

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела Уральского отделения
Российской академии наук

На правах рукописи



Нефедова Ксения Валерьевна

СИНТЕЗ ОКСИДА ЛИТИЙ-НИКЕЛЬ-МАРГАНЕЦ-КОБАЛЬТА
ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ (ЛИА)
В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ

Специальность 1.4.15 Химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
к.х.н. Журавлев В.Д.

Екатеринбург – 2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	13
1.1. Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА): история, устройство, характеристики.....	13
1.1.1. Устройство и принцип работы ЛИА.....	14
1.1.2. Процессы на отрицательном электроде ЛИА.....	14
1.1.3. Процессы на положительном электроде ЛИА.....	15
1.1.4. Характеристики ЛИА.....	15
1.1.5. Материалы положительного электрода ЛИА.....	16
1.2. Свойства и методы синтеза $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	17
1.2.1. Кристаллическая структура $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	17
1.2.2. Методы синтеза и их влияние на электрохимические характеристики $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	18
1.2.2.1. Твердофазный метод синтеза.....	18
1.2.2.2. Синтез в расплаве.....	21
1.2.2.3. Гидротермальный метод синтеза.....	23
1.2.2.4. Золь-гель метод.....	28
1.2.2.5. Метод Печини.....	31
1.2.2.6. Соосаждение.....	32
1.2.2.7. Спрей-пиролиз.....	37
1.2.2.8. Синтез в реакциях горения.....	37
1.2.2.9. Синтез оксидных материалов в реакциях горения из раствора (SCS)....	41
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	46
2.1. Исходные материалы.....	46
2.2. Оборудование для синтеза и методы исследования.....	46
2.2.1. Синтез в реакциях горения.....	46
2.2.2. Методы исследования.....	48
2.2.2.1. Внешний вид.....	48
2.2.2.2. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ.....	48
2.2.2.3. Седиментационный анализ порошков.....	48
2.2.2.4. Определение удельной поверхности.....	49
2.2.2.5. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).....	49
2.2.2.6. Потери при прокаливании (ППП).....	50

2.2.2.7. ПЭМ анализ.....	51
2.2.2.8. Электрохимические испытания.....	51
2.2.2.9. Регистрация температур горения и построение профилей горения.....	53
2.2.2.10. Определение насыпной массы образцов.....	54
2.2.2.11. Определение пикнометрической плотности.....	55
2.2.2.12. Дифференциально-термический и термогравиметрический анализ...	56
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ.....	56
3.1. Исследование синтеза и характеристик оксидов никеля, марганца, кобальта и лития.....	56
3.2. Синтез $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ в реакциях горения с глицином и ПВС (двухстадийная схема).....	65
3.3. Синтез и характеристики $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ в реакциях горения с глицином и карбонатом марганца (двухстадийная схема).....	70
3.4. Синтез $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ в реакциях горения со смесью топлив - глицин и лимонная кислота (двухстадийная схема).....	77
3.5. Синтез $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ в одностадийных реакциях горения.....	82
3.6 Синтез и характеристики NMC-111 с боратым покрытием.....	89
ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	95
4.1. Электрохимические характеристики образцов NMC-111 (двухстадийный процесс).....	95
4.1.1. Результаты испытаний NMC-111 (методика 1).....	95
4.1.2. Результаты испытаний NMC-111 (методика 3).....	99
4.2. Электрохимические характеристики образцов NMC-111 (одностадийный процесс).....	100
4.3. Электрохимические характеристики образцов NMC-111 с боратым покрытием (методика 6).....	103
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	109
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	110
Список сокращений и условных обозначений.....	112
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	114
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	128

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) позволяют наиболее успешно хранить и использовать электроэнергию в автономных приборах и устройствах. ЛИА доминируют на рынке, поскольку являются компактными, энергоемкими и долгоживущими вторичными источниками тока. Удельные характеристики ЛИА в несколько раз превосходят аналогичные показатели свинцовых, никель-кадмиевых (Ni-Cd), никель-металл-гидридных (Ni-MH) аккумуляторов [1-10]. Благодаря высоким значениям плотностей энергии ЛИА широко применяют в качестве элементов питания электронной аппаратуры, для электрообеспечения космических и малых летательных аппаратов, с ними связывают перспективы создания экологически чистых автотранспортных систем. Электрохимические характеристики ЛИА напрямую связаны с составом и физико-химическими характеристиками материалов электродов и электролита. Основные неорганические компоненты катодных и анодных масс к настоящему времени описаны и наиболее эффективные из них успешно освоены промышленностью. Тем не продолжают интенсивные исследования как по разработке новых составов электродных материалов, так и по поиску новых методов их синтеза. Это связано в первую очередь с необходимостью: 1) повышения разрядных емкостей, 2) увеличения ресурса эксплуатации ЛИА и 3) снижения стоимости производства.

Первоначально лидирующие позиции в ЛИА массового выпуска для портативной электроники и электроинструмента занимал кобальтат лития, LiCoO_2 (LCO) [11-14]. Но для новых типов литий-ионных аккумуляторных батарей с увеличенной удельной емкостью материала положительного электрода и повышенным рабочим напряжением ячейки, улучшенной электродной кинетикой и безопасностью при эксплуатации потребовались новые, более стабильные и дешевые материалы. Одним из решений проблемы стало замещение катионов кобальта на катионы никеля и марганца, в результате чего на рынке появились сложные оксиды $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z]\text{O}_2$ (NMC) и $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z]\text{O}_2$ (NCA) [11, 12, 14-16].

Актуальность темы исследования. Среди материалов положительного электрода $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ лучшими электрохимическими свойствами обладает состав $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC-111) [17], превосходящий LiCoO_2 по всем основным характеристикам.

В Российской Федерации серийное производство катодных масс ЛИА отсутствует. Методы производства материалов типа NMC-111, среди которых доминируют

автоклавный, золь-гель технология и спрэй-пиролиз, как правило, запатентованы зарубежными компаниями.

Среди мягких химических методов - синтез горением из раствора (в реакции горения) – новый и перспективный метод синтеза. Он основан на быстрой и самоподдерживающейся окислительно-восстановительной реакции между восстановителем (реагенты органического происхождения) и окислителем (растворимыми нитратами или оксонитратами металлов). Метод подходит для получения порошков NMC-111, т.к. обладает: простотой аппаратного оформления процесса, низким энергопотреблением, отсутствием сточных вод, позволяет получать высокоомогенизированные порошки оксидов, легко регулировать морфологию, удельную поверхность, дисперсность получаемых материалов, снижать температуры синтеза сложных оксидов.

Степень разработанности темы исследования

В научной литературе представлены лишь хаотичные и не системные описания синтеза оксидов никеля, кобальта, марганца и NMC-111 в реакциях горения. Эксперименты ориентированы на получение малых масс материала (0.5 - 5 г) и описание их функциональных характеристик. Данные по управлению кинетикой процесса, влиянию природы топлива и его количества на фазовый состав, удельную поверхность и насыпную массу, по способам регулирования температуры и скорости окислительно-восстановительных реакций немногочисленны. Практически не изучен состав отходящих газов и полнота окисления топлива, что имеет важное экологическое значение.

Чтобы превратить синтез в реакциях горения в направленный и управляемый метод, необходимо исследовать факторы, определяющие как характер получения простых оксидов кобальта, марганца, никеля, лития, так и взаимное влияние катионов d-металлов, типа и количества топлива, состава и концентрации исходного раствора на фазообразование, интенсивность и скорость горения, максимальные температуры горения и их взаимосвязи с морфологией и дисперсностью получаемых порошков простых и сложных оксидов, а также NMC-111. Оптимизация процесса синтеза подразумевает поиск методов подавления открытого пламени, возможности увеличения производительности процесса в безопасных условиях, исключение выноса материалов. В открытой литературе эти проблемы не освещены.

Цель работы. Целью диссертационной работы является разработка научных принципов направленного синтеза в реакциях горения электродных материалов на основе сложного оксида $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC-111).

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Изучение закономерностей формирования оксидов лития, кобальта, никеля и марганца в реакциях горения из нитратных растворов с глицином и ПВС: изменения фазового состава, морфологии, удельной поверхности, насыпной массы и др. характеристик.
2. Исследование влияния природы и количества топлива, массы и типа исходных реагентов на температуру, интенсивность и скорость реакций горения для оптимизации условий получения катодного материала NMC-111.
3. Анализ химического и фазового состава прекурсоров и отходящих газов в различных вариантах реакций горения для теоретического описания процессов синтеза NMC-111.
4. Изучение влияния защитного покрытия Li_3VO_3 на структуру, морфологию, дисперсность и оценка перспектив производства NMC-111.
5. Электрохимические испытания материалов положительного электрода из NMC-111 и NMC-111/LBO, полученных в различных условиях реакций горения.

Научная новизна работы.

1. Экспериментально определены условия получения и характеристики оксидов никеля, кобальта и никеля в реакциях горения с глицином или ПВС.
2. Исследовано влияние относительного содержания глицина, ПВС и лимонной кислоты в реакционных растворах на температуру и скорость горения ксерогелей, изменение состава отходящих газов, физико-химические характеристики и фазовый состав прекурсоров оксидов d-металлов, количество и природа углеродсодержащих примесей.
3. Используя полученные экспериментальные данные, установлены принципы снижения тепловых эффектов окислительно-восстановительных реакций и методология управляемого синтеза прекурсора NiMnCoO_x для получения NMC-111 и подобных катодных материалов ЛИА.
4. Разработаны варианты методики одно- и двухступенчатого синтеза материалов на основе NMC-111 для положительного электрода ЛИА, использующие единый методологический подход – синтез в реакциях горения из нитратных растворов с глицином, глицином и лимонной кислотой, а также с балластными компонентами.
5. Экспериментально показано, что покрытие боратом лития, Li_3VO_3 , позволяет улучшить электрохимические характеристики NMC-111.
6. Проведены электрохимические и ресурсные испытания опытных партий материалов $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$.

Положения, выносимые на защиту:

1. Данные о закономерностях реакций горения при синтезе оксидов никеля, кобальта, марганца и лития, сведения о влиянии химической природы топлива и его количества на фазовый состав, насыпную массу и удельную поверхность, морфологию и дисперсность простых и смешанных оксидов никеля, кобальта и марганца.
2. Условия и особенности протекания реакций синтеза оксида $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ в реакциях горения с ПВС, глицином и/или лимонной кислотой из нитратных или нитрат-цитратных исходных растворов d- металлов и лития.
3. Результаты исследования влияния количества и состава исходного раствора солей, соотношения окислитель/восстановитель, природы органического восстановителя на температуру и скорость реакции горения, физико-химические характеристики, состав, природу и количество углеродсодержащих примесей прекурсоров NMC-111.
4. Режимы температурной и механической обработки прекурсоров различного происхождения для получения оптимальной структуры, морфологии и электрохимических характеристик $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$.
5. Данные по изучению электрохимических характеристик ячеек и батарей ЛИА с образцами катодных материалов NMC-111.
6. Методики получения NMC-111.

Личный вклад автора. Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Автором выполнены синтез исследуемых соединений и материалов, их исследование с помощью методов сканирующей электронной микроскопии, РФА и РСТА, седиментации, удельной поверхности и др. Автор занимался обработкой дифрактограмм и расчетов параметров кристаллической структуры, данных электронной микроскопии, съемкой профилей горения. Участвовал в подготовке и проведении электрохимических испытаний.

Обсуждение и анализ полученных результатов проводились совместно с научным руководителем к.х.н. В.Д. Журавлевым. Автор принимал активное участие в написании тезисов докладов и статей.

Апробация работы. Основные результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на 21 российских и международных конференциях, а также на научных конференциях и семинарах ИХТТ УрО РАН (часть из них представлена ниже): VI Всероссийская научная конференция «Керамика и композиционные материалы», 21-25 июня 2010 г., Сыктывкар; 13-й Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», 16-21 сентября 2010 г., Ростов-на-Дону – пос. Лоо; Открытая школа-конференция стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы», 11-15

октября 2010 г., Уфа; Первая всероссийская конференция «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем», 22-24 ноября 2010 г., Санкт-Петербург; XII Международная конференция «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», 1-6 октября 2012 г., Краснодар; Научная сессия НИЯУ МИФИ-2014, 27 января - 01 февраля 2014 г., Москва; IV Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации», 15-19 мая 2017 г., Екатеринбург; XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием), 17-20 октября 2017 г., Москва; V International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies», 25-28 июня 2018 г., Новосибирск; Всероссийская научная конференция с международным участием "III Байкальский материаловедческий форум", 9–15 июля 2018 г., Улан-Удэ; 14-ая Конференция с международным участием «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», 13-16 сентября 2018 г., Черногловка; Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии-2019», 09-11 января 2019 г., Минск, Беларусь; XVI Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», 20-24 сентября 2021 г., Уфа; XVII Российская конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», 21-23 ноября 2022 г., Санкт-Петербург.

Практическая значимость работы подтверждается ее выполнением в рамках следующих хоздоговоров:

1. № 16/2008 от 01.10.2008 по теме «Разработка технологии синтеза катодного материала литий кобальт марганец никель оксид (1:1/3:1/3:1/3:2), изготовление, испытание в соответствии с требованиями Заказчика и передача Заказчику для испытаний опытных образцов (партий) материала»;

2. № 125 от 20.07.2012 НИР «Разработка технологии производства материала положительного электрода с высокими удельными энергетическими характеристиками для литий - ионных аккумуляторов»;

3. № 107 от 01.10.2014 НИР «Разработка перспективного материала положительного электрода ЛИА с повышенными удельными энергетическими характеристиками и адаптация технологии его изготовления к производственным возможностям ОАО «Сатурн»;

4. №381 от 23.07.2018 СЧ НИР «Синтез и исследование электродных материалов для создания высокоэнергетического литий-ионного аккумулятора».

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 35 работ, в том числе в 8 статьях в изданиях, входящих в отечественные и международные системы цитирования и список ВАК, получено 3 Патента РФ.

Список публикаций в научных журналах:

1. Журавлев, В.Д. Получение наноксидов меди и никеля/ В.Д. Журавлев, **К.В. Нефедова**, О.Г. Резницких// Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. - 2007. - № 8 (52). - С. 20-24.

2. **Нефедова, К.В.** Исследование условий синтеза тонкодисперсных оксидов никеля, кобальта и марганца/ **К.В. Нефедова**, В.Д. Журавлев// Перспективные материалы. - 2011. - № 12. - С. 380-386.

3. Синтез и электрохимические характеристики катодного материала $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ / **Нефедова К.В.**, О.В. Сивцова, В.Д. Журавлев [и др.]// Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. - 2011. - № 12 (229). - С. 41-45.

4. 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. Журавлев, О.В. Бушкова, А.В. Пачуев, **К.В. Нефедова**// Электрохимическая энергетика. – 2015. – Т. 15, № 4. – С. 167 – 174.

5. Solution-combustion synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as a cathode material for lithium-ion batteries / V.D. Zhuravlev, **K.V. Nefedova**, L.V. Ermakova, A.V. Pachuev// International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. - 2018. - Vol. 27, № 3. - P. 154 - 161.

6. Влияние поверхностного слоя бората лития на электрохимические свойства $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ как материала положительного электрода литий-ионного аккумулятора / **К.В. Нефедова**, В.Д. Журавлев, А.М. Мурзакаев [и др.]// Электрохимия. – 2021. – Т. 57, № 11. - С. 654 – 669.

The Effect of the Lithium Borate Surface Layer on the Electrochemical Properties of the Lithium-Ion Battery Positive Electrode Material $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ / **K.V. Nefedova**, V.D. Zhuravlev, A.M. Murzakaev [et al.] / Russian Journal of Electrochemistry. – 2021. - Vol. 57, № 11. - P. 1055 – 1069. <https://doi.org/10.1134/S1023193521100104>.

7. Исследование состава осадка, выпадающего из растворов для синтеза катодных материалов, содержащих марганец и лимонную кислоту/ **К.В. Нефедова**, В.Д. Журавлев, Ш.М. Халиуллин [и др.]// Теоретические основы химической технологии. – 2021. – Т. 55, № 1. - С. 1 – 7.

Study of the composition of a precipitate formed from solutions for the synthesis of cathodic materials containing manganese and citric acid/ **K.V. Nefedova**, V.D. Zhuravlev, Sh.M.

Khaliullin [et al.] // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2021. - Vol. 55, № 1. – P. 117 – 122. <https://doi.org/10.1134/S0040579521010115>.

8. Effect of lithium borate coating on the electrochemical properties of LiCoO₂ electrode for lithium-ion batteries / V.D. Zhuravlev, **K.V. Nefedova**, E.Yu. Evshchik [et al.] // *Chimica Techno Acta*. - 2021. – Vol. 8, № 1. – P. 1 – 6.

Патенты:

1. Пат. 2451369 Российская Федерация, МПК H01M 4/52. Способ получения катодного материала для литий-ионных аккумуляторов / Журавлев В.Д., Щеколдин С.И., **Нефедова К.В.**; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Сатурн». - № 2010152641/07; заявл. 22.12.2010; опубл. 20.05.2012, Бюл. № 14. – 6 с.

2. Пат. 2680514 Российская Федерация, МПК C01G 51/04, B22F 9/16, H01M 4/52. Способ получения порошка оксида кобальта / Журавлев В.Д., Ермакова Л.В., **Нефедова К.В.**; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии твердого тела Уральского Отделения Российской Академии наук». - № 2018113173; заявл. 11.04.2018; опубл. 21.02.2019, Бюл. № 6. – 7 с.

3. Пат. 2643164 Российская Федерация, МПК H01M 4/52, H01M 10/0525, C01G 51/00. Способ получения катодного материала для литий-ионных аккумуляторов / Журавлев В.Д., **Нефедова К.В.**, Щеколдин С.И., Пачуев А.В.; заявитель и патентообладатель Публичное акционерное общество «Сатурн» (ПАО «Сатурн»). - № 2017100562; заявл. 09.01.2017; опубл. 31.01.2018, Бюл. № 4. – 8 с.

Список тезисов и материалов конференций (частично):

1. Combustion synthesis дисперсных оксидов железа и никеля/ **К.В. Нефедова**, В.Д. Журавлев, Л.А. Переляева и др.// *Керамика и композиционные материалы: тезисы докладов VII Всероссийской научной конференции*. – Сыктывкар: Коми научный центр УрО РАН. -2010. – С.60-61.

2. Combustion synthesis LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂/ **К.В. Нефедова**, О.В. Сивцова, В.Д. Журавлев и др.// *Порядок, беспорядок и свойства оксидов ODP0-13: сборник трудов 13-го Международного симпозиума*. - г. Ростов-на-Дону, п. Лоо: СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН. – 2010. – Т. 2. - С. 54-57.

3. **Нефедова, К.В.** Исследование условий синтеза тонкодисперсных оксидов на основе никеля, кобальта и марганца/ **К.В. Нефедова**, В.Д. Журавлев// *Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы: тезисы докладов Открытой школы-конференции стран СНГ*. – Уфа: БашГУ. -2010. – С. 123.

4. ПВС- и глицин-нитратный синтез оксидов железа, никеля, кобальта // **К.В. Нефедова**, В.Д. Журавлев, Л.А. Переляева и др.// *Золь-гель синтез и исследование*

неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем: тезисы докладов Первой всероссийской конференции. - Санкт-Петербург: Лема. - 2010. – С. 122.

5. Журавлев, В.Д. Постановка на производство катодного материала $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ / В.Д. Журавлев, **К.В. Нефедова**, С.И. Щеколдин// Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: материалы XII Международной конференции. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т. - 2012. – С. 150-152.

6. **Нефедова, К.В.** Синтез и свойства $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ / К.В. Нефедова, В.Д. Журавлев, В.Г. Бамбуров// НИЯУ МИФИ-2014: аннотации докладов научной сессии. – Москва: НИЯУ МИФИ. – 2014. – Т. 1, С. 218.

7. **Нефедова, К.В.** Solution combustion метод получения катодного материала для литий ионных батарей/ К.В. Нефедова, В.Д. Журавлев, А.В. Пачуев// Физика. Технологии. Инновации (ФТИ-2017): тезисы докладов IV Международной молодежной научной конференции. - Екатеринбург: УрФУ. – 2017. - С. 349-350.

