

УДК 544.015.3

## ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМЕ Li–Ni–Mn–Co–O

© 2019 г. Г. Д. Нипан<sup>1</sup>, \*, А. И. Клындюк<sup>2</sup>, \*\*<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Россия, 119991 Москва, Ленинский пр., 31<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет, Беларусь, 220006 Минск, ул.Свердлова, 13а

\*e-mail: nipan@igic.ras.ru

\*\*e-mail: klyndyuk@belstu.by

Поступила в редакцию 31.05.2018 г.

На основе опубликованных экспериментальных работ оценена концентрационная протяженность твердых растворов LNMCO1, LNMCO2, LNMCO3 и LNMCO4 системы Li–Ni–Mn–Co–O, обладающих структурами галита – Li(Ni,Mn,Co)O, феррита  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> – Li(Ni,Mn,Co)O<sub>2</sub>, манганита – Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> и шпинели – Li(Ni,Mn,Co)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Рассмотрены стабильные многофазные равновесия с их участием в широком диапазоне температур и парциальных давлений кислорода.

**Ключевые слова:** многокомпонентные оксидные системы, фазовые равновесия**DOI:** 10.1134/S0002337X19020088

Всесторонние исследования твердых растворов (ТР) опираются прежде всего на их кристаллическую структуру. Концентрационный полиморфизм многокомпонентных систем позволяет, с одной стороны, сохранять структуру ТР при варьировании химического состава (ХС), а с другой – получать ТР разной структуры при тождественном ХС. Отдельно взятый состав ТР можно представить химической формулой (ХФ), но для описания всей области гомогенности ТР, изменяющейся в зависимости от температуры и давления, ХФ лучше не использовать. Как правило, материаловеды, сторонники стехиометрического формализма, исследуют ТР с одним и тем же целочисленным соотношением химических элементов, что приводит к повторяемости физических измерений для выбранного ХС, но не способствует исследованию изменений физического свойства во всей концентрационной области твердого раствора, включая граничные составы. Более того, при стехиометрическом подходе практически не рассматриваются фазы, находящиеся в равновесии с ТР и, наряду с температурой и давлением, определяющие его граничные ХС.

С этой точки зрения показательны исследования ТР системы Li–Ni–Mn–Co–O, обусловленные поиском катодных материалов для повсеместно используемых литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). После пионерских работ с образцами брутто-состава LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> [1, 2] материалы с ограниченным набором стехиометрических соотношений Li : Ni : Mn : Co стали центральным объектом изучения, и систематический анализ фазо-

вых состояний системы Li–Ni–Mn–Co–O остался без должного внимания. Проблема стала заметной после неоднократных попыток разработки композиционных катодных материалов для ЛИА, содержащих кристаллиты системы Li–Ni–Mn–Co–O различных структур, в том числе композиционные материалы типа ядро/оболочка [3, 4]. Равновесная концентрация компонентов в сосуществующих кристаллитах, зависящая от фазового состояния, определяет воспроизводимость исходных свойств материалов системы Li–Ni–Mn–Co–O и, в конечном итоге, возобновляемость ЛИА. Более того, градиент концентраций в рамках однофазной кристаллической структуры [3, 4] ставит под вопрос возможность использования материала во вторичных источниках тока из-за невозможности электрохимических параметров при перезарядке ЛИА.

Фрагментарные исследования превращений твердых растворов LNMCO1, LNMCO2, LNMCO3 и LNMCO4 системы Li–Ni–Mn–Co–O, обладающих соответственно структурами галита, феррита  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, манганита Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> и шпинели, не позволяют получить цельную диаграмму фазовых состояний, показывающую барические, температурные и концентрационные интервалы существования ТР, а в идеале представляющую объемы гомогенности ТР в координатах давление–температура–состав. Так, например, в работе [5] на трех изоконцентрационных разрезах (Co – 10, 20 и 30 мол. %) тетраэдра Li–Ni–Mn–Co очерчены области гомогенности LNMCO1, LNMCO2 и LNMCO4, однако даже при концентрационном ограниче-

нии 0–30 мол. % Co границы гомогенности ТР в выбранных условиях синтеза (800°C, атмосфера кислорода ( $p(\text{O}_2) = 1$  атм)) не соответствуют границам гомогенности ТР в условиях эксплуатации ЛИА.

В настоящем обзоре на основе опубликованных экспериментальных работ оценена концентрационная протяженность ТР (LNMC01, LNMC02, LNMC03, LNMC04) системы Li–Ni–Mn–Co–O и рассмотрены стабильные многофазные равновесия с участием ТР в широком диапазоне температур и парциальных давлений кислорода.

**Твердый раствор LNMC01 со структурой галита (*Fm3m*).** Моноксиды NiO, MnO и CoO кристаллизуются в структуре галита (NaCl) и образуют между собой непрерывные ТР [6, 7] в ограниченных интервалах температур  $T$  и парциальных давлений кислорода  $p(\text{O}_2)$ . Наложение ( $p(\text{O}_2)$ ,  $T$ )-областей дивариантных равновесий MO–O<sub>2</sub> для бинарных систем Ni–O, Mn–O и Co–O позволяет установить условия существования гомогенного ТР, для которого введение лития ограничивается составами  $\text{Li}_{0.3}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})_{0.7}\text{O}$  [8–11]. Стабильное существование, при всех соотношениях Ni : Mn : Co, однофазного LNMC01 определяется давлением кислорода в равновесии  $\text{MnO–Mn}_3\text{O}_4\text{–O}_2$ : величины  $p(\text{O}_2)$  не должны превышать  $10^{-5}$  Па при 800°C и  $10^{-2}$  Па при 1000°C [12]. Что касается нижней границы  $p(\text{O}_2)$ , связанной с равновесиями M–MO–O<sub>2</sub>, то для указанных температур ее сложно корректно оценить. В концентрационном тетраэдре квазичетверной системы  $\text{Li}_2\text{O–NiO–MnO–CoO}$  однофазный LNMC01 способен заполнить объем от грани NiO–MnO–CoO до параллельного ей сечения при 20 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ . В общем случае, увеличение содержания лития приводит к появлению ТР на основе полиморфных модификаций  $\text{LiMO}_2$  (M – Ni, Mn, Co), в частности LNMC02 со структурой  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , а рост парциального давления кислорода – к образованию LNMC04 на основе шпинели  $\text{LiM}_2\text{O}_4$ .

