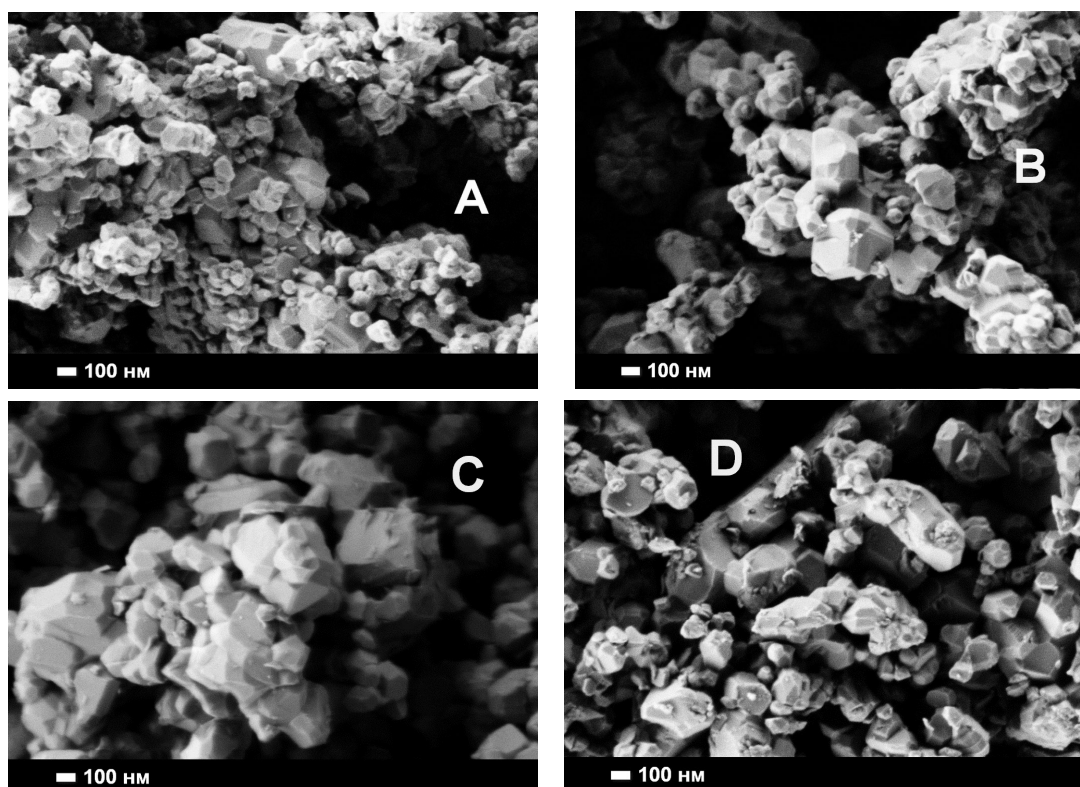


РИС. 4. Микрофотографии образцов $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, полученных из нитратного прекурсора при температурах: А) 800 °С, В) 900 °С, С) ацетатного и D) нитрат-ацетаного прекурсоров при температуре 900 °С

приводит к локальному повышению температуры в системе и дальнейшему увеличению подвижности отдельных частиц, приводящей к ускорению процессов агрегации и роста кристаллитов.

4. Заключение

В результате выполнения данной работы показано, что с увеличением до 900 °С температуры синтеза $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ из криохимических прекурсоров увеличивается упорядочение распределения Li^+ и ионов переходных металлов между подрешетками кристаллической структуры $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$. Об этом свидетельствуют увеличение расщепления пар рефлексов (012)/(006) и (018)/(110), а также увеличение соотношения интенсивностей пиков (003)/(104). Однако при дальнейшем росте температуры термообработки свыше 900 °С начинается обратный процесс, что может быть связано с началом высокотемпературного распада фазы $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$. Установлено, что при увеличении температуры синтеза наблюдается увеличение размера кристаллитов от 70 нм для температуры 800 °С до 350 нм для температуры 950 °С. Оксидные порошки, полученные из ацетатного и нитрат-ацетатного прекурсоров, характеризуются более крупным размером кристаллитов по сравнению с аналогичными порошками, полученными из нитратных прекурсоров. Наблюдаемое различие, по-видимому, связано с локальным увеличением температуры, а, соответственно, и подвижности частиц при экзотермическом окислении летучих продуктов в ходе термолитиза ацетатсодержащих прекурсоров.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-08-01241а) и Государственной программы поддержки ведущих научных школ (проект НШ-2602.2012.3).