8. **Нефедова, К.В.** Технология SCS получения $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ для литий ионных батарей/ К.В. Нефедова// Физико-химия и технология неорганических материалов: сборник трудов XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. -Москва: ИМЕТ РАН. – 2017. - С. 372-373.

9. Effect of precursors NiMnCoO_x on the mechanochemical synthesis of catode material $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ / V.G. Bamburov, N.N. Maslov, **K.V. Nefedova** et al.// Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies: The Book of Abstracts of the V International Conference. - Novosibirsk: IPC NSU. - 2018. С. 81.

10. **Нефедова, К.В.** Разработка технологии получения катодных материалов в реакциях горения/ К.В. Нефедова, В.Д. Журавлев// III Байкальский материаловедческий форум: материалы Всероссийской научной конференции с международным участием. - Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН. - 2018. – Ч. 2.- С. 96-97.

11. **Нефедова, К.В.** Особенности SCS метода при получении катодных материалов ЛИА/ К.В. Нефедова, В.Д. Журавлев// Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики: материалы 14-й Конференции с международным участием. – Черноголовка: Граница. - 2018. - С. 70.

12. **Нефедова, К.В.** Разработка российской технологии получения катодных материалов для ЛИА/ К.В. Нефедова, В.Д. Журавлев// Инновационные материалы и технологии: материалы докладов Международной научно-технической конференции молодых ученых. – Минск: БГТУ. - 2019. – С. 519.

13. **Нефедова, К.В.** Синтез $\text{Li}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ в реакциях горения/ К.В. Нефедова, В.Д. Журавлев, О.В. Бушкова// Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: материалы XVI Международной конференции. – Уфа: Лайм. - 2021. – С. 13.

14. Разработка технологий синтеза активных материалов положительных электродов литий-ионных аккумуляторов/ **К.В. Нефедова**, А.А. Кошкина, В.Д. Журавлев, О.В. Бушкова// Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики: сборник трудов российской конференции. – СПб.: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС. - 2022. – С. 17.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложения. Материал изложен на 130 страницах и содержит 93 рисунка, 26 таблиц и список литературы из 149 наименований.

Исследования выполнены в лаборатории химии соединений редкоземельных элементов ИХТТ УрО РАН.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Литий-ионные аккумуляторы: история, устройство, характеристики

История происхождения ЛИА уходит в 1912 год, когда Гилберт Ньютон Льюис работал над вычислением активностей ионов сильных электролитов и проводил исследования электродных потенциалов целого ряда элементов, включая литий [18]. В 1973 появились первые элементы питания на основе лития, которые обеспечивали только один цикл разряда. Неудачи при создании литиевого аккумулятора были связаны с неверным выбором режима зарядки/разрядки, что приводило к разогреву батареи до высокой температуры и возгоранию. Первые «безопасные» аккумуляторы на основе ионов лития впервые появились в 1992 году.

Аккумуляторы литий-ионного типа обладают высокой плотностью энергии (до 150 Вт·ч/кг) и благодаря этому при компактном размере и легком весе обеспечивают в 2-4 раза большую емкость по сравнению со свинцово-кислотными аккумуляторами. Несомненно, большим достоинством литий-ионных батарей является высокая скорость полной 100% перезарядки в течение 1-2 часов.

ЛИА получили широкое применение в современной электронной технике, автомобилестроении, системах накопления энергии, солнечной генерации электроэнергии [19]. Крайне востребованы в высокотехнологичных устройствах мультимедиа и связи: телефонах, планшетных компьютерах, ноутбуках, радиостанциях и т.д. Современный мир сложно представить без источников питания литий-ионного типа. Они стали наиболее перспективными на рынке перезаряжаемых ХИТ (химические источники тока). Преимущество ЛИА перед Ni-MH аккумуляторами – это не только высокая удельная энергия (до 150 Вт·ч/кг), но и более низкий саморазряд. Несмотря на высокую цену литиевого источника тока, он постепенно вытесняет Ni-Cd и Ni-MH аккумуляторы [20].

На рисунке 1.1 представлена зависимость удельной мощности разных типов аккумуляторов от удельной энергии (график Рэгона) [21], из которой очевидно превосходство технических характеристик ЛИА.

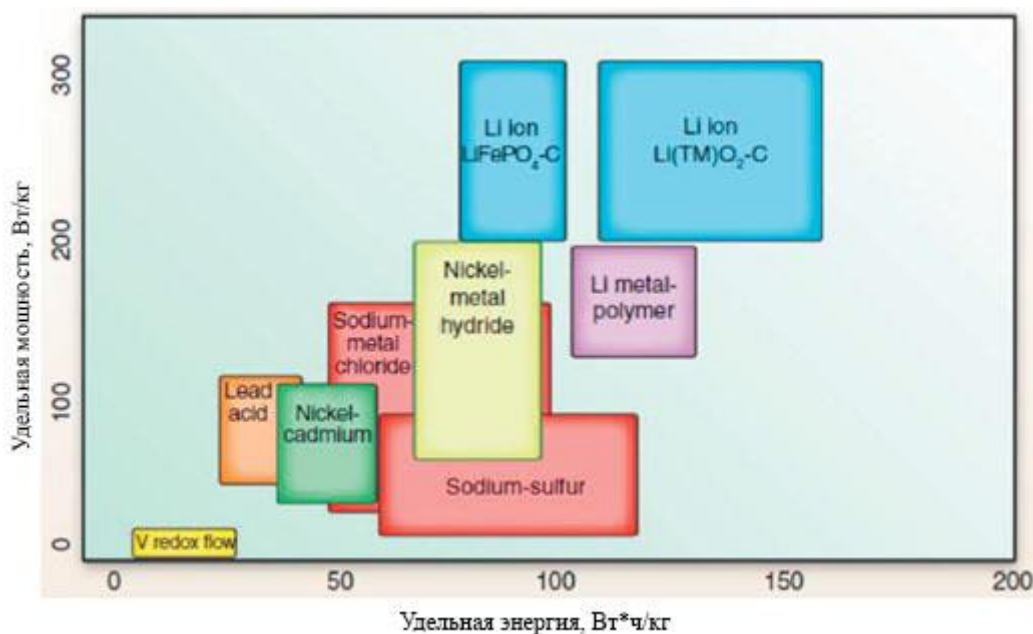


Рисунок 1.1 - График Рэгона [21]

1.1.1. Устройство и принцип работы ЛИА

В процессе разряда ЛИА происходят деинтеркаляция из отрицательного электрода и интеркаляция лития в оксид на положительном электроде, а при заряде аккумулятора процессы идут в обратном направлении, т.о. осуществляется перенос ионов лития с одного электрода на другой. Поэтому такие аккумуляторы получили название "литий-ионных" или аккумуляторов типа кресла-качалки [22].

1.1.2. Процессы на отрицательном электроде ЛИА

Во всех литий-ионных аккумуляторах, доведенных до коммерциализации, отрицательный электрод изготавливается из углеродных материалов. Интеркаляция лития в углеродные материалы представляет собой сложный процесс, механизм и кинетика которого в существенной степени зависят от природы углеродного материала и природы электролита. Углеродная матрица, применяемая в качестве анода, может иметь упорядоченную слоистую структуру, как у природного или синтетического графита, неупорядоченную аморфную или частично упорядоченную (кокс, сажа и др.). Ионы лития при внедрении раздвигают слои углеродной матрицы и располагаются между ними, образуя интеркаляты. Удельный объем углеродных материалов в процессе интеркаляции-деинтеркаляции ионов лития меняется незначительно. Кроме углеродных материалов в качестве матрицы отрицательного электрода изучаются структуры на основе олова, серебра

и их сплавов, сульфиды олова, фосфиды и оксид кобальта, композиты углерода с наночастицами кремния и др. [23]

1.1.3. Процессы на положительном электроде ЛИА

В литий-ионных аккумуляторах выбор материала положительного электрода ограничен. Положительные электроды ЛИА создаются как правило из литий содержащих оксидов, переходных металлов, например, LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 0.3$); $\text{Li}[\text{Mn}_{0.5-y}\text{Ni}_{0.5-y}\text{Co}_{2y}]\text{O}_2$; $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$, LiFePO_4 и т.п. При заряде ЛИА на положительных пластинах происходят реакции:



на отрицательных пластинах:



При разряде происходят обратные реакции (рис. 1.2).

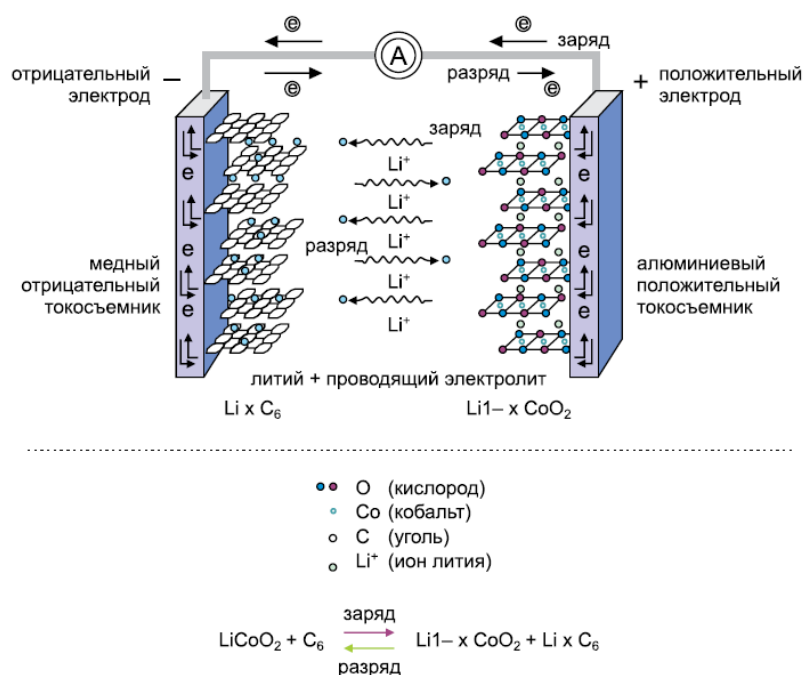


Рисунок 1.2 - Принцип работы ЛИА [23]

1.1.4. Характеристики ЛИА

Современные ЛИА имеют высокие удельные характеристики: 100-180 Вт·ч/кг и 250-400 Вт·ч/дм³ и рабочее напряжение – 3.5-3.7В [24]. Современные малогабаритные аккумуляторы работоспособны при токах разряда до 2С, мощные - до 10-20С. Интервал рабочих температур: от -20 до +60°C [5, 23].

Все ЛИА характеризуются достаточно хорошей сохранностью [24]. Потеря емкости за счет саморазряда составляет 5-10 % в год, в отличие от Ni-Cd (10% теряют каждый месяц) [25]) и Ni-MH, потери которых выше 1.5 раза, чем у Ni-Cd [26].

Основной характеристикой ХИТ является разрядная кривая – графическое изображение изменения разрядного напряжения во времени при постоянном токе (рис. 1.3). Часто разрядной кривой называют зависимость напряжения от прошедшего количества электричества, удельной емкости или от глубины разряда (%). В момент замыкания цепи происходит падение напряжения $\Delta U=IR$ вследствие омической поляризации ячейки; далее в процессе разряда имеет место активационная поляризация, обусловленная кинетикой электродных процессов, а также изменяется состав активных веществ и электролита и возникает концентрационная поляризация.

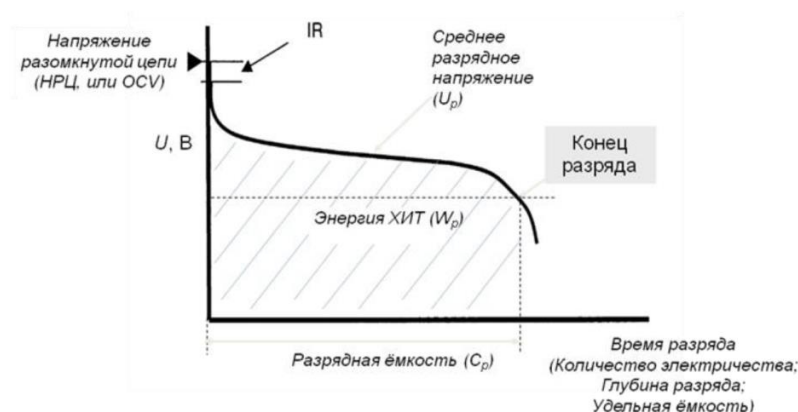


Рисунок 1.3 - Разрядная кривая литий-ионного аккумулятора [19]

Что касается эксплуатации ЛИА, то уже найдены и реализованы конструктивные и химические способы защиты аккумуляторов от перегрева, от перезаряда и переразряда. А новые катодные материалы обеспечивают термическую стабильность ЛИА.

1.1.5. Материалы положительного электрода ЛИА

В качестве материалов для положительного электрода ЛИА используются три класса соединений [11, 13-16, 27-32]: 1) сложные оксиды переходных металлов со слоистой структурой общей формулы $LiMO_2$ ($M = Co, Mn, Ni, Al$); 2) сложные оксиды переходных металлов со структурой шпинели общей формулы LiM_2O_4 ($M = Mn, Ni$); 3) соединения на основе сложных фосфатов с полианионной структурой общей формулы $LiMPO_4$ ($M = Fe, Co, Mn, Ni$). Наиболее популярны у производителей ЛИА $LiCoO_2$ (LCO) и твердые растворы $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (NMC) и $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ (NCA).

Сочетание в материалах NMC-111 трех d-элементов: по 1/3 никеля, марганца и кобальта обеспечивает уникальные свойства, а также снижает стоимость продукта в связи с уменьшением содержания кобальта. В различных источниках литературы используют обозначения такие, как NCM [33-37], MNC [38, 39] и MCN [40]. Точное соотношение металлов производителями чаще всего держится в секрете, поэтому под этими аббревиатурами может скрываться твердый раствор $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$.

Именно они преимущественно используются в литий-ионных аккумуляторных батареях, предназначенных для электрического и гибридного транспорта [41], хотя проблемы безопасности, относительно высокой стоимости и ограниченного ресурса работы остаются актуальными.

Аккумуляторы на основе LiFePO_4 (LFP) обычно применяют в тех сферах, где важны высокая мощность (включая быстрый заряд), длительная циклируемость и высокие стандарты безопасности. По энергоемкости LFP превышает LCO, но уступает NMC и NCA [42].

Литий-никель-кобальт-оксид алюминийевые батареи (NCA) появились в 1999 году. Этот тип обеспечивает высокую удельную энергию и достаточную удельную мощность, а также длительный срок службы. Для исключения риска воспламенения в состав включен алюминий, который обеспечивает также более высокую стабильность электрохимических процессов, протекающих в аккумуляторе при высоких токах разряда и заряда. В электромобилях используется весь спектр имеющихся катодных материалов [43].

1.2. Свойства и методы синтеза $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

1.2.1. Кристаллическая структура $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

NMC-111 имеет структурный тип $\alpha\text{-NaFeO}_2$ [44, 45] и содержит никель в степени окисления +2; кобальт в +3, а марганец в +4. Из-за близости атомных радиусов Li^+ (0.76 Å) и Ni^{2+} (0.69 Å) может происходить смешение катионов лития и никеля с нарушением идеальности кристаллической решетки. Для оценки идеальности гексагональной структуры используют коэффициенты R_1 ($(I_{102}+I_{006})/I_{101}$) и R_2 (I_{003}/I_{104}) [46-48]. Согласно картотеке ICSD (card N 00-056-0147) элементарная кристаллическая ячейка NMC имеет следующие параметры: $a = 2.8573(2)$ Å, $c = 14.225(1)$ Å. Значение коэффициента R_1 должно быть <0.50 , а коэффициента $R_2 >1.2$, что свидетельствует о минимальном катионном смешении катионов лития и никеля.

1.2.2. Методы синтеза и их влияние на электрохимические характеристики $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

Для получения материала положительного электрода, с определенной морфологией и размерностью порошков исследователями были предложены многочисленные методики синтеза: твердофазный синтез, методы золь-гель и Печини, соосаждения, синтез в расплаве, спрей-пиролиз, синтез в реакциях горения.

1.2.2.1. Твердофазный метод синтеза

J. Guo et al. [49] получали $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ твердофазным методом из ацетатов лития, марганца, никеля и кобальта. Ацетат лития брали в избытке 1.2 от стехиометрии, чтобы избежать нарушения стехиометрии за счет испарения оксида лития при отжиге. Реагенты смешивали между собой, смесь выдерживали при 120°C 48 ч до получения прекурсора, который в дальнейшем делили на 5 частей, каждую из которых отжигали на воздухе при температурах 700, 750, 800, 850, 900°C по 24 часа. Параметры решетки и площадь удельной поверхности синтезированных при разной температуре образцов представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Параметры решетки и удельная поверхность образцов, после отжига при 700°C, 800°C и 900°C

Температура отжига, °C	a, Å	c, Å	c/a	V, Å ³	I ₀₀₃ /I ₁₀₄	S _{уд} , м ² /г
700	2.8776(0)	14.1869(0)	4.93	101.74	1.76	10.9
800	2.8496(5)	14.2045(5)	4.98	100.89	1.86	8.8
900	2.8683(0)	14.1839(8)	4.94	101.06	1.01	2.4

Авторы утверждают, что оптимальной является температура отжига 800°C, т.к. при 900°C отношение интенсивностей I₀₀₃/I₁₀₄ меньше, чем при 800°C, указывая на возрастание смешения лития и никеля в кристаллических позициях, а параметры кристаллической решетки после 800°C ближе к параметру, полученному Ohzuku [44]. Пики дифрактограмм порошков после 700 и 750°C указывают на то, что кристаллизация образца не завершена. Частицы NMC после 800°C приобретали шаровидную форму диаметром 2-3 мкм, что важно для электрохимических характеристик (рис. 1.4). После 900°C размер частиц превышал 6 мкм. Образец, синтезированный при 800°C, показал самую высокую удельную емкость тока – 190 мА/г (рис. 1.5).

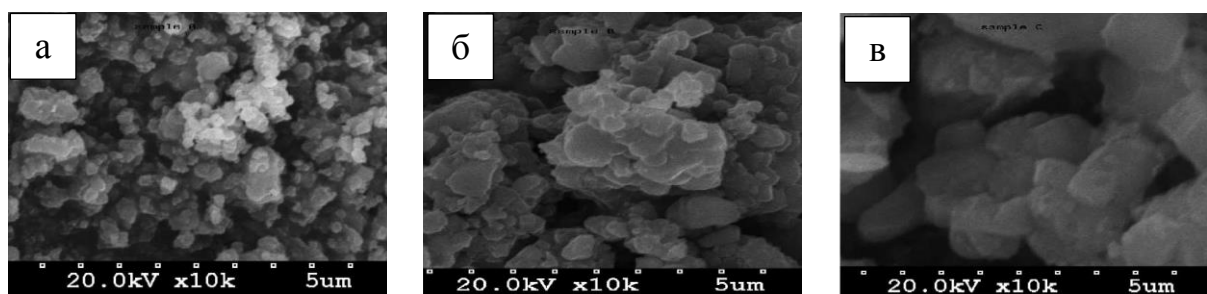


Рисунок 1.4 - СЭМ-изображения образцов после отжига при:
а) 700°C, б) 800°C и в) 900°C

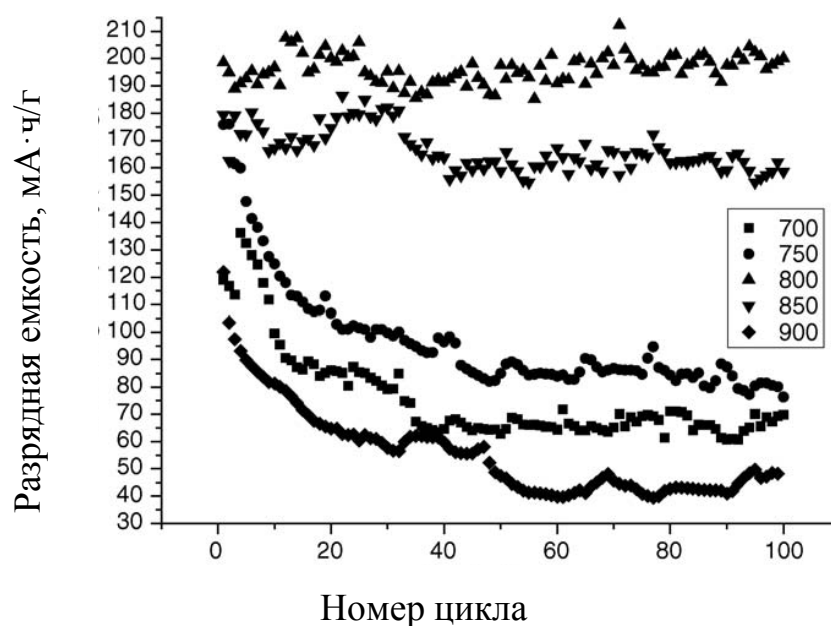


Рисунок 1.5 – Зависимость разрядной емкости ячеек $\text{Li/Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ от числа циклов. Циклирование между 2.3 и 4.6 В при комнатной температуре [49]

В [50] обсуждается электрохимическое поведение $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ положительного электрода, полученного твердофазным способом из оксидов (NiO , MnO_2 , Co_3O_4) и Li_2CO_3 (10%-ный мольный избыток). Реагенты смешивали 20 ч в мельнице с дистиллированной водой, после чего сушили в печи, затем измельчали в ступке и отжигали 2 ч при 900°C. Прокаленный порошок мололи 4 ч в шаровой мельнице для приготовления суспензии для распылительной суши. Часть суспензии высушивали и измельчали, затем подвергали термообработке при температуре 1100°C в течение 24 ч. Другую часть суспензии высушивали распылением в трубчатой печи, нагретой до 400°C, для грануляции сферических частиц. Гранулы собирали на выходе из трубчатой печи для последующей термообработки в микроволновой печи. На рис. 1.6 представлена морфология катодного материала $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, полученного ТФС (а), по спрей-технологии (б) и в микроволновой печи (в, г).