**Твердый раствор LNMC02 со структурой  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (*R3m*).** Сложность использования в ЛИА кристаллических фаз на основе двойных оксидов  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  и  $\text{LiMnO}_2$  со слоистой структурой  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  [13], существующих стабильно в разных интервалах давлений кислорода, объясняет интерес к изоструктурному ТР, образуемому в системе Li–Ni–Mn–Co–O.

Стехиометрические кристаллиты  $\text{LiCoO}_2$  существуют в двух полиморфных модификациях – высокотемпературной ромбоэдрической (тип  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ) и низкотемпературной кубической (шпинель). Ромбоэдрический кобальтат хорошо циклируется (заряд–разряд) в диапазоне напряжений 2.5–4.3 В, его обратимая емкость не превышает 150 мА ч/г, так как при разрядке до  $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$  в результате по-

лиморфного превращения структура становится моноклинной, а при большом числе циклов постепенно образуется шпинель, что дополнительно понижает емкость. Кроме того, кобальтат лития характеризуется низкой термической стабильностью и заметной токсичностью.

Стоимость и токсичность  $\text{LiNiO}_2$ , на основе которого образуется ромбоэдрическая фаза типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , значительно ниже, чем  $\text{LiCoO}_2$ , а практическая емкость составляет около 200 мА ч/г, однако сложно получить кристаллит заданного состава с воспроизводимыми свойствами. Кроме того, при деинтеркаляции лития в процессе разрядки, как и в случае с  $\text{LiCoO}_2$ , наблюдается моноклинное искажение структуры, что снижает способность материала к обратимой интеркаляции лития [14, 15].

Отчасти проблему оптимизации электрохимических характеристик решил ТР состава  $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  [16], который, тем не менее, не закрыл тему безопасной эксплуатации ЛИА. Более термически устойчивым оказался  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$  [17, 18], обладающий хорошей циклируемостью и емкостью, достигающей 200 мА ч/г в интервале напряжений 2.0–4.5 В, но его получение представляет определенную сложность, так как стабильная модификация  $\text{LiMnO}_2$  имеет неизоморфную орторомбическую структуру. В итоге материаловеды обратились к ТР типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (LNMC02), образуемому в системе Li–Ni–Mn–Co–O [19–29], позволившему повысить термическую стабильность электродного материала при сохранении высоких электрохимических показателей ЛИА. Были исследованы различные серии составов  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  ( $x + y + z = 1$ ) [30]. При различных способах синтеза, после отжига на воздухе или в кислороде при температурах 800–1000°C в преобладающем большинстве случаев анализировались образцы:

– с эквимольным отношением Ni : Mn:

$\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_x\text{Co}_{1-2x}]\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1/2$ ) [31–33],  
 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.8}]\text{O}_2$  [34],  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.6}]\text{O}_2$  [35, 36],  
 $\text{LiNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  и  $\text{LiNi}_{0.375}\text{Mn}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$  [37],  
 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$  [38–42],  
 $\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$  [42],  $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{O}_2$   
 ( $0 < x \leq 0.1$ ) [43, 44],  $\text{LiNi}_{0.5-y}\text{Mn}_{0.5-y}\text{Co}_{2y}\text{O}_2$  ( $0 \leq 2y \leq 1$ ) [45, 46];

– с эквимольным отношением Mn : Co:

$\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.075}\text{Co}_{0.075}\text{O}_2$  (750°C) [21],  
 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  (750–780°C) [21, 47–49],  
 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$  (780°C) [21, 42],  
 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  [21, 36, 42, 49–52];

– с эквимольным отношением Ni : Co:

$\text{Li}(\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$  [36];

– с постоянным содержанием Co или Ni:

$\text{LiNi}_{0.75-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 0.25$ ) [53],  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$  [20],  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.15-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 0.15$ ) [54],  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0.05 \leq x \leq 0.15$ ) [20],  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.3-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0.05 \leq x \leq 0.25$ ) [20],  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.4-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0.05 \leq x \leq 0.35$ ) [20],  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_x\text{Co}_{0.4-x}\text{O}_2$  ( $0.15 \leq x \leq 0.25$ ) [55];

– а также с выборочным соотношением Ni : Mn : Co:

$\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_y\text{Co}_x\text{O}_2$  [56–58],  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  [21, 22, 42],  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  [49] и  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  [49].

Значительная часть исследований LNMCO2 связана с составом  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  [21–29, 36, 58–65], для которого характерна разрядная емкость на уровне 150 мА ч/г и высокая безопасность при сравнительно высокой термической устойчивости 300°C [21]. Увеличение содержания никеля в ряду  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  и  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.075}\text{Co}_{0.075}\text{O}_2$  приводит к повышению разрядной емкости до 210 мА ч/г при одновременном снижении термической устойчивости до 220°C [21].