Литература

- [1] Ohzuku T., Makimura Y. Layered Lithium Insertion Material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Lithium-Ion Batteries // *Chemistry Letters*. — 2001. — V. 30, No. 7. — P. 642–643.
- [2] MacNeil D.D., Lu Z., Dahn J.R. Structure and electrochemistry of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1/2$) // *Journal of the Electrochemical Society*. — 2002. — V. 149, No. 10. — P. 1332–1336.
- [3] Yoshio M., Noguchi H., et al. Preparation and properties of $\text{LiCo}_y\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ as a cathode for lithium ion batteries // *Journal of Power Sources*. — 2000. — V. 90, No. 2. — P. 176–181.
- [4] Ngala J.K., Chernova N.A., et al. The synthesis and electrochemical behavior of layered $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ compound // *Journal of Materials Chemistry*. — 2004. — V. 14. — P. 214–220.
- [5] Sun Y., Ouyang C., et al. Effect of Co content on rate performance of $\text{Li}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Ni}_{0.5-x}\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries // *Journal of the Electrochemical Society*. — 2004. — V. 151, No. 4. — P. 504–508.
- [6] Santhanam R., Jones P., Sumana A., Rambabu B. Influence of lithium content on high rate cycleability of layered $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.30}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ cathodes for high power lithium-ion batteries // *Journal of Power Sources*. — 2010. — V. 195. — P. 7391–7396.
- [7] Ma M., Chernova N.A., et al. Structural and electrochemical behavior of $\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ // *Journal of Power Sources*. — 2007. — V. 165. — P. 517–534.
- [8] Shinova E., Stoyanova R., et al. Cationic distribution and electrochemical performance of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ electrodes for lithium-ion batteries // *Solid State Ionics*. — 2008. — V. 179. — P. 2198–2208.
- [9] Choi S.H., Shlyakhtin O.A., Kim J., Yoon Y.S. Structural and electrochemical properties of $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.7$) cathode materials for lithium-ion batteries // *Journal of Power Sources*. — 2005. — V. 140. — P. 355–360.
- [10] Shi S.J., Tu J.P., et al. Synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_{1.131}\text{Mn}_{0.504}\text{Ni}_{0.243}\text{Co}_{0.122}\text{O}_2$ cathode materials for lithium ion batteries via freeze drying // *Journal of Power Sources*. — 2013. — V. 221. — P. 300–307.
- [11] Tretyakov Yu.D., Oleynikov N.N., Shlyakhtin O.A. *Cryochemical technology of advanced materials*. — Chapman & Hall, 1997. — 323 p.
- [12] Yoon Y.S., Choi S.H., Oh Y.J. Freeze drying synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode materials // *Electrochimica Acta*. — 2004. — V. 50. — P. 505–509.
- [13] Fujii Y., Miura H., et al. Structural and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$: Calcination temperature dependence // *Journal of Power Sources*. — 2007. — V. 171. — P. 894–903.
- [14] Whittingham M.S. *Lithium batteries and cathode materials* // *Journal of the American Chemical Society*. — 2004. — V. 104. — P. 4271–4301.

FREEZE DRYING SYNTHESIS OF $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ CATHODE MATERIALS FOR LITHIUM-ION BATTERIES

K. A. Kurilenko¹, O. A. Brylev², T. V. Filippova¹, A. E. Baranchikov³, O. A. Shlyakhtin¹

¹Department of Materials Science, ²Chemistry Department,
M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

³N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAN, Moscow, Russia

For the first time, ultradispersed cathode materials $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ were obtained from freeze dried precursors with different anionic composition. The thermal decomposition of freeze drying precursors was carried out at 800–950 °C. By using XRD and SEM techniques, it was shown that particle size, crystallinity and cation ordering of Ni^{2+} and Li^+ ions enhance with increasing thermal treatment temperature up to 900 °C. It was established that $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ powders obtained from nitrate precursor at 900 °C possess the highest degree of crystallinity and cation ordering.

Keywords: ultradispersed powders, freeze drying, cathode materials, lithium-ion battery.