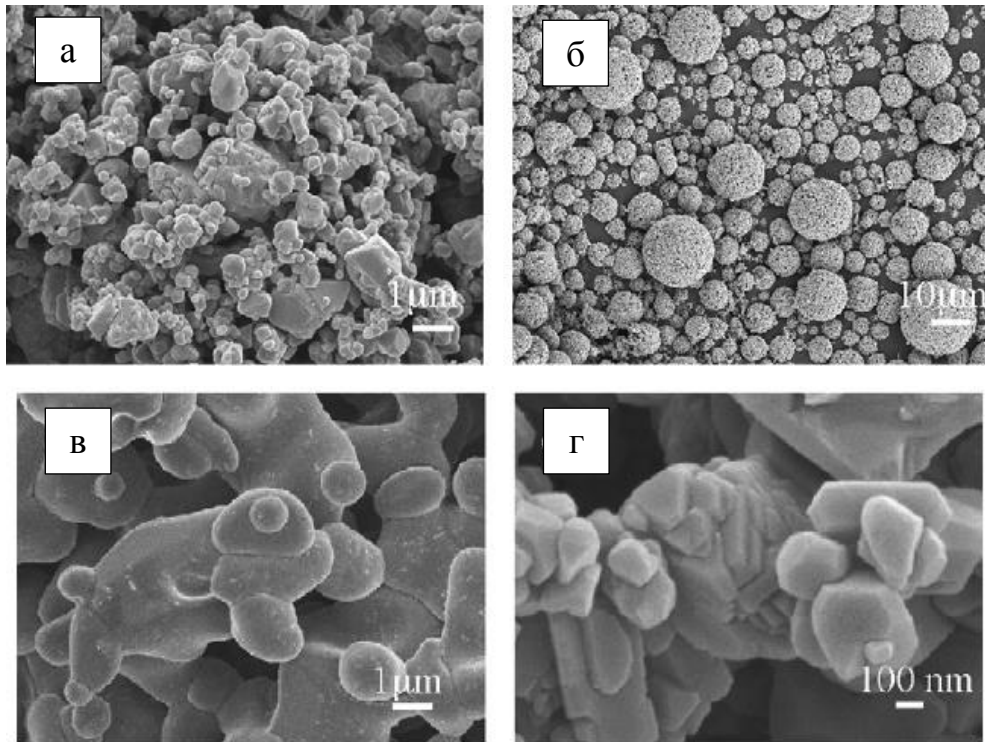


Рисунок 1.6 - Микроструктура $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$: (а) после 2 ч отжига при 900°C ; (б) отжиг в течение 2 ч при 900°C , предварительно высушенного по спрей-технологии, (в) СВЧ-обработка 300 Вт/5 мин, (г) СВЧ-обработка 200 Вт/15 мин

В результате для образцов, синтезированных по традиционной ТФ технологии при 1100°C , было достигнуто значение разрядной емкости $100 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$, а для образца после микроволновой обработки (200 Вт, 30 мин) - $140 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ и 5% падение разрядной емкости на 50 циклах при 1С для комнатной температуры.

Авторы [51] получали NMC-111, смешивая Li_2CO_3 , NiO , Co_3O_4 и MnO_2 с добавлением воды. Затем прекурсор сушили и отжигали в специальной печи (рис. 1.7) с одновременным помолом в шаровой мельнице (нагрузка 15:1) при 750°C в течение 9, 12, 15 и 18 ч.

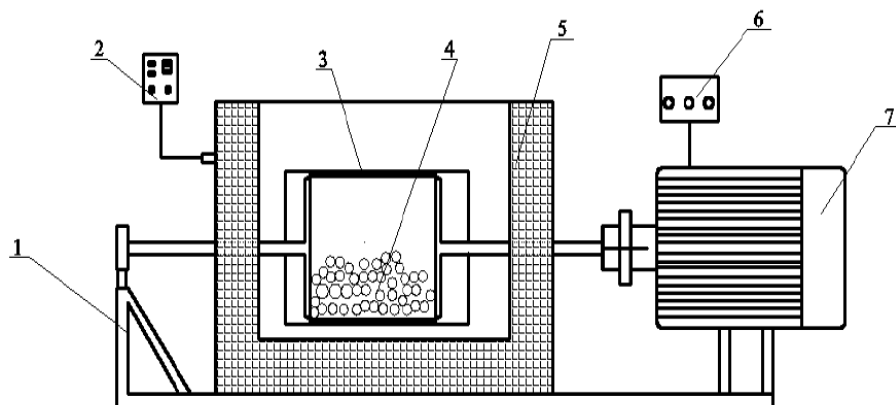


Рисунок 1.7 – Схема высокотемпературной шаровой мельницы: 1 – опорная база, 2 – контролер температуры, 3- шаровая мельница, 4 – мелющие тела, 5 – корпус печи, 6 – регулятор скорости, 7 – электрический мотор

В результате синтеза все NMC-111 получены однофазными после 9 ч отжига. Из данных СЭМ (рис. 1.8) видно, что образцы содержат одинаковые мелкие частицы. Но сферическую форму частиц и умеренную агломерацию имели только порошки, прошедшие 15 часовой помол, размер частиц составлял 2-4 мкм. Увеличение времени измельчения до 18 ч увеличивало размеры гранул и их агломерацию.

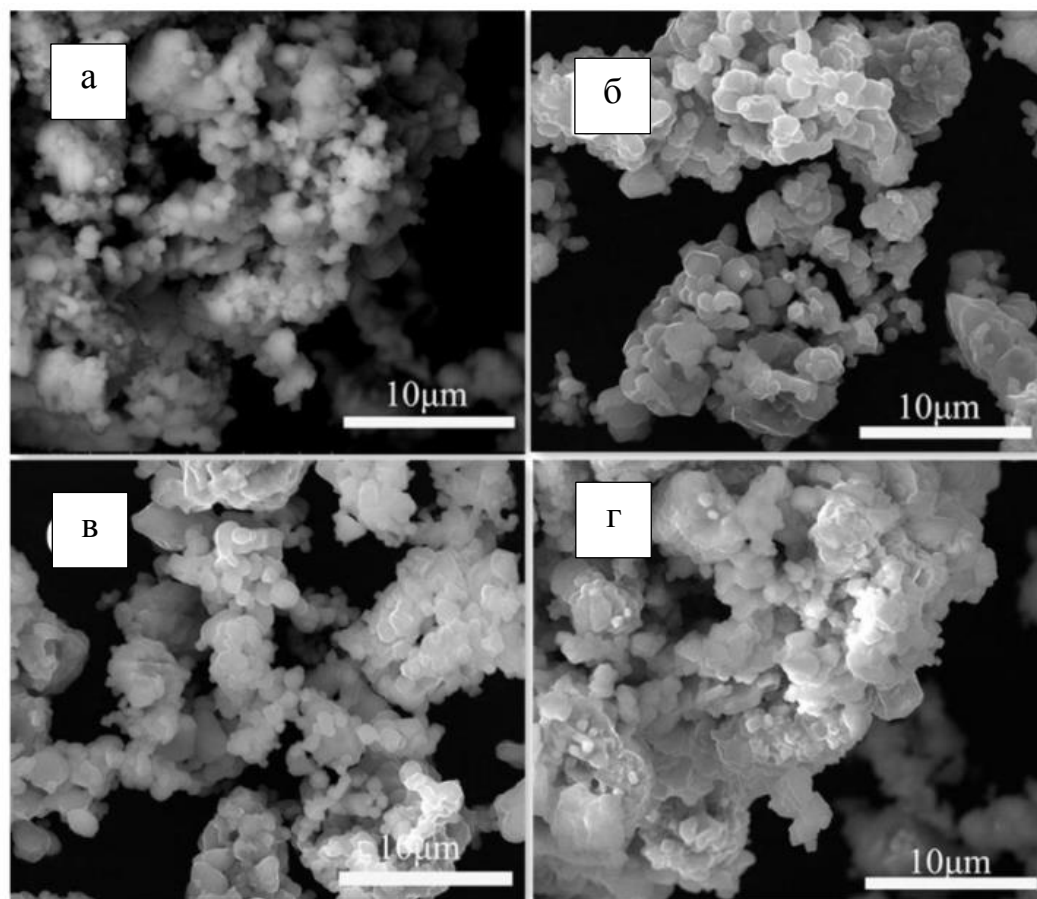


Рисунок 1.8– СЭМ изображения $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ частиц, полученных при различном времени помола: а) 9 ч, б) 12ч, в) 15 ч и г) 18ч

Самую высокую удельную емкость, 166.6 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ при 0.1C, и кулоновскую эффективность 94.5% после 50 циклов, продемонстрировал только образец после помола в течение 15 ч.

1.2.2.2. Синтез в расплаве

В работе [52] авторы использовали синтез в расплавленной соли. Суть метода сводится к следующему - расплавленная соль выступает как растворитель для исходных оксидов и соединений, обеспечивая смешение реагентов на молекулярном уровне и способствуя образованию гомогенной структуры конечного продукта.

В качестве реагентов для синтеза $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ использовали Co_3O_4 , MnO_2 , Ni_2O_3 и $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. После смешения в ступке в смесь добавляли KCl , в количестве в пять раз превышающем количество гидроксида лития. Все реагенты вновь перетирали и отжигали при температурах от 800 до 950°C в течение 1, 2, 4 или 8 ч. После остывания расплав трижды промывали дистиллированной водой для удаления KCl . Продукт фильтровали и сушили при 120°C. Синтез образца сравнения вели из тех же компонентов с отжигом при 900°C в течение 4 ч, без добавления KCl .

Авторы [52] считают, исходя из данных РФА (рисунок 1.9), что добавление KCl играет ключевую роль для формирования структуры NMC. Но образец сравнения не проходил ступенчатый отжиг и промежуточные помолы и его дифрактограмма не может свидетельствовать в пользу метода.

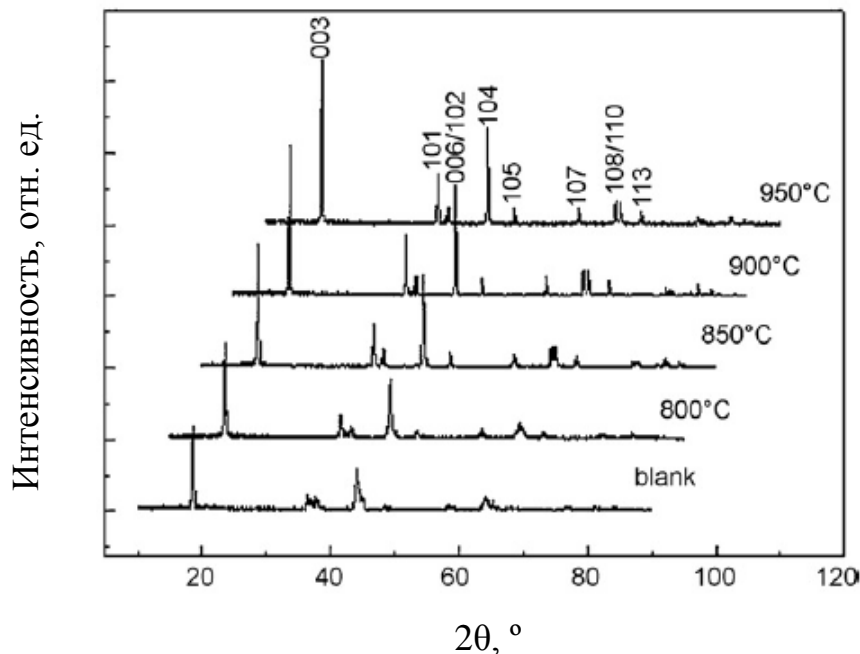


Рисунок 1.9 – РФА $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, синтезированных с KCl при 800, 850, 900 и 950°C и без KCl при 900°C 4 ч

На рис. 1.10 представлены микрофотографии $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, полученные методом расплава с KCl при разных температурах прокаливания. При 800 и 850°C получены порошки субмикронного размера, при увеличении температуры до 900°C, размер некоторых частиц возрастает до 1-2 мкм. После прокаливания при 950°C появляются крупные кристаллы NMC-111. Более длительное время прокаливания также приводит к укрупнению части агломератов.

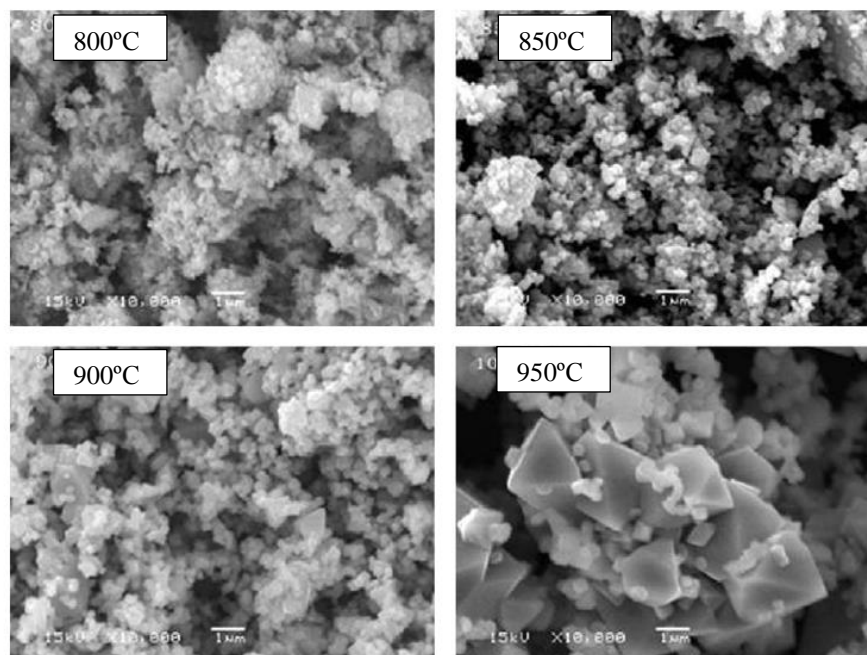


Рисунок 1.10 – СЭМ порошков $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, синтезированных при 800, 850, 900 и 950°C 4 ч [52]

Начальная удельная емкость материала, синтезированного при 900°C 4 часа составляет 165 мА·ч/г при 16 мА/г. Он также демонстрирует удовлетворительную циклическую стабильность при скорости циклирования 320 мА·ч/г (после 100 циклов остаточная емкость 118 мА·ч/г, 71.5% кулоновская эффективность).

1.2.2.3. Гидротермальный метод синтеза

В работе [53] использовали два разных полимера: поливинилпирролидон (PVP) и PluronicP123 для синтеза NMC. Полимеры растворяли в воде и смешивали с нитратами металлов. Полученные растворы нагревали в автоклаве при 200°C, после чего порошки отжигали при 950°C. Для сравнения использовали золь-гель метод синтеза с PVP. Авторами гидротермальным способом с PVP получен образец PVH-333, проявивший более высокую начальную разрядную емкость, 152 мА·ч/г при скорости 0.2С, в отличие от образцов, полученных гидротермально с P123 (PRH-333) – 117 мА·ч/г или золь-гель методом (PVP-333) - 81 мА·ч/г при скорости 0.2С. Падение емкости образцов после 25 циклов при 0.2С составила для PVH-333 – 119 мА·ч/г (21.7%), PRH-333 – 61 мА·ч/г (47.9%) и PVP-333 – 15 мА·ч/г (81.5%). Минимальная исходная емкость и максимальное падение при циклировании образца PVP-333 явно связано с отклонениями состава и низким значением I_{003}/I_{104} (табл. 1.2), хотя морфология всех трех образцов достаточно близка (рис. 1.11).

Таблица 1.2 – Структурные параметры $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, синтезированных в [53]

Образец	Параметры кристаллической решетки			
	a, Å	c, Å	V, Å ³	I ₀₀₃ /I ₁₀₄
PVH-333	2.86	14.22	100.83	1.5
PRH-333	2.85	14.21	100.69	1.2
PVP-333	2.98	14.31	103.87	1.0

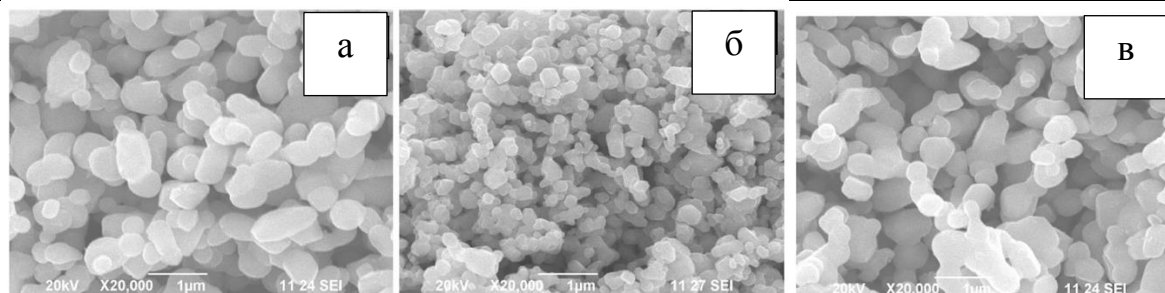


Рисунок 1.11 - СЭМ изображения NMC: а) PVH-333, б) PRH-333 и в) PVP-333

Гидротермальный метод более широко представлен как синтез осаждением сложного оксида щелочью в автоклаве с последующей пропиткой. Он дает сферические частицы и наиболее распространен. Так в работе [54] NMC в реактор помещали растворы сульфатов кобальта, марганца и никеля, интенсивно перемешивали и нагревали до 50°C в атмосфере азота. Отдельно в реактор подавали раствор NaOH концентрации 4 моль/дм³, содержащий NH₄OH (хелатирующий агент). Затем осадок гидроксида $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$ промывали дистиллированной водой для удаления сульфата натрия, фильтровали и сушили при 80°C под вакуумом. Оксидный прекурсор смешивали с 3 масс. % избытка LiOH и нагревали при температуре 850-1000°C в течение 24 ч на воздухе, чтобы получить $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. В таблице 1.3 приведены факторы R₁ и R₂, полученных образцов.

Таблица 1.3 – Факторы R₁ и R₂ образцов NMC [54]

Образец	R ₁	R ₂
NMC850	0.41	1.85
NMC900	0.39	1.55
NMC950	0.40	1.48
NMC1000	0.45	1.21

Судя по значениям R₁ и R₂, синтезированные образцы имеют гексагональную структуру, катионное смешение отсутствует. Исходя из того, что образец, отожженный при 1000°C, имеет минимальный фактор R₂ и максимальный фактор R₁, то можно

предположить, что структура образца вследствие высокой температуры отжига нарушается.