Практический интерес с точки зрения использования в качестве электрода ЛИА представляет возможность интеркаляции и деинтеркаляции лития в LNMCO2 при сохранении однофазности. Возможность делиитирования ТР на основе  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $1/3 \leq x \leq 1$ ) [66],  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  ( $x > 0.69$ ) [67] и  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ,  $0.4 \leq a \leq 1$ ) [68] распространяется на LNMCO2. Электрохимическое делиитирование  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  в интервале температур 25–100°C до  $x = 0.25$  [61] или до  $x \sim 0.00$  [59, 62] сопровождается полиморфным переходом между гексагональными структурами при  $x = 0.8$  [62], в результате дальнейшего уменьшения  $x$  образуется моноклинная структура [63]. Отжиг на воздухе при 900°C приводит к тому, что для  $x \leq 0.89$  выделяется шпинелеподобная фаза, которая с ростом температуры появляется и в ТР идеализированного состава  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  [29]. Образцы  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  после электрохимического делиитирования до  $\text{Li}_{0.38}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  остаются однофазными [69]. Отжиг  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  в кислороде и на воздухе при 800–1000°C незначительно изменяет величину индекса кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) образцов, при этом их отжиг в азоте сильно (до 0.23) изменяет величину  $\delta$  [69]. Эти результаты подтверждаются другими авторами, например, образец  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ , отожженный при 850°C в кислороде и смесях  $\text{O}_2$ : $\text{N}_2$  (50 : 50, 21 : 79, 5 : 95), при содержании  $\text{O}_2$  в газовой фазе 5 об. %, потерял 2.14% от исходной массы [70].

Полученный при 800°C на воздухе LNMCO2 с исходными составами  $\text{LiNi}_{1-2y}\text{Mn}_y\text{Co}_y\text{O}_2$  ( $y = 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$ ) и  $\text{LiNi}_{0.5-y}\text{Mn}_{2y}\text{Co}_{0.5-y}\text{O}_2$  ( $y = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ ), делиитированный при температурах

150–210°C в атмосфере аргона до  $\text{Li}_{0.5}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ , превращается при отжиге на воздухе в метастабильную шпинель LNMCO4, из которой образуется галит LNMCO1, не функциональный для ЛИА [71].  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ , обогащенный литием до  $x = 1.12$  и отожженный на воздухе при 900°C, остается однофазным [29], а для  $\text{Li}_{1+y}\text{Ni}_x\text{Mn}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$  гомогенность вплоть до  $y = 0.20$  сохраняется при изменении  $x$  в интервале 0.33–0.475 [24], как, например, для  $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$  при отжиге до 1000°C [72]. Исследования  $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{1-x}]\text{O}_2$  показали, что гомогенность ТР нарушается при  $x = 0.17$  ( $\text{Li}_{1.41}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ ) [25].

В ряде случаев фазовый состав обогащенных литием материалов  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})_{1-x}\text{O}_2$  однозначно не установлен [73, 74]. При синтезе золь–гель–методом и последующем отжиге при 700–1000°C на воздухе образцов  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$  образуется композит LNMCO2 + LNMCO3 [75, 76]. Анализ системы  $\text{LiNiO}_2$ – $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ – $\text{LiCoO}_2$  привел к такому же результату, но граничные составы ТР, участвующих в равновесии, не определены [77]. Согласно [78], при совместном высушивании раствора  $2\text{LiNO}_3 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  с порошком  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  и последующем отжиге на воздухе при 900°C образовывались ТР составов  $0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  и  $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.3\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  [78].

В соответствии с приведенным анализом концентрационный объем LNMCO2 в условном тетраэдре составов  $\text{Li}_2\text{O}$ – $(\text{Ni}_2\text{O}_3)$ – $\text{Mn}_2\text{O}_3$ – $(\text{Co}_2\text{O}_3)$  способен заполнять пространство между плоскостями  $\text{Li}_{0.35}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_{2-\delta}$  и  $\text{Li}_{1.2}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_{2+\delta}$ , не достигая фигуративной точки  $\text{LiMnO}_2$ . В изобарно-изотермических условиях концентрационный полиэдр LNMCO2 сжимается и смещается в зависимости от парциального давления кислорода.

**Твердый раствор LNMCO3 со структурой  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  (C2/m).** Ряд исследователей рассматривают  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  как предельный состав в ряду твердых растворов  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$ ), однако совместное существование фаз LNMCO2 и LNMCO3 указывает на неправомерность такого подхода. В системе Li–Ni–Mn–Co–O твердый раствор LNMCO3 на основе  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  наименее изучен. Для  $\text{Li}_{2 \pm x}\text{MnO}_{3 \pm y}$ , в зависимости от парциального давления кислорода, величина  $x$  может достигать до 0.2 [11, 79], а дефицит по кислороду при соотношении Li : Mn = 2 : 1 варьироваться в пределах  $0 < y < 0.19$  [80]. Установлено, что ТР состава  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$  сохраняет структуру  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  [81].

**Твердый раствор LNMCO4 со структурой шпинели  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (Fd3m).** Значительный прикладной интерес представляет увеличение содержания в LNMCO2 дешевого и нетоксичного оксида марганца [82, 83], повышающего напряжение разряда и

термическую стабильность ЛИА. Однако при достижении некоторой предельной концентрации марганца нарушается гомогенность LNMCO2 и выделяются кристаллиты переменного состава со структурой шпинели LNMCO4. Нестехиометрическая шпинель на основе  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  также может использоваться как катодный материал для ЛИА [84], но наличие сложных фазовых превращений в системе Li–Mn–O [11], протекающих с участием стабильных и метастабильных твердых растворов, затрудняет ее практическое применение. Подобно слоистому LNMCO2, используемому вместо  $\text{LiCoO}_2$ , многокомпонентная шпинель LNMCO4 обладает рядом преимуществ по сравнению с основной фазой  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [85], но за исключением работы [5], где приведены три разреза TP (Co – 10, 20 и 30 мол. %) в изобарно-изотермическом тетраэдре Li–Ni–Mn–Co, а также отмечены шпинель образующие соединения  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  и  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ , реальные химические составы LNMCO4, участвующего в многофазных равновесиях, не оценены.

В системе Li–Mn–Co–O концентрационная область шпинели объединяет простые оксиды  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  с двойным оксидом  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . В квазибинарной системе  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ – $\text{Co}_3\text{O}_4$  сложно получить непрерывный TP со структурой шпинели, так как наложение ( $p(\text{O}_2)$ ,  $T$ )-областей дивариантных равновесий  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ – $\text{O}_2$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ – $\text{O}_2$  прекращается выше  $800^\circ\text{C}$  при  $p(\text{O}_2) \sim 10^3$  Па [12]. Соответственно, на воздухе в кубической шпинели  $\text{Co}_3\text{O}_4$  происходит замещение до  $\text{Co}_2\text{MnO}_4$  ( $\text{Co}_{2,02}\text{Mn}_{1,08}\text{O}_4$  [86] или  $\text{Co}_{1,7}\text{Mn}_{1,3}\text{O}_4$  [87]), затем появляется тетрагональная шпинель вероятного состава  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ , а при дальнейшем увеличении содержания Mn возникает равновесие шпинель (тетр.)–биксбиит  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  [87]. При введении Li образуется область гомогенности, которая объединяет  $(\text{Co}, \text{Mn})_3\text{O}_4$  с  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , захватывая составы  $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$  и  $\text{LiCoMnO}_4$  [87]. Нелитированная низкотемпературная шпинель  $\text{LiCo}_2\text{O}_4$  (или  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ,  $0 \leq x \leq 0.5$ ) не принадлежит стабильной области TP и образуется при использовании специальных методик синтеза [88, 89]. Подобным образом ведет себя шпинель  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$  [89, 90], однако при использовании золь–гель-метода синтеза при  $280^\circ\text{C}$  были получены TP  $\text{LiNi}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75$  и  $1$ ) [91]. В отсутствие лития для получения шпинели  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  используются гидротермальный синтез, золь–гель-методика и электрохимическое разложение с последующим отжигом при температурах, не превышающих  $300^\circ\text{C}$  [92].

В системе Li–Mn–Ni–O без особых проблем образуется смешанная шпинель  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ . Однако дальнейшее замещение Mn на Ni связано со значительными трудностями, так как  $\text{Ni}_3\text{O}_4$  может стабильно существовать только при избыточном давлении кислорода и  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  – гра-

ничный состав LNMCO4, участвующего в трехфазном равновесии с LNMCO1 и LNMCO2 ( $800^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{O}_2) = 100$  кПа) [18].

Область кубической шпинели в системе Ni–Mn–Co–O при  $800^\circ\text{C}$  на воздухе закрывает треугольник  $\text{Co}_3\text{O}_4$ – $\text{Mn}_{1,25}\text{Co}_{1,75}\text{O}_4$ – $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  и распространяется от  $\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{CoO}_4$  до граничных составов  $\text{Ni}_{0,5}\text{MnCo}_{1,5}\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_{0,75}\text{Mn}_{1,25}\text{CoO}_4$  и  $\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{1,5}\text{Co}_{1,25}\text{O}_4$  [93].

Таким образом, концентрационное пространство TP со структурой шпинели в системе значительно изменяется в зависимости от температуры и давления. Особый интерес представляют граничные составы LNMCO4, участвующего в многофазных равновесиях.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из громадного количества научных работ по катодным материалам для ЛИА на основе системы Li–Ni–Mn–Co–O рассмотрено около 90 работ, связанных с твердыми растворами LNMCO1, LNMCO2, LNMCO3 и LNMCO4, обладающими соответственно структурами галита –  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}$ , феррита  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  –  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ , манганита –  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  и шпинели –  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})_2\text{O}_4$ .

Показано, что фазовые равновесия с участием оксидных Mn-содержащих многокомпонентных TP требуют детального физико-химического изучения в рамках изобарно-изотермических квазичетырёхных систем [94, 95] для установления оптимальных температур, парциальных давлений кислорода и химических составов с целью получения эффективных катодных материалов ЛИА.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и при поддержке Министерства образования Республики Беларусь.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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 // Chem. Lett. 2001. V. 30. № 7. P. 642–643.
2. Lu Z., MacNeil D.D., Dahn J.R. Layered  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$  Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // Electrochem. Solid-State Lett. 2001. V. 4. № 12. P. A200–A203.
3. Sun Y.K., Myung S.T., Park B.C., Prakash J., Belharouak I., Amine K. High-Energy Cathode Material for Long-Life and Safe Lithium Batteries // Nature Mater. 2009. V. 8. № 4. P. 320–324.
4. Xu B., Qian D., Wang Z., Meng Y.S. Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries // Mater. Sci. Eng., R. 2012. V. 73. № 5/6. P. 51–65.
5. Brown C.R., McCalla E., Watson C., Dahn J.R. Combinatorial Study of the Li–Ni–Mn–Co Oxide Pseudo-