После 900-1000°C частицы собраны в плотные шарообразные агломераты диаметром 8-10 мкм, (рис. 1.12). Значения площади удельной поверхности NMC850 – 2.74 м²/г, NMC900 – 1.91 м²/г, NMC950 – 0.86 м²/г и NMC1000 – 0.59 м²/г), т.е. при увеличении температуры синтеза удельная поверхность уменьшается, а дифференциация по размеру гранул возрастает, как возрастает и размер первичных частиц.

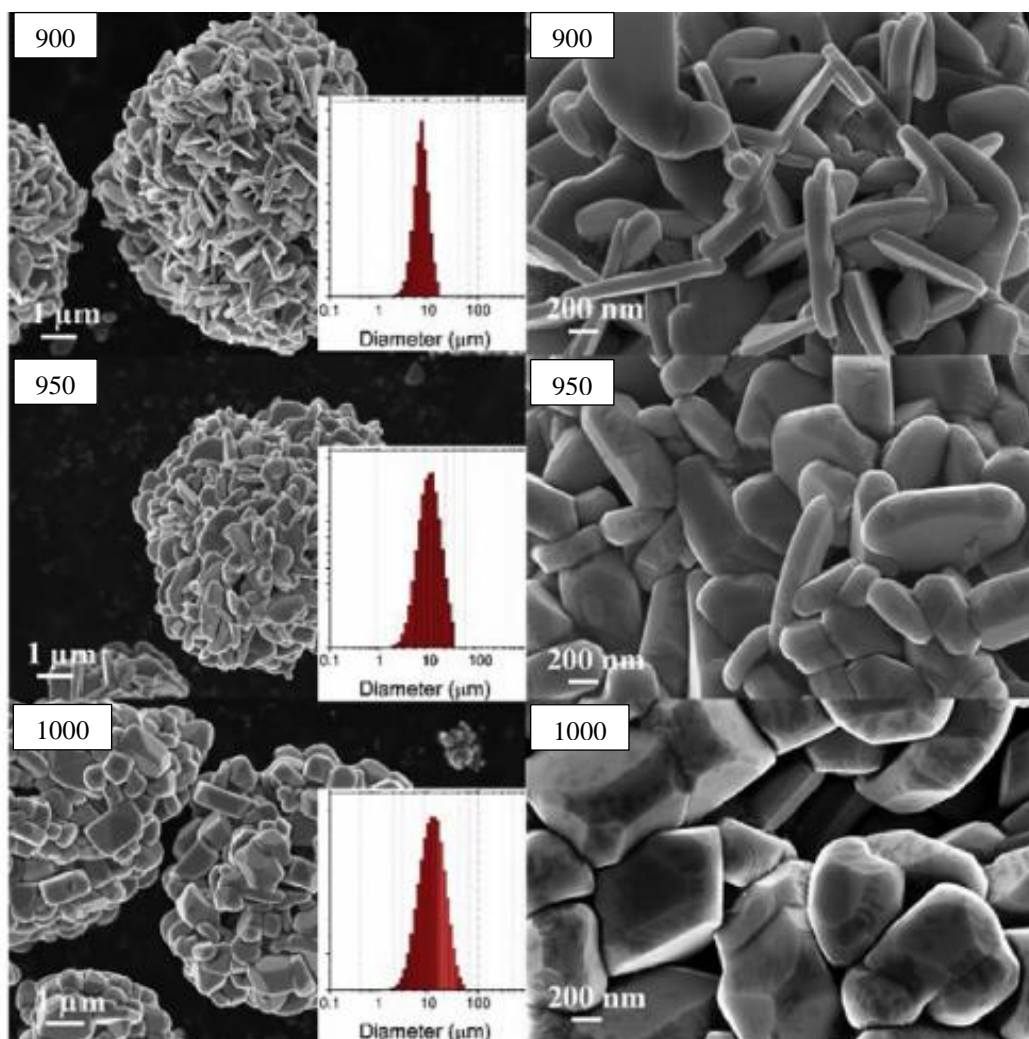


Рисунок 1.12 - СЭМ изображения прекурсора и NMC после отжига при 900, 950 и 1000°C. На вставках – седиментационная кривая распределения частиц

Пикнометрическая плотность также находится в прямой зависимости от температуры отжига, с увеличением температуры, плотность увеличивается с 4.51 г/см³ (NMC850) до 4.64 г/см³ (NMC1000). Ее значение немного отличается от теоретической плотности (4.77 г/см³), что авторы связывают с пористостью образцов. Электрохимические характеристики образцов при скоростях циклирования от C/2 до 30C NMC850 и NMC900 почти идентичны (для C/2 – 140-145 мАч/г), и NMC950 демонстрирует мощность, близкую

к ним, несмотря на его гораздо более плотную микроструктуру. С точки зрения характеристик, только NMC1000 резко отличается от других материалов, его разрядная емкость ~50 мАч/г при скорости циклирования 30С.

В работе [55] для синтеза прекурсора $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})(\text{OH})_2$ использовали растворы сульфатов солей кобальта, марганца, никеля, гидроксида натрия и раствора аммиака. В автоклаве к раствору сульфатов Co, Mn, Ni добавляли раствор аммиака, затем раствором NaOH доводили pH до 11 и при перемешивании выдерживали 12 ч при 60°C в инертной атмосфере. Осадок фильтровали, промывали раствором аммиака и сушили при 110°C. Далее порошок гидроксида смешивали с 8% избытком гидроксида лития. Смесь подвергали помолу в шаровой мельнице 10 ч, затем отжигали при 480°C и при 950°C на воздухе, что приводило к формированию однофазного $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$.

СЭМ-изображения порошков $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, полученных из прекурсоров $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})(\text{OH})_2$, представлены на рисунке 1.13. Параметры кристаллической решетки и факторы идеальности гексагональной структуры приведены в табл. 1.4. Авторы говорят о том, что раствор аммиака играет важную роль в формировании сферических частиц, что в свою очередь оказывает положительное влияние на электрохимические характеристики.

Таблица 1.4 - Параметры решетки a, c, V, R-факторы $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, полученных из прекурсоров $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})(\text{OH})_2$

Образец	a, Å	c, Å	V, Å ³	R ₁	R ₂
Sa	2.865	14.239	101.24	0.65	1.43
Sb	2.867	14.263	101.53	0.62	1.20
Sc	2.865	14.242	101.26	0.46	1.25
Sd	2.881	14.252	101.53	0.65	1.06

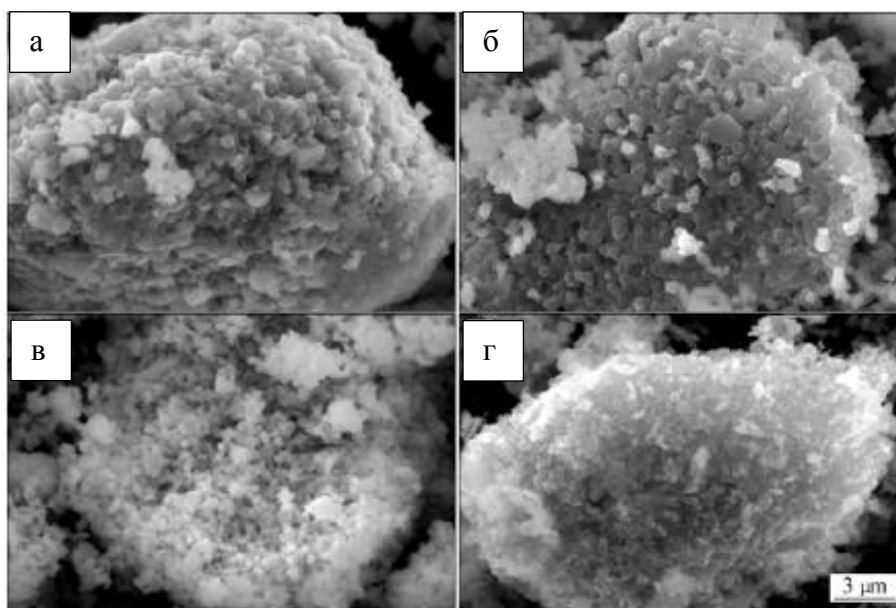


Рисунок 1.13- СЭМ-изображения $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, полученные из прекурсоров $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})(\text{OH})_2$: (а)Sa, (б) Sb, (в) Sc, (г) Sd

Авторы делают выводы, что слоистый материал, приготовленный при мольном соотношении 2.7: 1 (аммиак к общему числу металл-ионов) характеризуется самым большим R_2 -фактором, 1.25, и самым маленьким R_1 -фактором, 0.46, т.е. имеет наиболее упорядоченную слоистую структуру. Действительно, этот образец при разряд-зарядных тестах показал разрядную емкость 181.5 мА·ч/г, после 50 циклов остаточная емкость составила 170.6 мА·ч/г при 0.5С.

В работе [56] NMC-111 также получали методом соосаждения из смеси растворов сульфатов никеля, кобальта и марганца путем добавления раствора аммиака до pH=11 в атмосфере азота. Суспензию выдерживали при 60°C 10 ч при перемешивании, промывали, фильтровали, сушили при 110°C, получая $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$, который смешивали с карбонатом лития и отжигали 10 ч при 920°C на воздухе. Частицы полученного порошка имели сферическую форму с диаметром 5-9 мкм (рис.1.14). Материал проявил отличную циклическую устойчивость, но среднее значение удельной емкости, 140 мА·ч/г. После 1000 циклов заряда-разряда при скорости 1С, остаточная емкость составила 100 мА·ч/г, 70% от начальной емкости. РФА образцов после 1, 100 и 1000 цикла заряда-разряда показал (табл. 1.5), что в ходе циклирования структура катодного материала сильно нарушается, кристалличность заметно снижается, а степень катионного смешения увеличивается. Из-за протекающих побочных реакций электролит разложился и аморфная фаза, возникшая из-за побочных реакций между катодом и электролитом, покрыла поверхность катода.

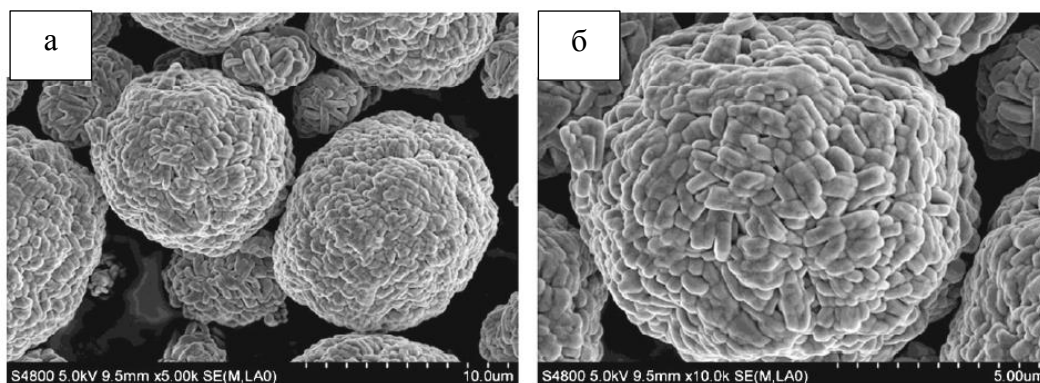


Рисунок 1.14- СЭМ изображения NMC [56]

Таблица 1.5 - Параметры решетки и R_2 образцов NMC [56]

Образец	a, Å	c, Å	V, Å ³	R_2
1ый цикл	2.85638	14.20358	100.36	1.37
100ый цикл	2.85501	14.19828	100.23	1.32
1000ый цикл	2.84867	14.19672	99.77	1.05

1.2.2.4. Золь-гель метод

В работе [57] $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ синтезировали золь-гель методом с лимонной кислотой. Стехиометрические количества LiNO_3 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяли в дистиллированной воде. Лимонную кислоту использовали в качестве хелатообразователя, pH раствора приводили к 6-7 гидроксидом аммония. Раствор нагревали при 60-80°C до появления прозрачного геля, который сушили при 250°C в течение 2 ч на воздухе с последующим разложением при 450°C в течение 5 ч для удаления органической составляющей. Полученный порошок спрессовывали в таблетки и прокаливали при различных температурах на воздухе в течение 12 часов.

Образец, прокаленный при 750°C (рис. 1.15), представлял собой свободные, неупорядоченные первичные частицы. С увеличением температуры прокаливания, частицы переходили в плотные частицы агломератов, их размер увеличивался. Образец, прокаленный при 950°C, содержал хорошо структурированные частицы с размером до 0.5-1 мкм.

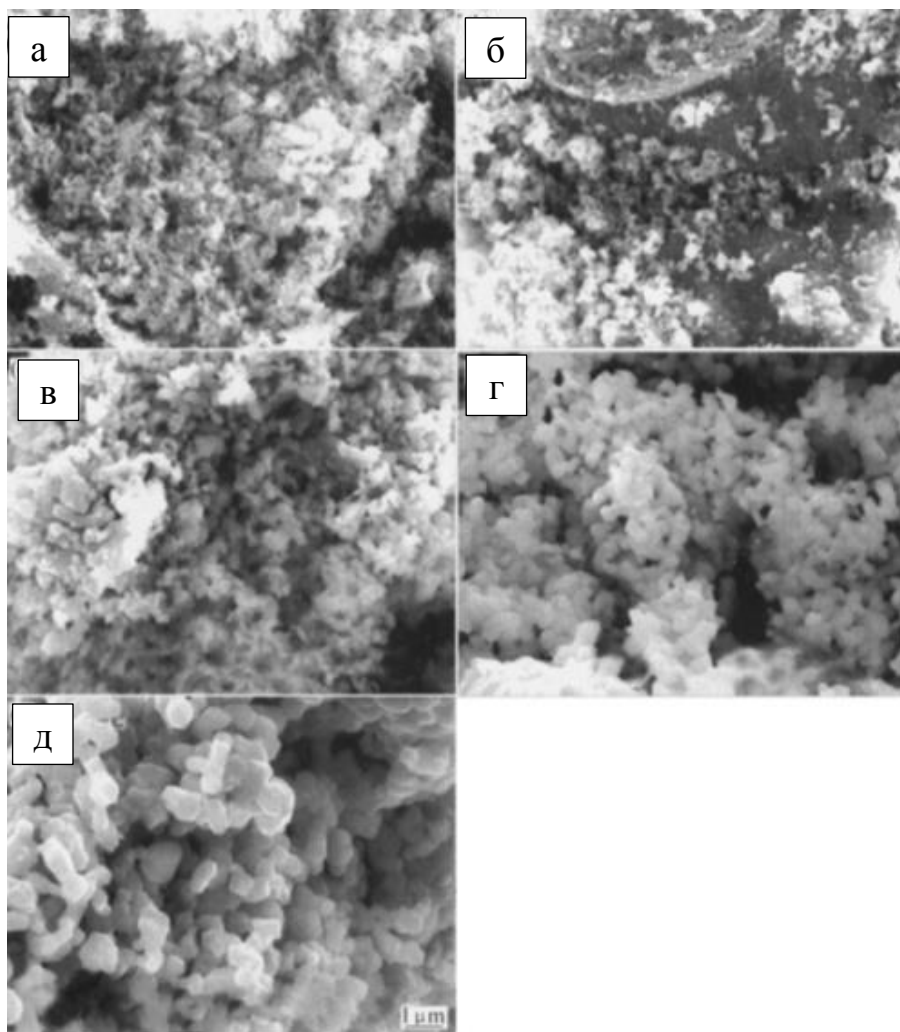


Рисунок 1.15 - СЭМ-изображения $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ образцов, полученных при различных температурах: а) 750°C , б) 800°C , в) 850°C , г) 900°C и д) 950°C [57]

Для образца, синтезированного при 750°C , удельная поверхность составляет $10.64 \text{ м}^2/\text{г}$. С ростом температуры отжига от 850 до 950°C , значения удельной поверхности уменьшались от 3.58 до $1.22 \text{ м}^2/\text{г}$.

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, прокаленный при 900°C в течение 12 ч, показал значение удельной емкости равное $157.5 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$ в диапазоне напряжений $2.75\text{-}4.30 \text{ В}$ и хорошее сохранение емкости – 94.03% после 20 циклов заряда/ разряда.

В [58] для одноступенчатого золь-гель синтеза $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, использовали ацетаты исходных компонентов с добавлением не ионного раствора ПАВ, 58 Brj , 0.02 М в этаноле (раствор А). 0.06 моль лимонной кислоты растворяли в 100 см^3 этанола (раствор Б). Раствор А по каплям добавляли в раствор Б при перемешивании магнитной мешалкой. В полученную смесь добавляли азотную кислоту до $\text{pH} = 1$. Рабочий раствор упаривали при 120°C , затем сушили и разлагали гель при $250\text{-}300^\circ\text{C}$. NMC был получен после поэтапного отжига с конечной температурой формирования фазы 900°C .

После отжига размер частиц NMC составлял 100-500 нм (рис. 1.16), удельная поверхность - 3.88 м²/г.

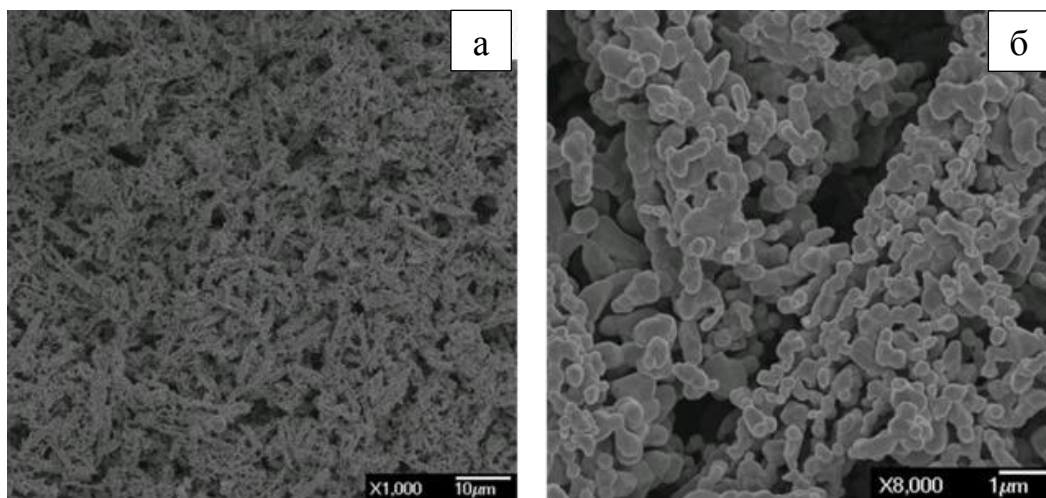


Рисунок 1.16 - СЭМ-изображения морфологии NMC при увеличениях: а) 1000 и б) 8000 [58]

Удельные разрядные емкости NMC-111, соответствующие 0.1, 0.5, 1 и 2С, достигали 153, 140, 130 и 118 мА·ч/г, соответственно.

Авторы [59] сопоставили результаты получения $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ соосаждением и методом золь-гель. В первом способе смешанный гидроксид был получен из растворов нитратов металлов никеля, кобальта, марганца добавлением раствора гидроксида лития. Осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, смешивали со стехиометрическим количеством LiOH и прессовали в таблетки, которые в дальнейшем подвергали двухступенчатому отжигу при 480°C и при 900°C. Второй образец получали упариванием раствора ацетатов металлов и гликолевой кислоты при 80°C, затем отжигали при 480°C, конечная температура отжига составляла 900°C.

Результаты показывают, что у образцов, полученных золь-гель методом наблюдался высокий уровень $\text{Ni}^{2+}/\text{Li}^+$ катионного смешения. Образцы, полученные соосаждением, были менее дефектны и обладали лучшими электрохимическими свойствами, чем образец, синтезированный золь-гель методом. При скорости циклирования 5С начальная разрядная емкость для обоих образцов составляла 130 мА·ч/г, а после 50 циклов – 130 мА·ч/г для образца, полученного с помощью метода соосаждения и 110 мА·ч/г для образца, полученного золь-гель методом.

Маkото Gozu и соавт. [60] синтезировали $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, используя ЭДТА, как комплексообразующий агент. В качестве реактивов использовали карбонат лития, ацетат марганца, нитраты кобальта и никеля, которые растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды. В процессе перемешивания раствора в него добавили лимонную

кислоту для растворения карбоната лития, а затем внесли ЭДТА. Полученный раствор кипятили, удаляя избыток воды. В процессе выпаривания наблюдался золь-гель переход. В дальнейшем порошок таблетировали и отжигали ступенчато при 400°C, 800°C и 900°C.