- quaternary System for Use on Li-Ion Battery Materials Research // ASC Comb. Sci. 2015. V. 17. P. 381–391.
6. Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.В., Майзель С.Г. Манганиты: равновесные и нестабильные состояния. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. С. 397.
  7. Suzuki R., Matsuura S., Nagase R., Suzuki T. Densification and Mechanical Property of NiO–CoO and NiO–CoO–MgO System Ceramics // J. Ceram. Soc. Jpn. 2000. V. 108. № 4. P. 412–415.
  8. Wu Y., Pasero D., McCabe E.E., Matsushima Y., West A.R. Formation of Disordered and Partially Ordered  $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$  // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. № 10. P. 1443–1448.
  9. Antolini E.  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  ( $0 < x \leq 0.3$ ) solid solutions: formation, structure and transport properties // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 82. № 3. P. 937–948.
  10. Sugiyama J., Noritake T., Hioki T., Itoh T., Hosomi T., Yamauchi H. A New Variety of  $\text{LiMnO}_2$ : High-Pressure Synthesis and Magnetic Properties of Tetragonal and Cubic Phases of  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$  ( $x \sim 0.5$ ) // Mater. Sci. Eng., B. 2001. V. 84. № 3. P. 224–232.
  11. Бузанов Г.А., Нипан Г.Д., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Фазовые равновесия с участием твердых растворов в системе Li–Mn–O // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 5. С. 551–558.
  12. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: URSS, 2015. 480 с.
  13. Julien C.M., Mauger A., Zaghib K., Groult H. Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries // Inorganics. 2014. V. 2. № 1. P. 132–154.
  14. Kim T., Park J., Change S.K., Choi S., Ryu J.H., Song H. The Current Move of Lithium Ion Batteries towards the Next Phase // Adv. Energy Mater. 2012. V. 2. № 7. P. 860–872.
  15. Blomgren G.E. The Development and Future of Lithium Ion Batteries // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. № 1. P. A5019–A5025.
  16. Ito Y., Ukyo Y. Performance of  $\text{LiNiCoO}_2$  Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries // J. Power Sources. 2005. V. 146. P. 39–44.
  17. Deng H., Belharouak I., Cook R.E., Wu H., Sun Y.K., Amine K. Nanostructured Lithium Nickel Manganese Oxides for Lithium-Ion Batteries // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. № 4. P. A447–A452.
  18. McCalla E., Rowe A.W., Shunmugasundaram R., Dahn J.R. Structural Study of the Li–Mn–Ni Oxide Pseudoternary System of Interest for Positive Electrodes of Li-Ion Batteries // Chem. Mater. 2013. V. 25. P. 989–999.
  19. Zhang X., Jiang W.J., Mauger A., Qi L., Gendron F., Julien C.M. Minimization of the Cation Mixing in  $\text{Li}_{1+x}(\text{NMC})_{1-x}\text{O}_2$  as Cathode Material // J. Power Sources. 2010. V. 195. № 5. P. 1292–1301.
  20. Wang L., Li J., He X., Pu W., Wan C., Jiang C. Recent Advances in Layered  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  Cathode Materials for Lithium Ion Batteries // J. Solid State Electrochem. 2009. V. 13. № 8. P. 1157–1164.
  21. Noh H.J., Youn S., Yoon C.S., Sun Y.K. Comparison of the Structural and Electrochemical Properties of Layered  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$  ( $x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$  and  $0.85$ ) Cathode Material for Lithium-Ion Batteries // J. Power Sources. 2013. Vol. 233, P. 121–130.
  22. Wu K., Wang F., Gao L., Li M.-R., Xiao L., Zhao L., Hu S., Wang X., Xu F., Wu Q. Effect of Precursor and Synthesis Temperature on the Structural and Electrochemical Properties of  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$  // Electrochim. Acta. 2012. V. 75. P. 393–398.
  23. 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. V. 159. № 2. P. 1322–1327.
  24. Shizuka K., Kobayashi T., Okahara K., Okamoto K., Kanazaki S., Kanno R. Characterization of  $\text{Li}_{1+y}\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  Positive Active Materials for Lithium Ion Batteries // J. Power Sources. 2005. V. 146. № 1–2. P. 589–593.
  25. Kim J.-M., Kumagai N., Kadoma Y., Yashiro H. Synthesis and Electrochemical Properties of Lithium Non-Stoichiometric  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_{2+\delta}$  Prepared by a Spray Drying Method // J. Power Sources. 2007. V. 174. № 2. P. 473–479.
  26. He P., Wang H., Qi L., Osaka T. Electrochemical Characteristics of Layered  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  and with Different Synthesis Conditions // J. Power Sources. 2006. V. 160. № 1. P. 627–632.
  27. Cho T.H., Park S.M., Yoshio M., Hirai T., Hideshima Y. 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 Carbonate Co-Precipitation Method // J. Power Sources. 2005. V. 142. № 1–2. P. 306–312.
  28. Santhanam R., Rambabu B. Improved High Rate Cycling of Li-rich  $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  Cathode for Lithium Batteries // Int. J. Electrochem. Sci. 2009. V. 4. № 12. P. 1770–1778.
  29. Fujii Y., Miura H., Suzuki N., Shoji T., Nakayama N. Structural and Electrochemical Properties of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ : Calcination Temperature Dependence // J. Power Sources. 2007. V. 171. № 2. P. 894–903.
  30. Wei Y., Zheng J., Cui S., Song X., Su Y., Deng W., Wu Z., Wang X., Wang W., Rao M., Lin Y., Wang C., Amine K., Pan F. Kinetics Tuning of Li-Ion Diffusion in Layered  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$  // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 26. P. 8364–8367.
  31. Jouanneau S., MacNeil D.D., Lu Z., Beattie S.D., Murphy G., Dahn J.R. Morphology and Safety of  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1/2$ ) // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150. № 10. P. A1299–A1304.
  32. Jouanneau S., Eberman K.W., Krause L.J., Dahn J.R. Synthesis, Characterization, and Electrochemical Behavior of Improved  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ) // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150. № 12. P. A1637–A1642.
  33. Chen C.-H., Wang C.-J., Hwang B.-J. Electrochemical Performance of Layered  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$  Cathode Materials Synthesized by a Sol–Gel Method // J. Power Sources. 2005. V. 146. P. 626–629.
  34. Saadouni I., Labrini M., Almaggoussi A., Ehrenberg H.  $\text{LiNi}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$  Electrode Material: Structural Changes upon Lithium Electrochemical Extraction // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. № 18. P. 5180–5185.
  35. Bentaleb Y., Saadouni I., Maher K., Saadi L., Fujimoto K., Ito S. On  $\text{LiNi}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{O}_2$  Positive Electrode Material // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 1510–1515.
  36. Ptškin B., Aydinol M. K. Development and Characterization of Layered  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y})\text{O}_2$  Cathode Materials for Lithium Ion Batteries // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 23. P. 9852–9859.
  37. Lu Z., MacNeil D.D., Dahn J.R. Layered  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$  Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // Electrochem. Solid-State Lett. 2001. V. 4. № 12. P. A200–A203.
  38. Ngala J.K., Chernova N.A., Ma M., Mamak M., Zavalij P.Y., Whittingham M.S. The Synthesis, Characterization and Electrochemical Behavior of the Layered Li-