Все полученные при 800°C и при 900°C образцы NMC по данным РФА индицируются, как гексагональная слоистая структура NaFeO₂. Катионное смешение Li⁺/Ni²⁺ не превышало 3%. Расчетные размеры кристаллитов, представленные в таблице 1.6, показывают, что синтез на основе ЭДТА дает субмикронные агломерированные порошки при 900°C, имеющие более крупные размеры кристаллитов, чем при 800°C. При избытке лития наблюдалось уменьшение размера кристаллитов для обоих рядов.

Таблица 1.6 – Параметры кристаллической решетки (a, c) и размер (d) кристаллитов образцов Li_{1+x}(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})_{1-x}O₂

Образец	E800			E900		
	a, Å	c, Å	d, нм	a, Å	c, Å	d, нм
LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	2.8628(1)	14.2447(6)	105	2.8634(1)	14.2460(4)	300
Li _{1.03} (Ni _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3}) _{0.97} O ₂	2.8605(1)	14.2292(9)	90	2.8618(1)	14.2360(1)	210
Li _{1.06} (Ni _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3}) _{0.94} O ₂	2.8587(2)	14.2160(20)	70	2.8582(1)	14.2232(1)	200

Разрядная емкость образца, отожженного при 900°C превысила 175 мА·ч/г при скорости циклирования C/3, по сравнению с 150 мА·ч/г для образца, отожженного при 800°C. Существенное различие электрохимических характеристик между этими материалами можно отнести только к различным кристаллическим размерам (табл. 1.6), т.к. структура одинакова. Представляется, что микроструктура катодного материала имеет решающее значение с точки зрения фактических характеристик в литиевых элементах, причем важным параметром является размер зерна, который необходимо оптимизировать.

1.2.2.5. Метод Печини

В работе [61] NMC-111 получали из нитратов металлов, лимонной кислоты и этиленгликоля. Соотношение этиленгликоль: лимонная кислота 1:4. Продукт после синтеза отжигали в интервале от 800 до 1050°C. Авторы установили, что параметр, a кристаллической решетки увеличивается при повышении температуры от 800 до 1000°C (табл. 1.7). Температура отжига на смешение лития и никеля в позициях кристаллической решетки практически не влияет.

Таблица 1.7 – Параметры решетки $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ [61]

Образец, °C	a, Å	c, Å	V, Å ³	I ₀₀₃ /I ₁₀₄
800	2.8582(1)	14.220(1)	100.60(1)	1.21
900	2.8591(1)	14.2231(9)	100.690(8)	1.22
1000	2.8610(1)	14.2204(4)	100.807(4)	1.17
1050	2.86352(1)	14.2497(5)	101.189(4)	1.19

Из микрофотографий (рис. 1.17) видно, что все частицы представляют собой губчатые агломераты, их плотность и размеры первичных частиц возрастают с увеличением температуры отжига. При 800°C размер частиц составляет около 0.3-0.4 мкм, при 900°C – 0.8-1.0 мкм, а при 1000°C – 1.5-2.0 мкм.

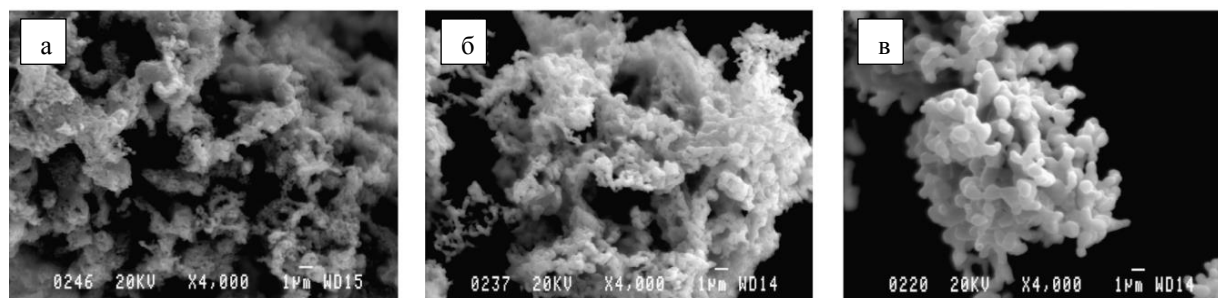


Рисунок 1.17 - СЭМ-микрофотографии порошков, полученных при:
а) 800°C, б) 900°C и в) 1000°C

Проведенные электрохимические измерения отразили зависимость удельной емкости от температуры отжига материала и, следовательно, от плотности агломератов. Образец, отожженный при 1000°C имел удельную емкость близкую к 180 мА·ч/г при скорости циклирования C/5, в отличие от образца, прошедшего отжиг при 800°C, имеющего емкость всего 140 мА·ч/г.

1.2.2.6. Соосаждение

Lingzhi Du с соавторами [62] синтезировали наноразмерный $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ методом соосаждения хлоридов в этаноле. Для синтеза фторид лития, хлориды никеля, марганца, кобальта растворяли в этаноле в молярном отношении (3.3:1:1:1). Полученный раствор добавляли по каплям в раствор NaOH / этанол со скоростью 1 капля в секунду. Осадок отделяли от раствора, промывали этанолом, сушили при 80°C, отжигали при 600°C, затем при 850°C. Параметры решетки полученного образца a=2.863 Å, c=14.210 Å.

Образцы агломерированы, агломераты состоят из наночастиц сферической формы с размером меньше 100 нм (рис. 1.18), удельная поверхность - 7.9 м²/г.

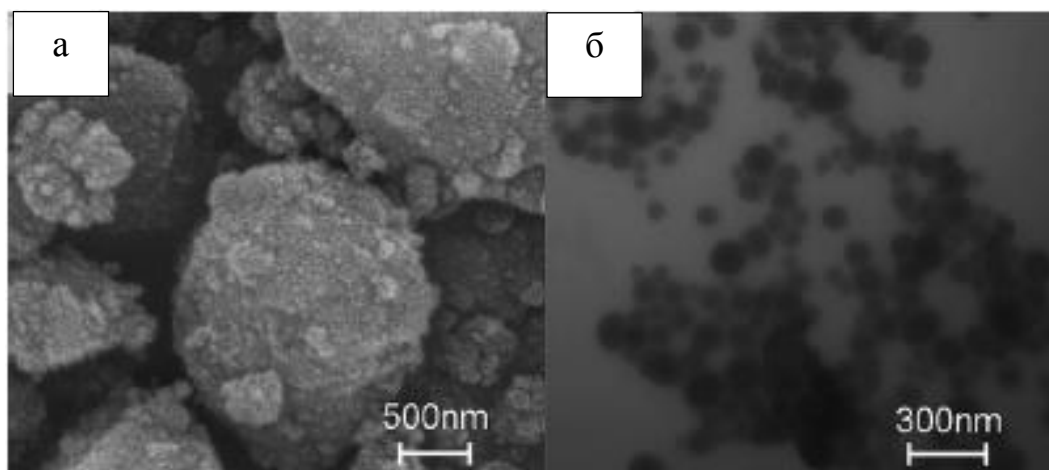


Рисунок 1.18 - СЭМ- (а) и ПЭМ-изображения (б) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ [62]

Начальная разрядная емкость равна $165.7 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ при скорости циклирования 0.2C . Авторы считают это хорошим показателем и связывают с увеличенной площадью поверхности наноразмерного $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ и малым расстоянием между частицами, что способствует миграции ионов. Однако кулоновская эффективность первого цикла составляет всего 86.1% . Это может быть следствием возникновения побочных реакций с электролитом, приводящих к деградации положительного электрода вследствие увеличенной площади удельной поверхности и малого размера частиц. В результате на поверхности электрода образуется толстая поверхностная пленка (интерфейс твердого электролита, SEI), ограничивающая электрический контакт между частицами во время циклирования и ускоряющего падение разрядной емкости. Во втором цикле, кулоновская эффективность возрастает до 96.2% и стабилизируется на 97% , следовательно, SEI сформировался до оптимального значения

В работе [63] авторы синтезировали $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ из сульфатов методом соосаждения на ледяной водяной бане. Растворы сульфатов никеля, кобальта и марганца помещали в реактор в атмосфере азота и при перемешивании добавляли раствор гидроксида натрия и аммиака контролируя pH. Перемешивание проводили от 5 минут до 9 часов. Осадок фильтровали, промывали водой и этанолом 3 раза, затем сушили в вакууме при комнатной температуре. Полученный прекурсор прессовали в таблетки и отжигали при 500°C . Таблетки разрушали и смешивали с гидроксидом лития в соотношении 1.1 к металлам, используя шаровую мельницу. Окончательную термообработку материала, спрессованного в таблетки, проводили при 800°C на воздухе.

С увеличением концентрации аммиака кристалличность $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ увеличивается. Однако, когда концентрация достигает значения 0.5 моль/л соотношение с/а

уменьшается. Более совершенная кристаллическая решетка NMC получена при концентрации 0.35 моль/л аммиака (табл. 1.8).

Таблица 1.8 - Параметры решетки $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, синтезированных при различном количестве аммиака после отжига при 800°C [63]

Концентрация аммония, моль/л	a, Å	c, Å	c/a	Доля Ni в слое лития, %
0	2.8708 ± 0.0008	14.2613 ± 0.0023	4.968	4.7
0.1	2.8674 ± 0.0009	14.2582 ± 0.0017	4.973	3.9
0.25	2.8604 ± 0.0007	14.2324 ± 0.0019	4.976	3.2
0.35	2.8609 ± 0.0006	14.2473 ± 0.0014	4.980	2.9
0.50	2.8612 ± 0.0010	14.2402 ± 0.0019	4.977	3.3

После отжига частицы $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ выглядят, как шароподобные, сферические размером 100-200 нм (рис. 1.19), собранные в плотные агломераты.

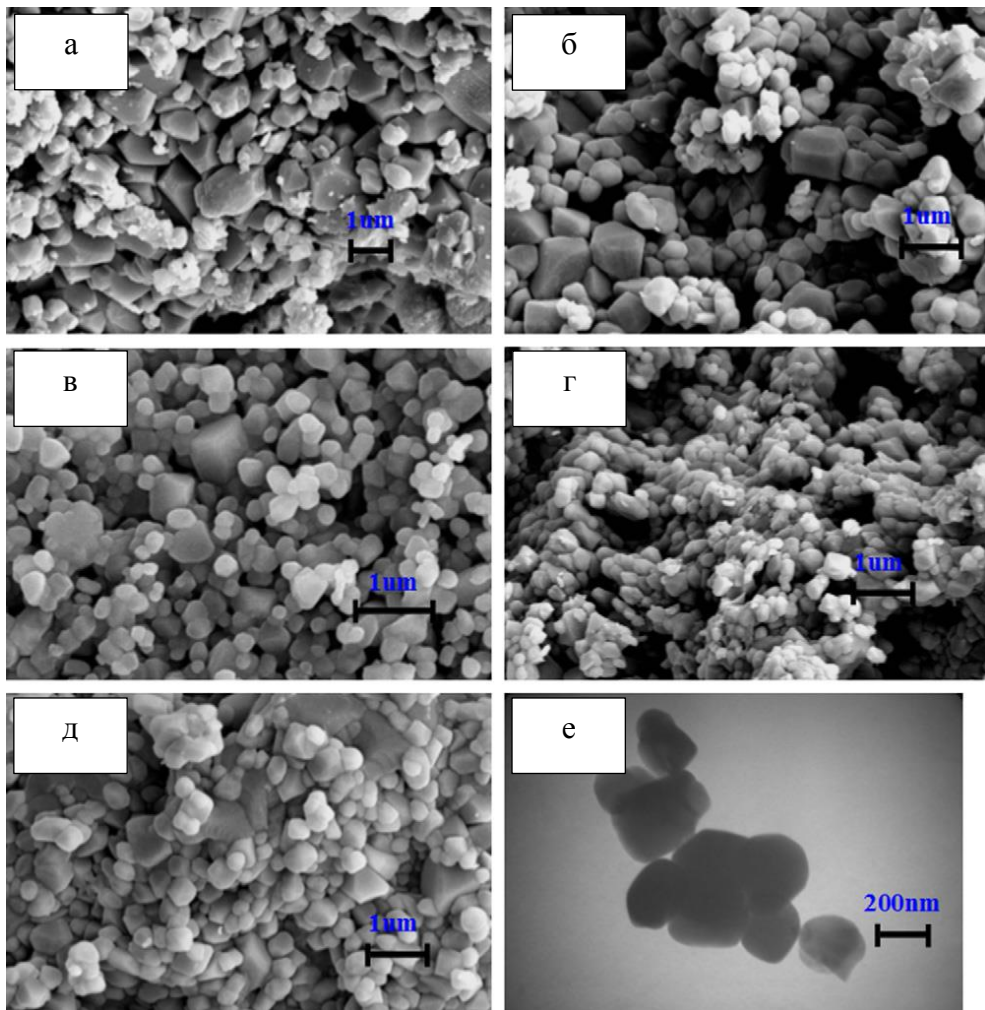


Рисунок 1.19 - СЭМ- и ПЭМ-изображения $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, синтезированных при различных концентрациях аммиака: (а) 0 моль/дм³; (б) 0.1 моль/ дм³; (в) 0.25 моль/ дм³; (г) 0.35 моль/ дм³; (д) 0.5 моль/ дм³; (е) 0.35 моль/ дм³ [63]

Минимальное значение катионного смешения наблюдается для образца, полученного при концентрации ионов аммония 0.35 моль/дм³. Для него получены и лучшие электрохимические характеристики, удельная емкость составила 170 мА·ч/г при скорости циклирования 0.2С, а кулоновская эффективность после 50 циклов достигла 86%.

Два образца $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{1-x}\text{O}_2$ с $x=0.02$ и 0.04 были синтезированы в [64] осаждением гидроксидов переходных металлов из сульфатных растворов с последующим смешением с карбонатом лития. Параметры кристаллической решетки приведены в табл. 1.9. Использовалась высокая температура прокаливания образцов, 950°C, в течение 10 ч. Авторы подчеркивают, что соотношения Li/M в образцах А и В достигали значений $(1+x)/(1-x) = 1.04$ и 1.08 , что близко к номинальному. Это, по их мнению, указывает на то, что испарение лития в процессе синтеза не превышает 1-2 %. Средние размеры первичных кристаллов достигали 56-59 нм.

Таблица 1.9 - Параметры кристаллической решетки $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{1-x}\text{O}_2$:
а) $x=0.02$, в) $x=0.04$ [64]

Образец	a, Å	c, Å	V, Å ³	I ₀₀₃ /I ₁₀₄
А	2.8650(1)	14.252(2)	101.31(2)	1.407
В	2.8603(2)	14.241(2)	100.90(3)	1.482

Исследование циклов зарядки/разрядки было проведено при комнатной температуре в интервале 3.0-4.3 В при С/2 (75 мА/ г) для зарядки и 1С (150 мА/ г) для разрядки. Образцы продемонстрировали начальную зарядную и разрядную емкость равные 162 и 150 мА·ч/г, соответственно. Более 95% первоначальной емкости сохраняется после 30 циклов при 1С.

Сферический катодный материал в [65] был синтезирован соосаждением сульфатов двухвалентных металлов в реакторе. Осаждение проводили раствором карбоната натрия, раствором аммиака доводили рН до 7.5 при постоянном перемешивании. Полученный порошок $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{CO}_3$ промывали, фильтровали и сушили в печи при 100°C несколько часов. Стехиометрическое количество карбоната лития добавляли к $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{CO}_3$, с последующей прокаликой при 900°C в течение 20 ч. На рис. 1.20 представлен вид частиц $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{O}_2$, $x=0$ и 0.15 , полученных из карбонатных и оксидных прекурсоров (отжиг карбонатного прекурсора при 600°C).

Порошок, полученный из оксидного прекурсора (табл. 1.10) обладал более высокими характеристиками. Например, электроды, сформированные из $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.15$), имеющих фактор $I_{003}/I_{104} > 1.2$, показали емкость при 0.1 мА/см^2 - 165 мА·ч/ г.

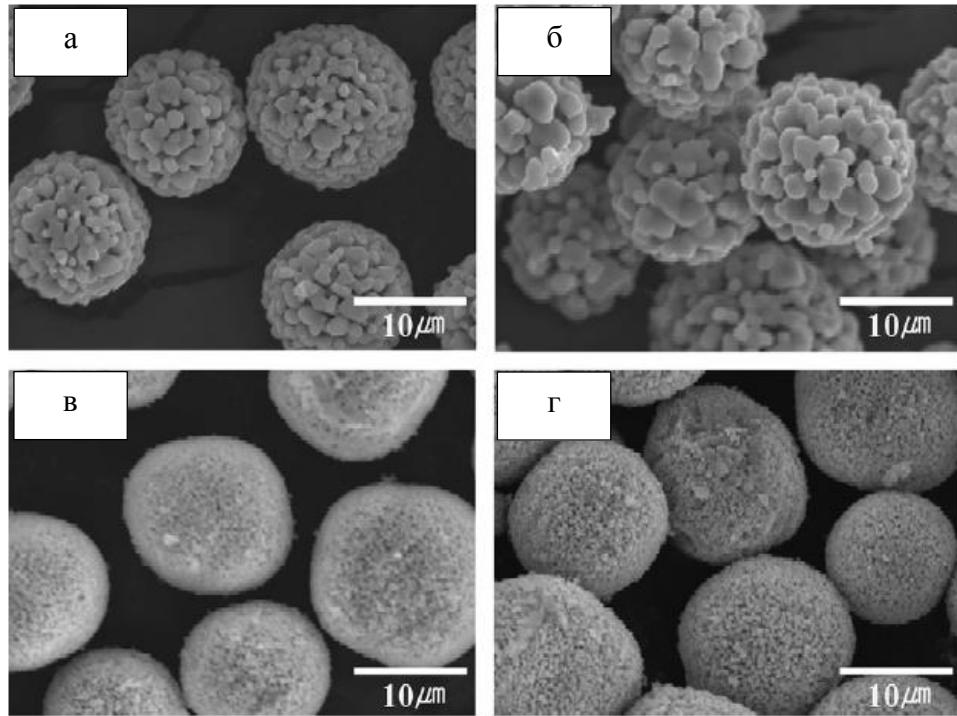


Рисунок 1.20 – СЭМ-изображения $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ порошков: (а) и (б) из MCO_3 прекурсоров, $x=0$ и 0.15 ; (в) и (г) из M_2O_3 прекурсоров, $x=0$ и 0.15 [65]

Таблица 1.10 - Кристаллографические данные и насыпная плотность для $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ из карбонатных и оксидных прекурсоров

X	Параметры решетки		I_{003}/I_{104}	Катионное смешение Ni в положение Li, %	Насыпная плотность, г/дм ³
	a, Å	c, Å			
Карбонатный прекурсор					
0.00	2.859(4)	14.242(0)	1.08	0.04(3)	1.70
0.05	2.859(8)	14.232(9)	1.15	0.03(7)	1.66
0.10	2.858(3)	14.226(1)	1.24	0.01(8)	1.45
0.15	2.846(7)	14.144(1)	1.25	0.01(5)	1.40
Оксидный прекурсор					
0.00	2.860(5)	14.247(6)	1.10	0.05(5)	1.72
0.05	2.854(6)	14.243(8)	1.14	0.04(3)	1.76
0.10	2.853(4)	14.189(5)	1.25	0.02(2)	1.82
0.15	2.850(6)	14.245(3)	1.49	0.01(7)	1.65

Высококачественный порошок $\text{Li}_{1.33}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ синтезирован Haowen Liu и Long Tana [66] осаждением гидроксидов металлов смесью гидроксида натрия и аммиака из раствора уксуснокислых солей (0.6M) в течение 1 ч при pH=9 и T=70°C с последующим смешением с карбонатом лития и прокалкой при 1000°C в течение 24 ч. Материал показал

исключительно высокие показатели качества при 5С и 10С в диапазоне 2.5 - 4.5В. Первоначальная разрядная емкость 153.0 мА·ч/г была получена для 5 С, и она составила 83.9% (128.3 мА·ч/г) после 100 циклов. Для 10С эти показатели составляли 153.0 мА·ч/г и 83.9% (128.3 мА ч/г) после 100 циклов. Авторы считают, что такие высокие характеристики связаны с высоко упорядоченной структурой вследствие избытка лития и получением материала в виде субмикронных и наночастиц, что укорачивает дистанцию электропереноса.

1.2.2.7. Спрей-пиролиз

Авторы работ [67, 68] в качестве исходных реагентов брали растворы нитрата лития и ацетатов металлов (кобальта, марганца и никеля), смешивали их и помещали в спрей-сушильный аппарат. Молярное соотношение $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}) = 0.95, 1.00, 1.125, 1.25$ и 1.5. Полученный порошок отжигали 6 часов на воздухе при 400°C, таблетировали и повторно отжигали 24 ч на воздухе при 950°C. Избыток лития удаляли промывкой образцов дистиллированной H_2O , с последующей сушкой в вакууме при 120°C 12 ч. Параметры кристаллической решетки полученных образцов проиллюстрированы в табл. 1.11.

Таблица 1.11 – Параметры кристаллической решетки образцов $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, отожженных при 950°C 24 ч. [67, 68]

$x_{\text{ном}}^*$	$\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$	$x_{\text{анал}}^*$	a, Å	c, Å
-0.05	$\text{Li}_{0.95}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$	-0.05(1)	2.863	14.260
0.00	$\text{Li}_{1.00}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$	0.00(1)	2.865	14.258
0.125	$\text{Li}_{1.08}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.92}\text{O}_2$	0.08(1)	2.864	14.238
0.25	$\text{Li}_{1.11}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.89}\text{O}_2$	0.11(1)	2.862	14.236
0.5	$\text{Li}_{1.17}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.83}\text{O}_2$	0.17(1)	2.858	14.218

$x_{\text{ном}}$ - соотношения Li/M в исходной смеси для синтеза; $x_{\text{анал}}$ - данные атомно-абсорбционного анализа

Параметры гексагональной решетки уменьшаются при увеличении x. Материал с $x=0.17$ проявил разрядную емкость 179 мА·ч/г, с кулоновской эффективностью 86% после 50 циклов при скорости разряда 30 мА/г.

1.2.2.8. Синтез в реакциях горения (SCS)

M. Sathiya и соавторы [69] синтезировали NMC-111 тремя методами: твердофазным из нитратов, методом горения и золь-гель методом. В случае твердофазного синтеза брали смесь нитратов металлов в мольном соотношении $\text{Li}:\text{Co}:\text{Ni}:\text{Mn} = 1.05:0.33:0.33:0.33$. Смесь

отжигали при 800°C в течение 15 мин. По золь-гель технологии NMC-111 синтезировали из растворов нитратов солей, взятых в мольном отношении 1.1:0.33:0.33:0.33, в качестве хелатообразователя использовалась лимонная кислота, взятая в двукратном количестве по отношению к d-металлам. pH доводили до 10 с помощью этилендиамина. В результате образовывался гель, который сушили, разлагали и последовательно отжигали при 650, 800 и 1000°C. Для метода горения авторы [69] использовали нитраты металлов (окислитель) и в качестве восстановителя - оксалилдигидразид ($\text{NH}_2\text{NHOCCONHNH}_2$). Мольное соотношение Li:Co:Mn:Ni брали равным 1.1:0.33:0.33:0.33, а соотношение оксалилдигидразид : нитраты = 1.5:1. Полученную суспензию вводили в предварительно нагретую до 500°C печь. Затем полученный порошок отжигали 2 ч при 800°C. Из результатов РФА образцов, полученных тремя способами (табл.1.12), следует, что гексагональная решетка формируется у NMC-111 при температурах 800°C (ТФ и метод горения) и 1000°C (золь-гель).

Таблица 1.12 – Параметры решетки $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, синтезированных в [69]

Параметры элементарной кристаллической ячейки	Способ синтеза		
	ТФ (800°C)	Золь-гель (1000°C)	Реакция горения (800°C)
a, Å	2.873(4)	2.866(7)	2.864(8)
c, Å	14.296(19)	14.248(3)	14.254(4)
c/a	4.976	4.971	4.976
Li/Ni смешение, %	5.39(1)	2.14(1)	9.67(1)

На рисунке 1.21 представлены СЭМ образцов. ТФ методом получены частицы размером 200-300 нм (800°C), золь-гель синтезом – частицы 0.5 мкм (1000°C), а методом горения – бляшкоподобные кристаллиты 1-2 мкм (800°C). Лучшими характеристиками обладает образец, полученный ТФ синтезом: его удельная емкость достигает 165 мА·ч/г и кулоновская эффективность после 25 цикла составляет 81.2 % (рис. 1.22). Образец, синтезированный методом горения менее стабилен, наблюдается падение удельной емкости за 25 циклов со 160 до 90 мА·ч/г. Вероятно, причина явления - смешение лития и никеля в позиции лития в кристаллической решетке.

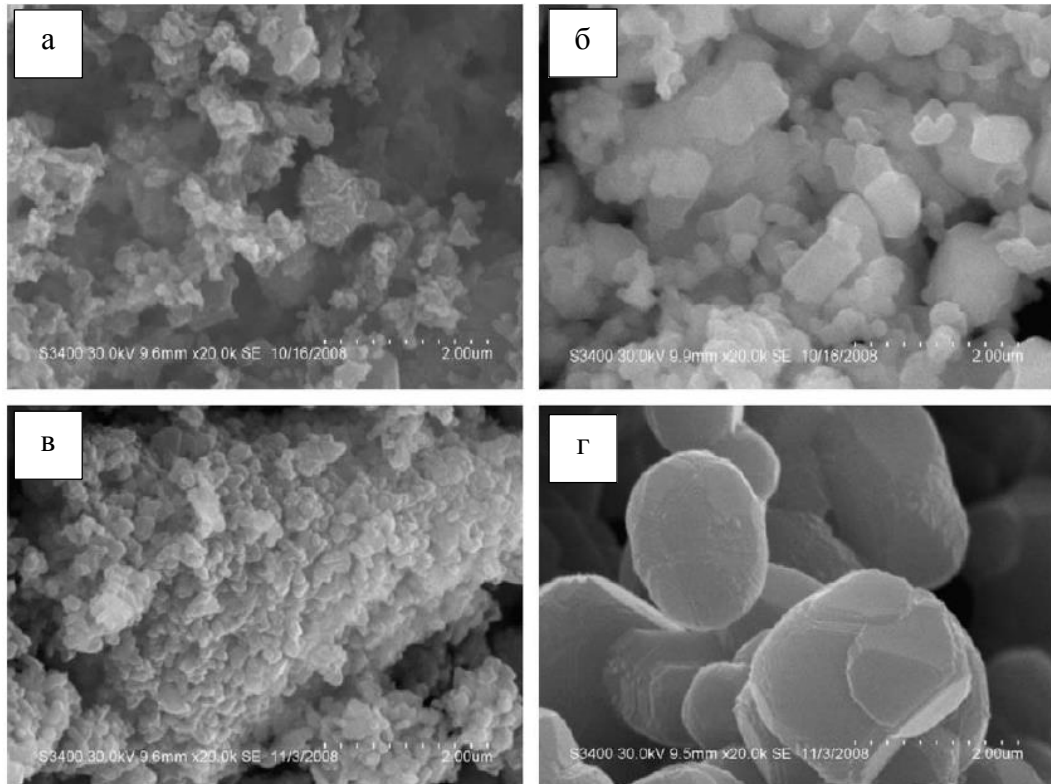


Рисунок 1.21 – СЭМ-изображения $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, полученные тремя способами: а) ТФ, б) золь-гель, методом горения в) после синтеза и г) после отжига [69]

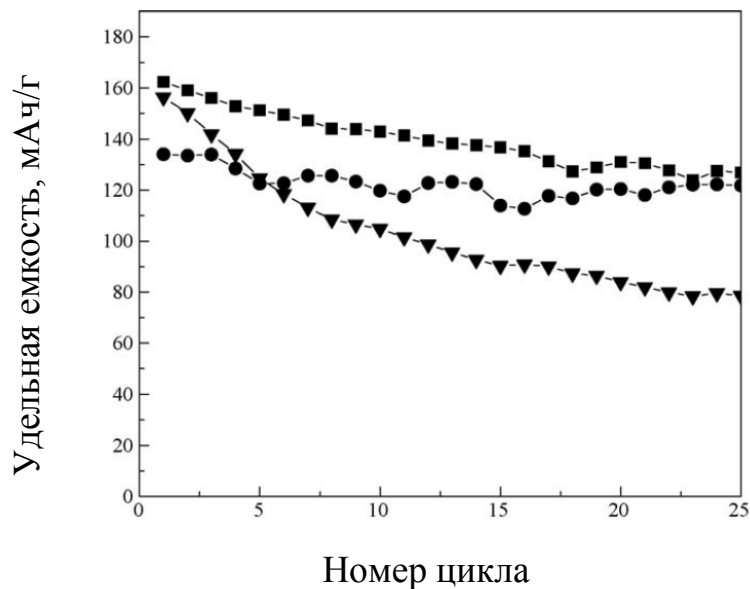


Рисунок 1.22 – Зависимость разрядной емкости от номера цикла ячеек $\text{Li}[\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2]$, циклированных от 3 до 4.5 В при комнатной температуре ($\sim 30^\circ\text{C}$) с $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, синтезированных (■) твердофазным методом, (●) золь-гель и (▲) методом горения

В [70] для реакции горения использовали восстановитель этиленгликоль в смеси с добавками из винной кислоты, глицина и лимонной кислоты, соответственно. Синтез вели из ацетатов металлов Ni, Co, Mn, в который добавили этиленгликоль, а затем 5 % избыток

ацетата лития. Раствор нагревали при 150°C, перемешивая 4 часа, затем переносили в тигель из Al_2O_3 и ставили в печь при 450°C. Раствор загорался через 10 мин, порошок выдерживали в печи 4 часа, а затем отжигали при 850°C 10 ч с медленным охлаждением до комнатной температуры. Лучший результат авторы получили при добавлении к этиленгликолю винной кислоты: начальная разрядная емкость полученного электрода NMC-111 достигла 160.2 мА·ч/г с сохранением 90.5 % при 0.5С после 50 циклов. Этот показатель оказался выше, чем с другими восстановителями. Образец с глицином при 0.5С после 50 циклов проявил падение относительно начальной емкости от 188 мА·ч/г до 143.1 мА·ч/г (76%).

Наиболее популярным эффективным восстановителем в реакциях SCS является глицин в сочетании азотнокислыми солями других компонентов катодных материалов. Так Sebastien Patoux и Marca M. Doeff [71] использовали смесь глицина с нитратами лития, никеля, марганца и кобальта для получения $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Соотношение глицина к нитратам составило 1:2 моля ($\varphi=0.9$). Раствор сжигали небольшими порциями до получения нужного количества катодного материала. Полученный порошок затем отжигали при 800°C в течение 4 ч. Пять контрольных образцов синтезировали из нитратов, но без глицина. Синтез вели из растворов 0.43 моль/дм³ Ni, Co, Mn и 1.3 моль/дм³ Li. Воду медленно выпаривали при перемешивании при 60-80°C на горячей электроплитке до получения вязкого пурпурного раствора. Затем температура нагрева была увеличена до $\approx 120^\circ\text{C}$, чтобы частично удалить нитрат-ионы. После упаривания стакан поставили на ночь в сушильный шкаф на 120°C. Полученный твердый осадок затем измельчили в ступке и отожгли на воздухе при температуре от 600 до 1000°C. Образцы обозначены окончательными температурами прокаливания, 600, 700, 800, 900 и 1000. Соответствующее время нахождения образцов в печи составило 16, 14, 12, 10, 8 ч. Эталонном служил коммерческий образец NMC (Tanaka Chemical Corporation (Osaka, Japan)).

Монофазные образцы $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ были синтезированы во всех случаях. Материалы отличались степенью смешения ионов и средним размером кристаллитов. Эти параметры напрямую влияют на достигаемую глубину заряда, скоростные возможности, кулоновскую эффективность (рис. 1.23). Наиболее стабильные результаты показали материалы, полученные из нитратов при 900-1000°C и с глицином - при 800°C.

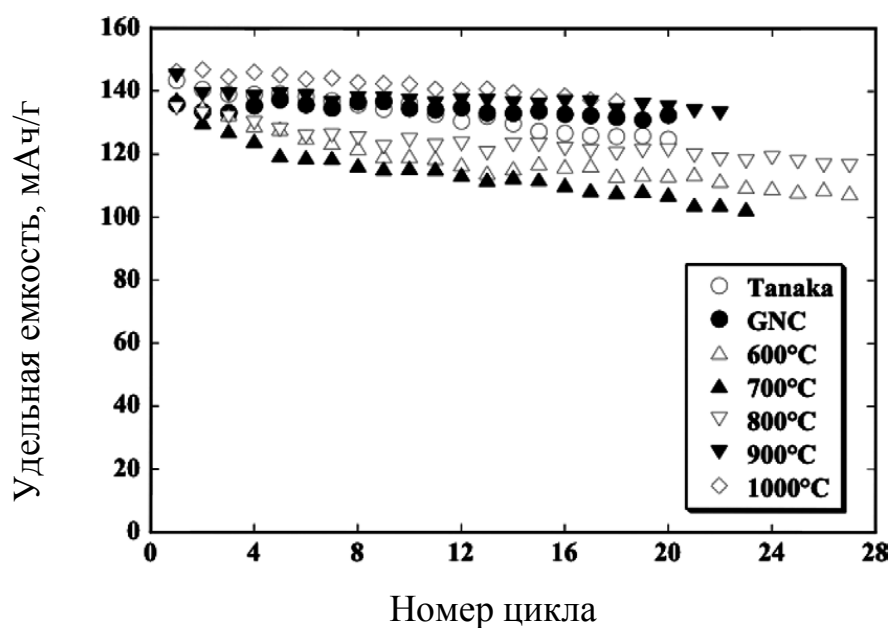


Рисунок 1.23 – Зависимость удельной разрядной емкости от номера цикла образцов $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ [71]

Однако, Р. Periasamy и соавторы [72], отжигали прекурсор $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, полученный методом SCS с желатином, при максимальной температуре 750°C и получили хорошую гексагональную ориентацию кристаллической решетки (таблица 1.13). К сожалению, авторы не указывают соотношение желатин/ нитраты металлов и не описывают характер протекания реакций горения. Видимо пороговое значение для формирования слоистой структуры $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ не ниже 750°C .

Таблица 1.13 - Изменение параметров элементарной кристаллической ячейки $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ в зависимости от температуры отжига [72]

Температура отжига	a, Å	c, Å	c/a	R ₁	R ₂	V, Å ³
600°C (3 ч)	2.879	14.231	4.943	-	0.750	102.031
750°C (3 ч)	2.870	14.148	4.946	0.75	1.085	100.803
750°C (12ч)	2.854	14.153	4.959	0.71	1.342	100.658
750°C (24ч)	2.877	14.059	4.967	0.6	1.347	99.879

1.2.2.9 Синтез оксидных материалов в реакциях горения из раствора (SCS)

Для метода синтеза в реакциях горения из растворов (реакциях горения) используют различные термины. В зарубежных журналах наиболее часто применяют термин Solution Combustion Synthesis (SCS) [73-78], кроме него используют и другие: gel combustion [79, 80], sol-gel combustion [81-83], Sol-gel auto-combustion [84-87], Combustion [88], Combustion synthesis [89, 90], (Aqueous, wet) combustion synthesis [91-94], Combustion method [95, 96],

Combustion-based (method, route) [97], Combustion (process, approach) [98, 99], Auto-combustion (synthesis, process, method) [100-102], Self-sustained combustion (synthesis, route) [103, 104], Self-combustion [105], Self-propagating combustion [106, 107], Auto ignition synthesis [108, 109], Combustion agent-mediated flash synthesis [110], Citrate-nitrate process [111, 112], Glycine-nitrate precursor (method, process) [113, 114], Acetate-nitrate combustion [115], Combustion of citrate and nitrate precursors [116], Pyrolysis of oxalate precursors [117].

В Журналах РАН наиболее часто применяют название реакции горения из растворов (реакции горения) [118, 119], глицин-нитратный синтез [120, 121], прекурсорный метод синтеза [122] и т.п. В настоящей работе использован более короткий термин - синтез в реакциях горения.

Среди мягких химических методов - синтез горением из раствора (в реакции горения) - отличный метод синтеза с точки зрения простоты, рентабельности и качества порошка продукта. Он основан на быстрой и самоподдерживающейся окислительно-восстановительной реакции между (обычно органического происхождения) и окислителем (обычно, растворимыми нитратами или оксонитратами металлов). Органическое топливо должно образовывать комплексы с катионами металлов [123].

Метод реакций горения или Solution Combustion Synthesis (SCS) предоставляет большие возможности для хорошего (на молекулярном уровне) смешения исходных компонентов и получения субмикронных химически активных прекурсоров [123, 124]. В итоге происходит увеличение скорости диффузии компонентов и самоорганизации кристаллической структуры с высокой упорядоченностью распределения d-компонентов.

Метод реакций горения основан на быстрой и самоподдерживающейся окислительно-восстановительной реакции между топливом и окислителем в присутствии катионов металлов. Обычно окислителями являются сами соли металлов, например, нитраты металлов, а топливом является любой органический материал, например, лимонная кислота, мочевины и глицин, способный образовывать комплексы с катионами металлов. Метод реакций горения является энергосберегающим способом синтеза для приготовления огромного множества неорганических оксидных соединений, т.к. частично использует тепловую энергию окислительно-восстановительных процессов между органическим компонентом и солями металлов.

Он состоит из 3 этапов: 1) приготовление раствора, 2) упаривание и формирование геля и 3) горение геля. Прекурсоры металлов смешиваются с топливом-восстановителем в водном растворе, при обезвоживании водного раствора образуется гель. При дальнейшем нагревании происходит обезвоживание геля, его превращение в ксерогель и возгорание ксерогеля с последующим образованием тонкодисперсного порошка продукта

(прекурсора) в результате окислительно-восстановительной реакции. Характеристики прекурсора тесно связаны с такими параметрами, как тип топлива, соотношение окислитель-восстановитель, соотношение топлива к катионам металлов. Топливо играет ключевую роль в синтезе методом горения, функции которого сводятся к следующему – восстановитель, комплексообразующий агент и микроструктурный шаблон.

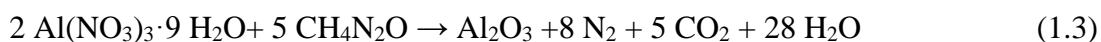
При использовании в качестве топлива лимонной кислоты с этиленгликолем метод горения модифицируется в метод Печини, без этиленгликоля – метод термолиза.

Существует несколько классификаций видов топлива: по главной функциональной группе (карбоксильная группа, гидроксил группа, аминогруппа), по происхождению (коммерческое, природное, полученное из отходов), по растворимости в воде (растворимое и нерастворимое), по числу топлив в смеси (единичное и смесь топлив) и т.д.

Не только вид топлива, но и его количество играет важную роль в методе горения. φ – соотношение восстановителей к окислителям в реакции. При $\varphi < 1$ реакция протекает в окислительной зоне (недостаток топлива), при $\varphi = 1$ соблюдается стехиометрия между окислителями и восстановителями, при $\varphi > 1$ реакция протекает в восстановительной зоне (избыток топлива). Расчет φ ведут по правилам расчета окислительно-восстановительных реакций [95, 121, 125, 126].

Реакции горения в зависимости от типа используемого топлива и природы катионов протекают с различными скоростями и интенсивностью в зависимости от типа восстановителя и/или строения катионов металлов [123, 127].

Например, синтез α - Al_2O_3 из нитрата алюминия (окислитель) и мочевины (топливо-восстановитель), протекает бурно, с пламенем, с выделением газов из сферы реакции [68]. Температура синтеза составляет 750°C [128]. Уравнение реакции синтеза оксида алюминия:



Реакция горения нитрата меди с глицином при стехиометрическом соотношении глицина и нитрата меди ($\varphi=1$) протекает в виде взрыва [129]. Напротив, получение оксидов железа с глицином в реакциях горения процесс относительно спокойный с максимальной температурой горения 880°C [130, 131].