- Ni<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> Compound // *J. Mater. Chem.* 2004. V. 14. № 2. P. 214–220.
39. Oh S.W., Park S.-H., Amine K., Sun Y.-K. Synthesis and Characterization of Spherical Morphology [Ni<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.4</sub>]O<sub>4</sub> Materials for Lithium Secondary Batteries // *J. Power Sources.* 2006. V. 160. № 1. P. 558–562.
  40. Куриленко К.А., Брылев О.А., Филиппова Т.В., Баранчиков А.Е., Шляхтин О.А. Криохимический синтез катодных материалов на основе Li-Ni<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> для ионных аккумуляторов // *Наносистемы: Физика, химия, математика.* 2013. Т. 4. № 1. С. 105–112.
  41. Makhonina E.V., Medvedeva A.E., Dubasova V.S., Volkov V.V., Politov Yu.A., Eremenko I.L. A New Coating for Improving the Electrochemical Performance of Cathode Materials // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. V. 41. № 23. P. 9901–9907.
  42. Zheng J., Liu T., Hu Z., Wie Y., Song X., Ren Y., Wang W., Rao M., Lin Y., Chen Z., Lu J., Wang C., Amine K., Pan F. Tuning of Thermal Stability in Layered Li(Ni<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>2</sub>)O<sub>2</sub> // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. № 40. P. 13326–13334.
  43. Li D.-C., Noguchi H., Yoshio M. Electrochemical Characteristics of LiNi<sub>0.5-x</sub>Mn<sub>0.5-x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0 < x ≤ 0.1) Prepared by Spray Dry Method // *Electrochim. Acta.* 2004. V. 50. № 2/3. P. 427–430.
  44. Kang S.-H., Kim J., Stoll M.E., Abraham D., Sun Y.K., Amine K. Layered Li(Ni<sub>0.5-x</sub>Mn<sub>0.5-x</sub>M<sub>2x</sub>)O<sub>2</sub> (M' = Co, Al, Ti; x = 0, 0.025) Cathode Materials for Li-ion Rechargeable Batteries // *J. Power Sources.* 2002. V. 112. P. 41–48.
  45. Choi J., Mathiram A. Structural and Electrochemical Characterization of the Layered LiNi<sub>0.5-y</sub>Mn<sub>0.5-y</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ 2y ≤ 1) Cathodes // *Solid State Ionics.* 2005. V. 176. № 29/30. P. 2251–2256.
  46. Oh S.W., Park S.H., Park C.-W., Sun Y.-K. Structural and Electrochemical Properties of Layered Li[Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>]<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Positive Materials Synthesized by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method // *Solid State Ionics.* 2004. V. 171. № 3/4. P. 167–172.
  47. Lee K.-S., Myung S.-T., Amine K., Yashiro H., Sun Y.-K. Structural and Electrochemical Properties of Layered Li[Ni<sub>1-2x</sub>Co<sub>x</sub>Mn<sub>x</sub>]O<sub>2</sub> (x = 0.1–0.3) Positive Electrode Materials for Li-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2007. V. 154. № 10. P. A971–A977.
  48. Kim M.-H., Shin H.-S., Shin D., Sun Y.-K. Synthesis and Electrochemical Properties of Li[Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>]O<sub>2</sub> and Li[Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>]O<sub>2</sub> via Co-Precipitation // *J. Power Sources.* 2006. V. 159. № 2. P. 1328–1333.
  49. Pan C.-C., Zhu Y.-R., Yang Y.-C., Hou H.-S., Jing M.-J., Song W.-X., Yang X.-M., Ji X.B. Influences of Transition Metal on Structural and Electrochemical Properties of Li[Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>]O<sub>2</sub> (0.6 ≤ x ≤ 0.8) Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2016. V. 26. № 5. P. 1396–1402.
  50. Lee S.-W., Kim H., Kim M.-S., Youn H.-C., Kang K., Cho B.-W., Roh K.-C., Kim K.-B. Improved Electrochemical Performance of LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> Cathode Material Synthesized by Citric Acid Assisted Sol-Gel Method for Lithium Ion Batteries // *J. Power Sources.* 2016. V. 315. P. 261–268.
  51. Wang L., Wu B., Mu D., Liu X., Peng Y., Xu H., Liu Q., Cai L., Wu F. Single-Crystal LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> as High Performance Cathode Materials for Li-Ion Batteries // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 674. P. 360–367.
  52. Cao H., Zhang Y., Zhang J., Xia B. Synthesis and Electrochemical Characteristics of Layered LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> Cathode Material for Lithium Ion Batteries // *Solid State Ionics.* 2005. V. 176. № 13/14. P. 1207–1211.
  53. Liao P.Y., Duh J.G., Sheen S.R. Effect of Mn Content on the Microstructure and Electrochemical Performance of LiNi<sub>0.75-x</sub>Co<sub>0.25</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Cathode Materials // *J. Electrochem. Soc.* 2005. V. 152. № 9. P. A1695–A1700.
  54. Sun H.-H., Choi W., Lee J.K., Oh I.-H., Jing H.-G. Control of Electrochemical Properties of Nickel-Rich Layered Cathode Materials for Lithium Ion Batteries by Variation of the Manganese to Cobalt Ratio // *J. Power Sources.* 2015. V. 275. P. 877–883.
  55. Liao P.Y., Duh J.G., Sheen S.R. Microstructure and Electrochemical Performance of LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Cathode Materials // *J. Power Sources.* 2005. V. 143. P. 212–218.
  56. Wang G.X., Bewlay S., Yao J., Chen Y., Guo Z.P., Liu H.K., Dou S.X. Multiple-Ion-Doped Lithium Nickel Oxides as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // *J. Power Sources.* 2003. V. 119–121. P. 189–194.
  57. Chen Y., Wang G.X., Konstantinov K., Liu H.K., Dou S.X. Synthesis and Characterization of LiCo<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Ni<sub>1-x-y</sub>O<sub>2</sub> as a Cathode Material for Secondary Lithium Batteries // *J. Power Sources.* 2003. V. 119–121. P. 184–188.
  58. Xu Z., Xiao L., Wang F., Wu K., Zhao L., Li M.-R., Zhang H.-L., Wu Q., Wang J. Effects of Precursor, Synthesis Time and Synthesis Temperature on the Physical and Electrochemical Properties of Li(Ni<sub>1-x-y</sub>Co<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>)O<sub>2</sub> Cathode Materials // *J. Power Sources.* 2014. V. 248. P. 180–189.
  59. Gotsu P., Pflhelm W., Smyrek P., Seifert H.J. Thermal Behaviour of Li<sub>x</sub>MeO<sub>2</sub> (Me = Co or Ni + Mn + Co) Cathode Materials // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. № 19. P. 11920–11930.
  60. Cheng E.J., Hong K., Taylor N.J., Choe H., Wolfestine J., Sakamoto J. Mechanical and Physical Properties of Li-Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> (NMC) // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. № 9. P. 3213–3217.
  61. Amin R., Chiang Y.-M. Characterization of Electronic and Ionic Transport in Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> (NMC<sub>333</sub>) and Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>0.50</sub>Mn<sub>0.20</sub>Co<sub>0.30</sub>O<sub>2</sub> (NMC<sub>523</sub>) as a Function of Li Content // *J. Electrochem. Soc.* 2016. V. 163. № 8. P. A1512–A1517.
  62. Yoon W.-S., Chung K.Y., McBreen J., Yang X.-Q. A Comparative Study on Structural Changes of LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> and LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> during First Charge Using in situ XRD // *Electrochem. Commun.* 2006. V. 8. № 8. P. 1257–1262.
  63. Belharouak I., Sun Y.-K., Liu J., Amine K. Li(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub> as a Suitable Cathode for High Power Applications // *J. Power Sources.* 2003. V. 123. P. 247–252.
  64. Ryu W.-H., Lim S.-J., Kim W.-K., Kwon H.S. 3-D Dumbbell-Like LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> Cathode Materials Assembled with Nano-Building Blocks for Lithium-Ion Batteries // *J. Power Sources.* 2014. V. 257. P. 186–191.
  65. Воронов В.А., Швецов А.О., Губин С.П., Чеглаков А.В., Корнилов Д.Ю., Карасева А.С., Краснова Е.С., Ткачев С.В. Влияние метода получения катодного материала состава LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> на электрохимические характеристики литий-ионного аккумулятора // *ЖНХ.* 2016. Т. 61. № 9. С. 1211–1217.
  66. Basch A., De Campo L., Albering J.H., White J.W. Chemical Delithiation and Exfoliation of Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> // *J. Solid State Chem.* 2014. V. 220. P. 102–110.