Реакция горения – не полностью адиабатический процесс, поэтому реальная температура реакции всегда ниже расчетной адиабатической температуры (рисунок 1.24). При $\varphi \ll 1$, реакция протекает в режиме беспламенного тлеющего горения с большим выделением газов, для ее завершения требуется внешний подвод тепла.

Стехиометрическая реакция горения ($\varphi=1$) - это самораспространяющийся процесс объемного горения [131]. Реакция часто сопровождается появлением открытого пламени.

Экзотермичность реакции при $\phi=1$ максимальна, а время горения, как правило, минимально.

Реакция с избыточным содержанием топлива, $\phi > 1$. Реакция протекает в условиях недостатка кислорода в зоне реакции, часто не компенсируемого притоком внешнего кислорода. Температура процесса с увеличением ϕ падает, дальнейшее увеличение содержания топлива останавливает процесс, который из самоподдерживающегося переходит в реакцию термоллиза, зависящую от внешнего источника тепла. Часто несколько завышенные стехиометрические значения ϕ рекомендуются по соображениям безопасности, для предотвращения взрывоопасных процессов.

При значительном избытке топлива реакция протекает с разложением геля без пламени с обугливанием продукта. Прекурсоры, как правило, аморфны, имеют высокое содержание углерода, и их необходимо прокалывать на воздухе, чтобы избавиться от углеродсодержащих примесей [123, 125, 126, 129].

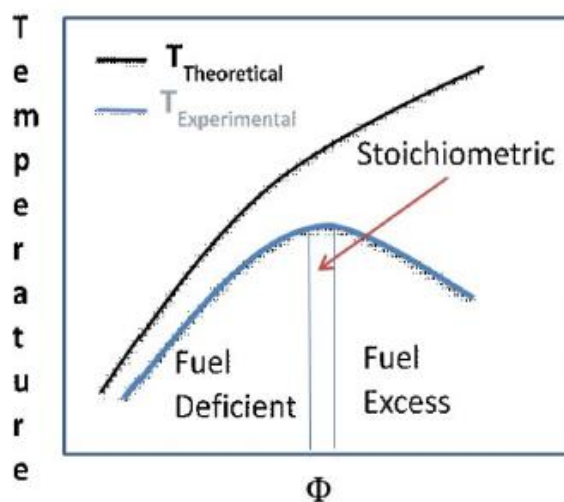


Рисунок 1.24 – Зависимость теоретической и экспериментальной температуры от ϕ

Синтез в реакциях горения - популярный метод быстрого синтеза многочисленных простых и сложных оксидов, который обеспечивает легкое образование высококачественных многоэлементных соединений со сложной кристаллической структурой, таких как перовскиты, гранаты, шпинели, силикаты и фосфаты. Однако, прежде чем этот подход сможет быть реализован в крупномасштабном производстве необходимо решить такие проблемы, как снижение интенсивности горения при увеличении массы получаемого материала, найти конкретные оптимальные рецептуры исходных реакционных растворов, определить уровень рентабельности процесса с разными исходными компонентами и др. Разработка оптимальной методики предусматривает контроль над морфологией и размерностью материалов.

Анализ научных публикаций, доступных данных по производству и патентной литературы по методам синтеза катодных материалов класса NMC-111 позволяет сделать вывод, что наиболее коммерчески освоенными методами за рубежом являются варианты золь-гель технологий в сочетании с автоклавными методами осаждения. В РФ ситуация по методам промышленного производства не ясна, т.к. масштабный выпуск материалов для положительных электродов класса NMC-111 отсутствует.

Из рассмотрения примеров использования различных методов синтеза NMC следует, что синтез в реакциях горения из растворов используется не системно и не выходит за рамки лабораторных экспериментов. За последние 20 лет патенты на синтез аналогичных материалов в реакциях горения зарубежными производителями не подавались.

Учитывая проблемы импортозамещения, создание отечественной технологии производства материалов электродов литий-ионных аккумуляторов является актуальной задачей. Наименее исследованной и перспективной в этом плане технологией является принцип использования реакций горения из растворов.

Российские производители используют в качестве химических компонентов ЛИА импортные материалы, в основном, производства КНР. Например, ОАО «Сатурн» закупает катодный материал для литий-ионных аккумуляторов, используемых в космических аппаратах и системах «Гранат», «Глонас-2», «Луна-Ресурс», «Луна-Глоб» и т.п., в КНР. Упадок промышленности химических реактивов в РФ привел к тому, что в настоящее время отсутствует возможность производства заказных и малотоннажных новых материалов, к которым можно отнести катодные материалы для ЛИА на основе $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ на оставшихся заводах химических реактивов. Тем не менее, существует запрос (например, ОАО Сатурн, ООО Катодные материал) на простые технологические решения, позволяющие организовать отечественное производство катодных материалов.

Поэтому целью диссертационной работы является разработка научных принципов синтеза в реакциях горения (solution combustion synthesis или SCS) электродного материала на основе $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC-111).

ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Исходные материалы

В таблице 2.1 представлены исходные вещества и их квалификация, использованные в данном исследовании

Таблица 2.1 – Реактивы и их квалификация

№ п/п	Название вещества	Формула	ГОСТ, ТУ
1	Кобальт азотнокислый (II) 6-водный	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 4528-78
2	Марганец (II) азотнокислый 6-водный	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 6203-77
3	Никель (II) азотнокислый 6-водный	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 4055-78
4	Карбонат лития	Li_2CO_3	ТУ 95.1951-89
5	Кислота азотная	HNO_3	ГОСТ 701-89
6	Кислота лимонная моногидрат, ч	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 908-2004
7	Глицин (аминоуксусная кислота), чда	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	ГОСТ 5860-75
8	Марганец (II) углекислый основной, водный, ч	$\text{MnCO}_3 \cdot m\text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ГОСТ 7205-77
9	Поливиниловый спирт (ПВС)	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x$	ГОСТ 10779-78

2.2. Оборудование для синтеза и методы исследования

2.2.1. Синтез в реакциях горения

Принципиальная схема синтеза в реакциях горения приведена на рис. 2.1.

Для синтеза NMC-111 использовали электрические плиты мощностью 1.5 кВт, высокотемпературную обработку образцов проводили в муфельных печах типа СНОЛ. Механическое смешение и измельчение порошков прекурсоров и продуктов осуществляли в нестандартных мельницах из полиметакрилата (рис. 2.2, 2.3) вместимостью от 0.1 до 5 дм³. В качестве мелящих тел использовали циркониевые шары с диаметром от 2 до 30 мм и цилиндрические стержни из полиметакрилата (рис. 2.4), залитые сплавом Розе или свинцом. Нагрузка шары (тела) /порошок составляла (3-5):1. Время помола от 0.5 до 2 часов. Синтез вели в реакторах из алюминия или теплостойкого стекла объемом 0.2-3 дм³.

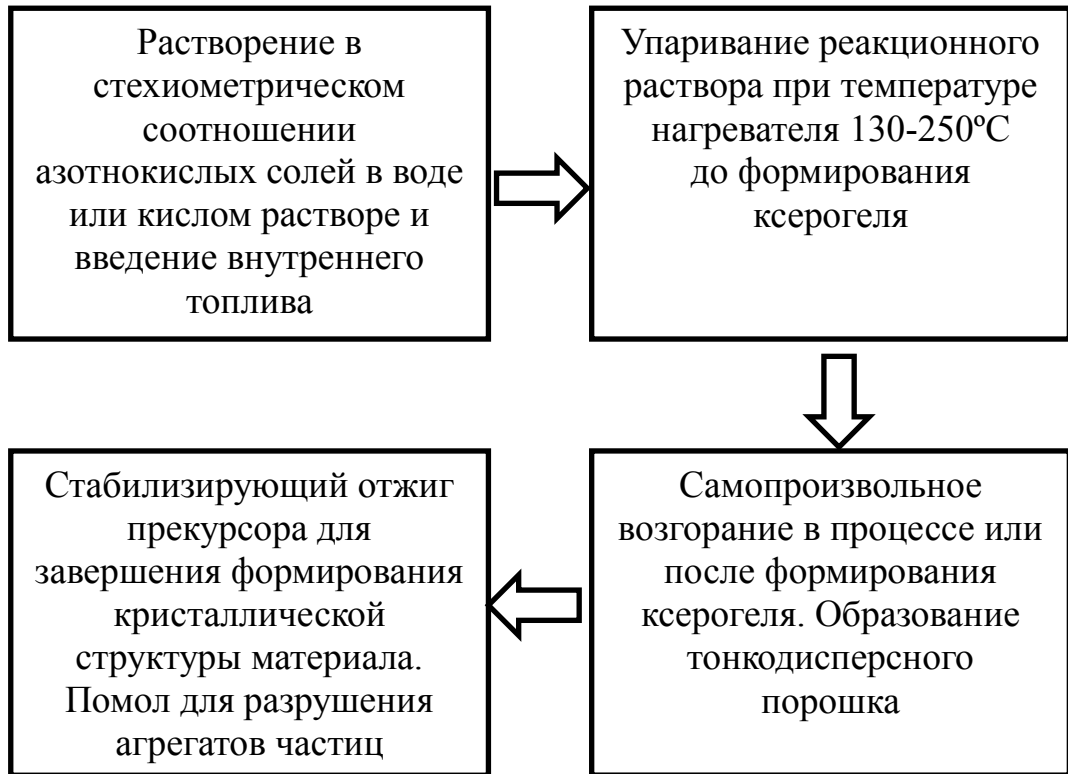


Рисунок 2.1- Схема синтеза оксидов в реакциях горения из растворов



Рисунок 2.2 - Нестандартные мельницы для помола крупных партий NMC-111

Рисунок 2.3 - Мельницы из полиакрилата

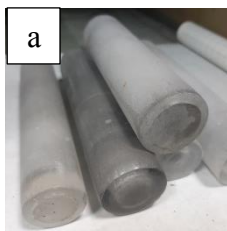


Рисунок 2.4 – Мелящие тела: а) цилиндры, б-г) циркониевые шары

2.2.2 Методы исследования

2.2.2.1. Внешний вид

Отбор проб для исследования производили по ГОСТ 3885. Масса средней отобранной пробы не менее 2 г. Соответствие цвета продукта определяли визуально. Для этого пробу рассыпали на белой бумаге и осматривали при рассеянном дневном свете. Не допускается присутствие посторонних вкраплений. Продукт должен иметь черный цвет.

2.2.2.2. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ

Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

Рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000 (излучение Cu K α).

Ступка агатовая или яшмовая с пестиком нестандартная.

Проведение измерений

Для проведения анализа в агатовую или яшмовую ступку помещают 50-100 мг испытуемого продукта и тщательно перетирают. Полученный порошок, смешанный с изопропиловым спиртом, насыпают в кювету, утрамбовывают и сушат. Измерения проводят со скоростью записи углов 0.05 градусов в секунду, выдержка 3 с в интервале: $2\Theta = 10-70^\circ$.

Обработка результатов

Испытуемый продукт считают монофазным, если на рентгенограмме отсутствуют любые рефлексы, кроме рефлексов литий никель марганец кобальт оксид (1:0.33:0.33:0.33:2) для катодов, соответствующий Card № 00-056-0147 в базе порошковых стандартов PDF2 (ICDD, USA, Release 2016).

Уточнение кристаллических параметров и фазового состава, а также кристаллической структуры проведено методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программного пакета Celref.

2.2.2.3. Седиментационный анализ порошков

Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

Лазерный измеритель частиц типа «Horiba LA-950V2»

Проведение измерений

Метод основан на преломлении параллельного монохроматического света при попадании его на границу раздела двух сред «частица/вода», вследствие чего из-за интерференции возникает дифракционная картина Фраунгофера.

Пробу продукта массой 1 г помещают в диспергирующее устройство, заполненное водой, оснащенное ультразвуковой ванной и циркуляционным насосом. Измерительный диапазон составляет от 1 до 30 мкм. Проводят два параллельных измерения.

Обработка результатов

Измерение распределения частиц по объему проводится автоматически по программе, прилагаемой к прибору, и представляется в виде таблицы. За результат принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений.

2.2.2.4. Определение удельной поверхности

Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

Установка «Micromeritics Gemini VII Surface Area and Porosity».

Проведение измерений

Подготовка образца ведется согласно инструкции к прибору.

Измерение характеристик образца происходит автоматически в режиме «адсорбции – десорбции» (по методу БЭТ). Проводят трехкратное измерение характеристик.

Обработка результатов

За результат измерения принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных измерений.

2.2.2.5. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

Электронный сканирующий микроскоп типа Jeol JSM-6390LA.

Проведение измерений

Для проведения анализа образец в соответствии с инструкцией к микроскопу помещают на специальную подложку и переносят подложку с образцом в вакуумную камеру микроскопа. Откачивают воздух из камеры. Проводят фотографирование объекта образца в трех разных точках с увеличением от 500 до 10000.

Обработка результатов

Продукт считается отвечающим требованиям данных ТУ, если разброс значений размера частиц лежит в пределах от 5 до 20 мкм, а форма частиц близка к овальной или круглой.

2.2.2.6. Потери при прокаливании (ППП)

Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

Электродуховка с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева до 600°C.

Весы лабораторные по ГОСТ Р 53228 с пределом допускаемой абсолютной погрешности не более ± 0.0001 г.

Эксикатор по ГОСТ 25336.

Тигли платиновые № 100 с крышками №101 по ГОСТ 6563.

Тигли фарфоровые №3 по ГОСТ 9147.

Проведение измерений

Платиновый тигель с постоянной массой помещают в фарфоровый тигель и прокалывают в печи в течение 10-15 мин при температуре от 400-500°C. По окончании прокалывания фарфоровый тигель вместе с платиновым тиглем извлекают из печи, охлаждают в эксикаторе до температуры (20 ± 5) °C и определяют массу платинового тигля с точностью до ± 0.0001 г.

В том же платиновом тигле взвешивают 5 г анализируемого продукта с точностью до ± 0.0001 г. Тигель с продуктом помещают в фарфоровый тигель и прокалывают в печи при температуре от 400 до 500°C в течение 20-25 мин, извлекают фарфоровый тигель с платиновым тиглем из печи и охлаждают в эксикаторе до температуры (20 ± 5) °C.

Платиновый тигель с навеской продукта взвешивают, помещают в фарфоровый тигель и прокалывают при температуре от 400 до 500°C в течение 10-15 мин, затем охлаждают в эксикаторе до температуры (20 ± 5) °C и вновь взвешивают. Операцию прокалывания и охлаждения повторяют до получения постоянной массы платинового тигля с продуктом.

Обработка результатов

Потери массы при высушивании, X,%, вычисляют по формуле 2.1:

$$X = (M_1/M) \cdot 100 \quad (2.1),$$

где M_1 -разность массы тигля с продуктом до и после прокалывания, г;

M- навеска продукта, г.

За окончательный результат анализа принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений.

2.2.2.7. ПЭМ анализ

Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы
Морфология и микроструктура частиц полученных порошков исследовались в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 с LaB₆ катодом при ускоряющем напряжении 200 кВ с разрешением по точкам 0.19 нм и по линиям 0.14 нм.

Проведение измерений

Для электронно-микроскопических исследований образцы порошков готовили следующим образом: 1) в стеклянной пробирке 100 мг порошка в 10 см³ изопропилового спирта, размешивали встряхиванием и обрабатывали ультразвуковым генератором в течение 1-2 мин; 2) затем каплю суспензии бюреткой наносили на углеродную аморфную пленку толщиной 5-10 нм на медной сетке. Изображение фиксировали на CCD-камеру Gatan. Калибровку увеличения ПЭМ с атомным, разрешением, определение постоянной прибора для электронографических измерений производили с применением фольги из золота. Такой выбор обусловлен тем, что структура золота хорошо изучена; редко имеет дефекты, межплоскостные расстояния 0.23 нм и 0.20 нм, которые соответствуют плоскостям с индексами [111] и [200], хорошо разрешимы прибором, и электронограмма золота легко интерпретируется. При низких увеличениях (200000 крат и меньше) для калибровки увеличения применялась реплика дифракционной решетки 1200 линий/мм. При необходимости коррекция увеличения в процессе исследований производилась по графиту ($d = 0.34$ нм).

Обработка результатов

Обработку и анализ снимков производили с использованием программы Gatan Digital Micrograph версии 3.9.3., позволяющей калибровать изображения, применять к ним маски и фильтры, выполнять быстрые фурье-преобразования как всего снимка, так и выбранных областей снимков, выполнять измерения и сохранять данные в различных форматах.

2.2.2.8. Электрохимические испытания

Электрохимические свойства образцов NMC-111 были изучены: 1) в составе двухэлектродных электрохимических ячеек типа «pouch» и 2) при проведения ускоренных ресурсных испытаний (УРИ) в составе аккумуляторов в виде моноблока с плотно упакованными литий-ионными герметичными призматическими аккумуляторами (далее – ЛИГП-50).

Методика испытаний в составе двухэлектродных электрохимических ячеек

Электроды для двухэлектродных электрохимических ячеек готовили с помощью устройства «Доктор Блэйда» намазыванием гомогенизированной смеси синтезированного материала, проводящей добавки (ацетиленовой сажи) и полимерного связующего поливинилиденфторида (ПВДФ) на алюминиевый токоподвод. В качестве растворителя для ПВДФ использовали N-метилпирролидон. Соотношение компонентов электродной смеси 80:10:10. Полученные электроды были прокатаны на вальцах и высушены под вакуумом при 120°C в течение 12 ч. Площадь рабочей поверхности электрода составила 2.25 см². Загрузка активного вещества на электрод ~3-6 мг/см².

Двухэлектродные электрохимические ячейки Li | жидкий электролит | LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ собирали в аргоновом боксе марки «MBraunLABStar» (влажность и содержание кислорода менее 0.1 ppm). Противозлектрод представлял собой металлический литий (99.9 %, AlfaAesar), накатанный на медную фольгу. Электроды были разделены сепаратором марки Celgard 2300. В качестве электролита использовали 1 М LiPF₆ в смеси этиленкарбонат/этилметилкарбонат (1/1 об.) (SigmaAldrich).

Процессы внедрения-экстракции лития в положительный электрод на основе LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ исследовали методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического циклирования в интервале потенциалов 2.7-4.3 В отн. Li/Li⁺ при помощи многоканального потенциостата-гальваностата P-20X80 (Elins, Россия). Циклическую развертку проводили со скоростью 0.1 мВ/с. Заряд ячеек осуществляли со скоростью C/10. Разрядная скорость составляла C/10, C/5, C/2 с последующим возвращением к скорости C/10.

Методика проведения ускоренных ресурсных испытаний (УРИ).

Для приготовления катодной пасты активный материал (более 80 масс. %) смешивали с ацетиленовой сажой Timcal, мелким графитом Timcal и ПВДФ, растворенным в N-метил-2-пирролидоне, а затем намазывали на алюминиевый токоотвод толщиной 10 мкм. Удельная масса LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ составляла 21,0-24.0 мг/см², а толщина - 70 мкм. Площадь поверхности электрода составляла 42.24 см². Электроды сушили в динамическом вакууме при 130°C в течение 12 ч. Во время сборки электрохимических ячеек активный электрод, противозлектрод (Li) и электрод сравнения (Li) помещали в плоские слоистые упаковки в сухой (менее 0.5 ppm H₂O) инертной атмосфере. В качестве электролита использовали 1 М LiPF₆, растворенный в смеси органических растворителей EC: DMC (1:1, по объему). Содержание воды в электролите (титрование Фишера) не превышало 30 ppm.

Для измерения гальваностатических кривых использовалась установка заряд-разряд, разработанная в ПАО «Сатурн». Циклирование электрохимических ячеек вели в диапазоне напряжений 2.7-4.23 В при скорости 0.1С-0.5С при комнатной температуре. Потенциалы были измерены против литиевого электрода сравнения Li /Li.

Перед началом ресурсных испытаний и после каждых (50 ± 5) прогоночных циклов (ПЦ). Выполняли контрольные циклы измерений по следующей методике:

1. Перед началом контрольных циклов все аккумуляторы заряжаются до напряжения $U_{к.з}$ и разряжаются током $(30.00 \pm 0.15)A$ до $(2.7-0.01) В$, далее током $(6.00 \pm 0.07)A$ до $(2.7-0.01) В$.