67. Barton P.T., Premchand Y.D., Chater P.A., Seshadri R., Rosseinsky M.J. Chemical Inhomogeneity, Short-Range Order, and Magnetism in the  $\text{LiNiO}_2$ - $\text{NiO}$  Solid Solution // *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19. № 43. P. 14521–14531.
68. Cho J., Jung H.S., Park Y.C., Kim G.B., Lim H.S. Electrochemical Properties and Thermal Stability of  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  Cathode Materials // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 147. № 1. P. 15–20.
69. Idris M.S., West A.R. The Effect on Cathode Performance of Oxygen Non-Stoichiometry and Interlayer Mixing in Layered Rock Salt  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  // *J. Electrochem. Soc.* 2012. V. 159. № 4. P. A396–A401.
70. Bi Y., Yang W., Du R., Zhou J., Liu M., Liu Y., Wang D. Correlation of Oxygen Non-Stoichiometry to the Instabilities and Electrochemical Performance of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  Utilized in Lithium Ion Battery // *J. Power Sources.* 2015. V. 283. P. 211–218.
71. Kan W.H., Huq A., Manthiram A. Exploration of a Metastable Normal Spinel Phase Diagram for the Quaternary Li–Ni–Mn–Co–O System // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. № 6. P. 1832–1837.
72. Son J.T., Cairns E.J. Characterization of  $\text{LiCoO}_2$  Coated  $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  Cathode Material for Lithium Secondary Cells // *J. Power Sources.* 2007. V. 166. P. 343–347.
73. Li J., Shunmugasundaram R., Doig R., Dahn J.R. In-situ X-ray Diffraction Study of Layered Li–Ni–Mn–Co Oxides: Effect of Particle Size and Structural Stability of Core-Shell Materials // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. № 1. P. 162–171.
74. Thackeray M.M., Kang S.-H., Johnson C.S., Vaughey J.T., Hackney S.A. Comments on the Structural Complexity of Lithium-Rich  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$  Electrodes (M = Mn, Ni, Co) for Lithium Batteries // *Electrochem. Commun.* 2006. V. 8. № 9. P. 1531–1538.
75. Lobo L.S., Kumar A.R. Synthesis, Structural and Electrical Properties of  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$  Synthesised by Sol–Gel Method // *Mater. Res. Innovations.* 2017. V. 21. № 4. P. 249–256.
76. Ma X., He H., Sun Y., Zhang Y. Synthesis of  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$  by Sol–Gel Method and Its Electrochemical Properties as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // *J. Mater. Sci: Mater Electron.* 2017. V. 28. № 2. P. 16665–16671.
77. Madhu C., Garrett J., Manivannan V. Synthesis and Characterization of Oxide Cathode Materials of the System  $(1-x-y)\text{LiNiO}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot y\text{LiCoO}_2$  // *Ionics.* 2010. V. 16. № 7. P. 591–602.
78. Li J., Xua Y., Li X., Zhang Z.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  Stabilized  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  Cathode with Improved Performance for Lithium Ion Batteries // *Appl. Surf. Sci.* 2013. V. 285. Part B. P. 235–240.
79. Jacob C., Jian J., Su Q., Verkhoturov S., Guillemette R., Wang H. Electrochemical and Structural Effects of In Situ  $\text{Li}_2\text{O}$  Extraction from  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  for Li-Ion Batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. V. 7. № 4. P. 2433–2438.
80. Kubota K., Kaneko T., Hirayama M., Yonemura M., Imanari Y., Nakane K., Kanno R. Direct Synthesis of Oxygen-Deficient  $\text{Li}_2\text{MnO}_{3-x}$  for High Capacity Lithium Battery Electrodes // *J. Power Sources.* 2012. V. 216. P. 249–255.
81. Jarvis K.A., Deng Z., Allard L.F., Manthiram A., Ferreira P.J. Atomic Structure of a Lithium-Rich Layered Oxide Material or Lithium-Ion Batteries: Evidence of a Solid Solution // *Chem. Mater.* 2011. V. 23. № 16. P. 3614–3621.
82. Wu C., Fang X., Guo X., Mao Y., Maa J., Zhao C., Wang Z., Chen L. Surface Modification of  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$  with Conducting Polypyrrole // *J. Power Sources.* 2013. V. 231. P. 44–49.
83. Wang Z., Liu E., He C., Shi C., Li J., Zhao N. Effect of Amorphous  $\text{FePO}_4$  Coating on Structure and Electrochemical Performance of  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$  as Cathode Material for Li-Ion Batteries // *J. Power Sources.* 2013. V. 236. P. 25–32.
84. Lee E., Persson K.A. Solid-Solution Li Intercalation as a Function of Cation Order/Disorder in the High-Voltage  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  Spinel // *Chem. Mater.* 2013. V. 25. № 14. P. 2885–2889.
85. Arunkumar T.A., Manthiram A. Influence of Lattice Parameter Differences on the Electrochemical Performance of the 5 V Spinel  $\text{LiMn}_{1.5-y}\text{Ni}_{0.5-z}\text{M}_{y+z}\text{O}_4$  (M = Li, Mg, Fe, Co, and Zn) // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005. V. 8. № 8. P. A403–A405.
86. Brown C.R., McCalla E.M., Dahn J.R. Analysis of the Spinel region of the Li–Co–Mn Oxide Pseudo-Ternary System // *Solid State Ionics.* 2013. V. 353. P. 234–238.
87. Reeves-McLaren N., Sharp J., Beltran-Mir N., Rainforth W.M., West A.R. Spinel-Rock Salt Transformation in  $\text{LiCoMnO}_{4-\delta}$  // *Proc. R. Soc. A.* 2016. V. 472. 20140991. P. 1–20.
88. Maiyalagan T., Jarvis K.A., Therese S., Ferreira P.J., Manthiram A. Spinel-Type Lithium Cobalt Oxide as a Bifunctional Electrocatalyst for the Oxygen Evolution and Oxygen Reduction Reactions // *Nature Commun.* 2014. V. 5. 3949. P. 1–8.
89. Wang L., Maxisch T., Ceder G. A First-Principles Approach to Studying the Thermal Stability of Oxide Cathode Materials // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. № 2. P. 543–552.
90. Das H., Urban A., Huang W., Ceder G. First-Principles Simulation of the (Li–Ni–Vacancy)O Phase Diagram and Its Relevance for the Surface Phases in Ni-Rich Li-Ion Cathode Materials // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. № 18. P. 7840–7851.
91. Meza E., Ortiz J., Ruiz-León D., Marco J.F., Gauter J.L. Lithium–Nickel Cobalt Oxides with Spinel Structure Prepared at Low Temperature. XRD, XPS, and EIS Measurements // *Mater. Lett.* 2012. V. 70. P. 189–192.
92. Wang C., Zhou E., He W., Deng X., Huang J., Ding M., Wei X., Liu X., Xu X.  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ -Based Supercapacitor Nanomaterials // *Nanomaterials.* 2017. V. 7. № 2. P. 41.
93. Yokoyama T., Meguro T., Shimada Y., Tatami J., Komeya K., Abe Y. Preparation and Electrical Properties of Sintered Oxides Composed of  $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{(0.25+x)}\text{Ni}_{(1.25-x)}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ ) with a Cubic Spinel Structure // *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. № 14. P. 5860–5966.
94. Клындюк А.И., Чижова Е.А. Структура и электрические свойства твердых растворов мультиферроиков  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$  ( $x = 0.03, 0.06, 0.09$ ) // *ЖНХ.* 2016. Т. 61. № 7. С. 907–911.
95. Нипан Г.Д. Фазовый состав композитов  $\text{Li/W/Mn/SiO}_2$  при каталитической окислительной конденсации метана // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 4. С. 442–448.