Для выполнения проверки полной емкости аккумулятора:

- выполняется подготовительный цикл по режиму: заряд аккумулятора током $(6.00 \pm 0.03)A$ в течение (60 ± 5) мин, разряд током $(30.0 \pm 0.3)A$ до напряжения на аккумуляторе $(2.7-0.05) В$;

- аккумулятор заряжается током $(6.00 \pm 0.03)A$ (С/10) до напряжения ЛИА $4.15+0.02В$; при напряжении $(4.15+0.02) В$ заряд продолжается в потенциостатическом режиме до достижения значения тока $(500 \pm 30) mA$ (С/100);

- аккумулятор разряжается током $(30.0 \pm 0.3)A$ до напряжения 2.7-0.05.

- дополнительно проводится разряд током $(6.0 \pm 0.07)A$ до $(2.7-0.01) В$

2. Методика проведения прогоночных циклов.

- На заряде поддерживается температура ЛИА в диапазоне $(27 \pm 5)^\circ C$ с помощью периодической кратковременной подачи теплоносителя, на разряде подача теплоносителя закрыта всегда.

- Перед началом первого прогоночного цикла все аккумуляторы разряжаются током $(6.00 \pm 0.07)A$ до $(2.7-0.01) В$.

- Выполняется циклирование по схеме: заряд проводится до напряжения $U_{кз}=(4.01+0.005) В$ током $I_{з.осн}$, далее при этом напряжении заряд в потенциостатическом режиме до достижения величины тока $(1.2 \pm 0.05) А$. При достижении на любом аккумуляторе напряжения разряда 3,0В этот аккумулятор начинают заряжать до напряжения $U_{кз}$, увеличенного на 50 мВ ($U_{кз}=\{4.05; 4.10; 4.15 В\}$).

2.2.2.9. Регистрация температур горения и построение профилей горения

Наиболее важными характеристиками реакций горения являются температура возгорания и максимальная температура горения реакционного раствора. Измерения температуры горения и возгорания реакционной смеси вели двумя термопарами ТПП с диаметром проводов 0.5 мм и разностью по высоте 40 мм. Для измерения максимальной

температуры горения проводили экспериментальную подборку высоты термопар от дна реактора. Измерения температур возгорания выполняли с помощью нижней термопары в алюминиевом реакторе. В реактор (рис. 2.5 б) наливали реакционный раствор в количестве, эквивалентном получению 5 г НМС с различными видами топлива согласно схемам синтеза. Нижнюю термопару фиксировали около самого дна реактора (рис. 2.5). Запись текущих температур в процессе синтеза выполняли с помощью регистратора видеографического Ш932.9А 29.015/1 (рис. 2.6) с периодом измерений 0.2-0.25 секунды. Время горения, $t_{гор}$, определяли с помощью полученных температурных профилей, как разность между моментом достижения максимальной температуры и моментом возгорания рабочего раствора. Пример температурных профилей горения при синтезе $CaZrO_3$ приведен на рисунке 2.7 [132].



Рисунок 2.5 – Установка для измерения температуры горения: а) термопары для измерения, б) реактор с термопарами



Рисунок 2.6 – Регистратор видеографический Ш932.9А 29.015/1

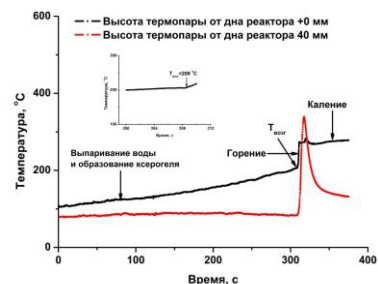


Рисунок 2.7 – Температурные профили горения при синтезе $CaZrO_3$ ($\phi = 1.4$)

2.2.2.10 Определение насыпной массы образцов

Определение насыпной массы порошка с утряской проводили по ГОСТ 25279-93. Проводили измерение массы определенного количества порошка, который после утряски (5 мин) на жесткой резиновой пластине размерами 100x100x5 мм заполняет емкость (цилиндр) известного объема. Отношение массы порошка к объему представляет собой насыпную плотность.

Насыпную плотность (массу), $г/см^3$, вычисляют по формуле 2.2:

$$\rho = m/V \quad (2.2)$$

где m - масса испытуемого порошка в емкости (цилиндре), г, определяемая как разность между массой емкости с порошком и массой пустой емкости,

V – объем емкости, занятый порошком, см^3 .

За истинное значение насыпной массы принимают среднее арифметическое трех определений с точностью до 0.01 г/см^3 .

2.2.2.11 Определение пикнометрической плотности

Для определения истинной плотности образцов использовали автоматизированный пикнометр газового вытеснения Micrometrics AccuPyc II 1340. Принцип работы гелиевого пикнометра AccuPyc II 1340 следующий. Исследуемый образец предварительно просушивают при температуре соответствующей полной его дегидратации, и помещают в измерительную камеру, наполненную гелием. Для удаления загрязнений с поверхности образца перед измерением его продувают гелием, количество стандартных продувок составляет до 20 раз. Затем проводят анализ по методике. Молекулы газа проникают в самые мельчайшие поры образца. То есть образец вытесняет объем газа, равный объему только истинной твердой фазы. По предварительно введенному весу образца прибор вычисляет его плотность.

2.2.2.12 Дифференциально-термический и термогравиметрический анализ

Синхронный термический анализ (ДСК/ТГ) выполнен на приборе STA 449 F3 Jupiter совместно с масс-спектрометром QMS 403 Aeolos Quadro (NETZSCH) в алундовых тиглях в интервале температур $30 \div 1000^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева 5 и 10°C/мин . Измерительная ячейка с образцом продувалась воздухом со скоростью 20 мл/мин. Полученные данные были обработаны с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus. Перед измерениями образцов была выполнена калибровка (градуировка) прибора по температуре и чувствительности с использованием стандартных образцов металлов: In, Sn, Al, Au, Zn, Bi. Эта конфигурация измерительного комплекса позволяет одновременно при нагревании образца фиксировать изменение массы (ТГ), теплового потока (ДСК), а также анализировать состав газовой фазы в измерительной камере. Поток газовой смеси через кварцевый капилляр поступает в масс-спектрометр. В масс-спектрометре происходит ионизация электронным ударом, а затем происходит разделение ионов в магнитном поле, создаваемом квадруполем, с последующим детектированием фотоэлектронным умножителем. Для каждой величины m/Z иона регистрируется величина ионного тока.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ

3.1. Исследование условий синтеза и характеристик оксидов никеля, марганца, кобальта и лития в реакциях горения

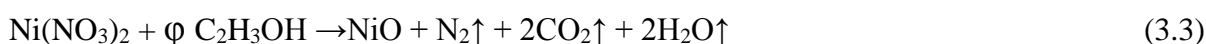
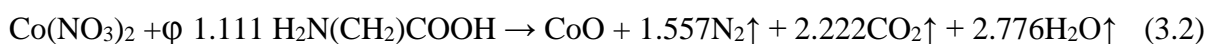
Анализ публикаций по синтезу NMC-111 в реакциях горения показал необходимость предварительного исследования условий и характеристик оксидов никеля, марганца, кобальта и лития в реакциях горения. Имеющиеся данные к моменту начала исследований были недостаточны для выбора оптимальных схем синтеза как самих оксидов d-металлов, так и NMC-111. Учитывая это, были проведены исследования основных закономерностей получения дисперсных оксидов кобальта, марганца, никеля и лития в реакциях горения нитратных растворов с глицином и ПВС.

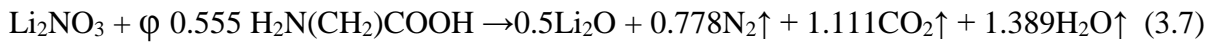
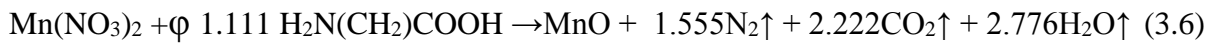
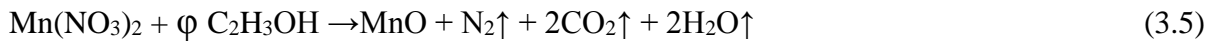
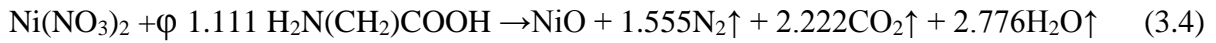
Концентрации исходных растворов солей и масса синтезируемых оксидов приведена в табл. 3.1.

Таблица 3.1. Содержание нитратов, топлива в исходных растворах, масса синтезируемого оксида

$\text{M}^{2+}, \text{Li}^+$	Концентрация, г/дм ³	Диапазон ϕ		Масса оксида (теоретическая), г
		ПВС	Глицин	
Co^{2+}	89.0-105.5	0.4-1.6	0.4- 1.2	
Ni^{2+}	87.0-220.0	0.6-1.8	0.5- 1.2	
Mn^{2+}	130.0	0.45-1.2	0.5-1.3	4.53
Li^+		-	0.5	2.0

В 100 см³ раствора нитрата кобальта (никеля, марганца) вносили переменное количество ПВС или глицина, перемешивали до полного растворения и нагревали на электроплитке, фиксируя характер процессов гелирования, горения ксерогеля, цвет отходящих газов, контролируя массу получаемого прекурсора, его фазовый состав и другие характеристики. Расчет топлива, ϕ , проводили, исходя из реакций горения соответствующих нитратов d-металлов и лития с ПВС или глицином, представленных уравнениями 1-7, соответственно, в предположении, что изменение степени окисления оксидов кобальта (II) и марганца (II) начинается после окончания процесса SCS при окислении прекурсоров после доступа в реактор кислорода воздуха или при отжиге [133]:





Результаты эксперимента указывают на существенные потери как оксида кобальта, так и оксида никеля как при синтезе с ПВС, так и при синтезе с глицином (рис. 3.1). Реакция горения с глицином более нестабильна по сравнению с процессами в системе «нитрат кобальта - ПВС». Унос продукта, судя по линиям тренда, закономерно возрастает при увеличении φ до 1, а затем медленно уменьшается в области восстановительного горения.

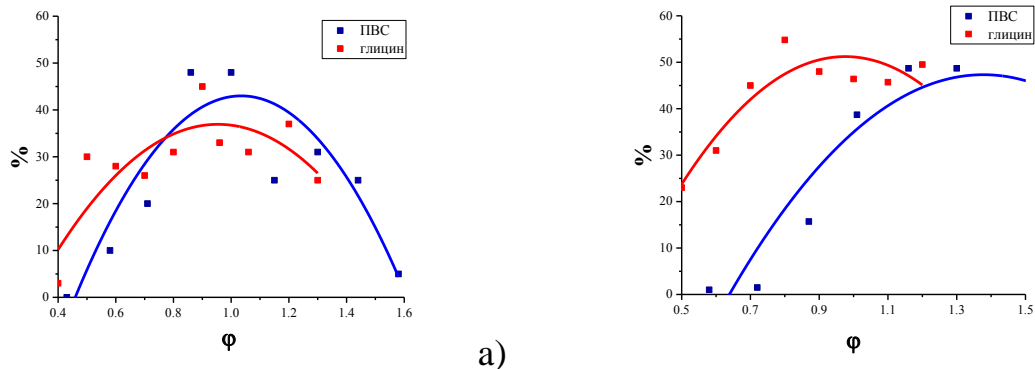


Рисунок 3.1 - Потери прекурсоров: а) оксидов кобальта и б) оксида никеля при синтезе с ПВС, глицином

Важной характеристикой дисперсности порошков является «насыпная плотность до смешения», т.е. отношение массы полученного прекурсора к его объему до перемешивания (исходного объема), $m/V_{\text{исх}}$. Установлено, что значение $m/V_{\text{исх}}$ прекурсоров оксида кобальта, полученных с ПВС, с увеличением φ возрастает, т.е. порошки становятся более плотными при переходе в область восстановительного горения, а при синтезе с глицином она постепенно уменьшается (рис. 3.2). Причина - в возрастающей вязкости геля с ПВС при увеличении относительного содержания ПВС, что препятствует быстрому выделению газов, разрыхляющих порошок оксидов. В реакционных гелях, содержащих меньшее содержание топлива ($\varphi=0.5-0.9$) значения $m/V_{\text{исх}}$ лежат в области 30-50 г/дм³, как прекурсоров оксида кобальта, так и оксида кобальта. Плотность порошка оксида никеля возрастает в области восстановительного горения, т.к. в нем формируются плотные частицы никеля металлического.

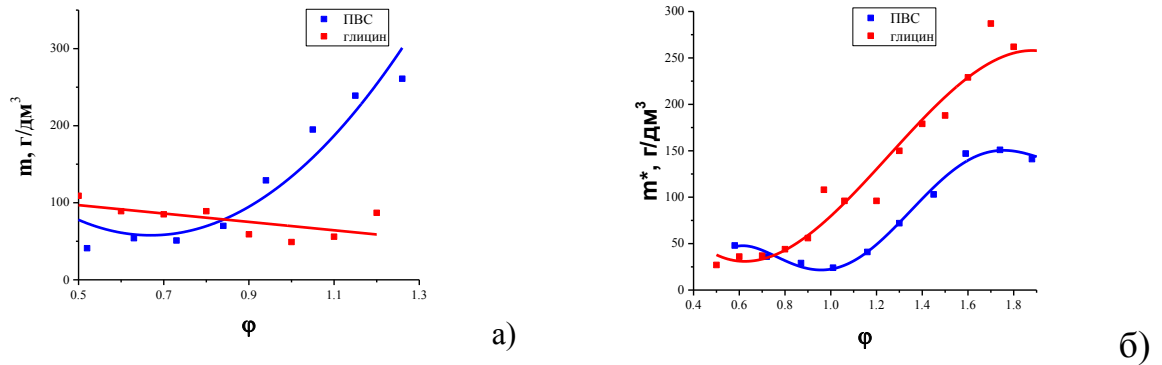


Рисунок 3.2 - Зависимости изменение насыпной плотности до смешения* порошков прекурсоров: а) оксида кобальта и б) оксида никеля от содержания топлива

Удельная поверхность порошков оксида кобальта, полученных с глицином тем не менее выше, чем у прекурсоров, синтезированных с ПВС (рис. 3.3), достигая максимума при $\varphi=1$ (рис. 3.3а).

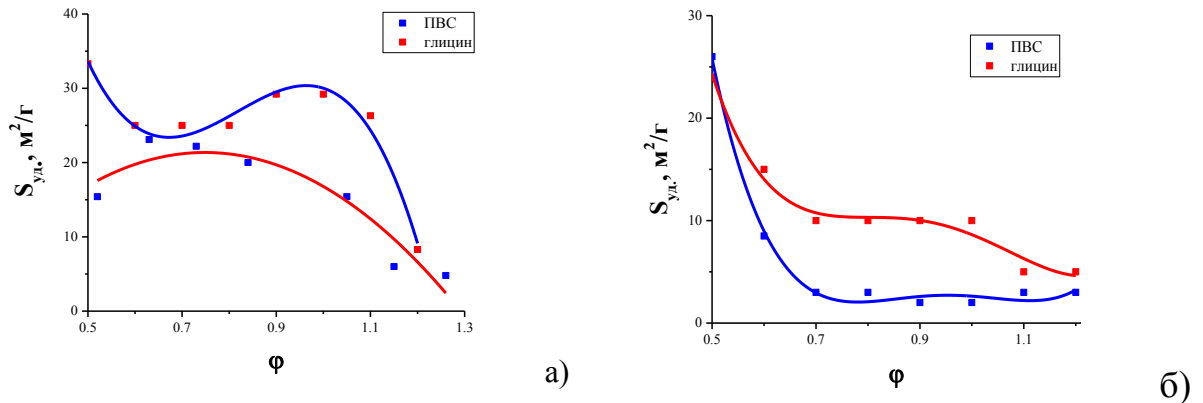


Рисунок 3.3 - Изменение удельной поверхности прекурсоров: а) оксида кобальта и б) оксида никеля от содержания ПВС и глицина

Значения удельной поверхности порошков оксида никеля существенно ниже, чем у прекурсоров оксида кобальта. Это связано с появлением в их составе частиц никеля металлического (рис. 3.4, 3.5). Это меняет морфологию порошка, уменьшая его пористость (рис. 3.6).

РФА показывает, что формирование никеля металлического с ПВС начинается при $\varphi \sim 0.8-0.9$, а с глицином – при $\varphi \sim 0.7-0.8$. Надо отметить, что выбросы диоксида азота прекращаются раньше достижения точки эквивалентности окислительно-восстановительной реакции с глицином, при $\varphi = 0.7$. Скорее всего это связано с каталитическим эффектом восстановления оксидов азота на частицах никеля металлического. В прекурсорах оксида кобальта (рис. 3.7), полученных как с ПВС, так и с глицином, доминирует фаза Co_3O_4 , вторая кристаллическая фаза, CoO , появляется при содержаниях ПВС $\varphi > 1$, в образцах с глицином она не зафиксирована.

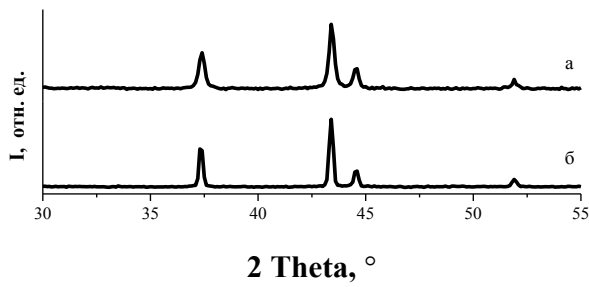


Рисунок 3.4 - Дифрактограммы прекурсора оксида никеля, полученного: а) с ПВС, $\phi=1.16$ и б) глицином, $\phi=1.0$

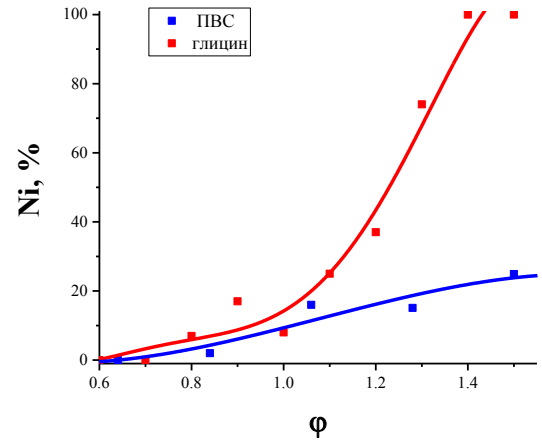
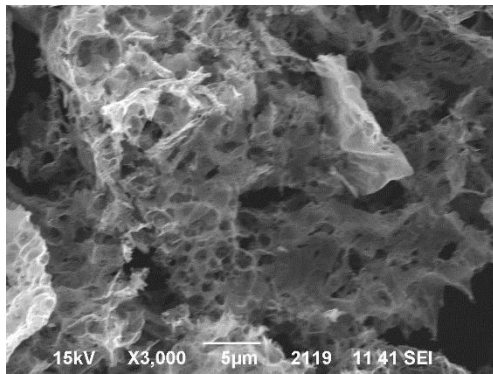
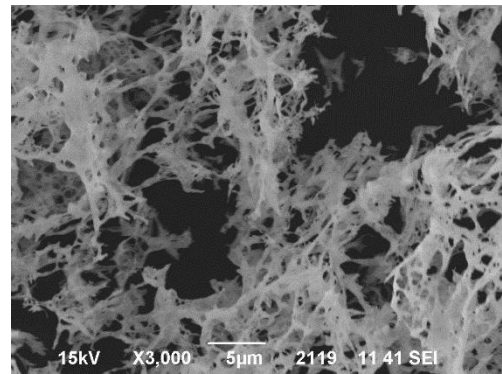


Рисунок 3.5 - Изменение содержания фазы никеля металлического в составе прекурсора оксида никеля в зависимости от содержания ПВС и глицина

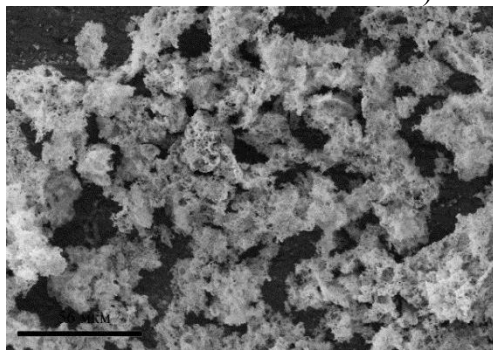


а)

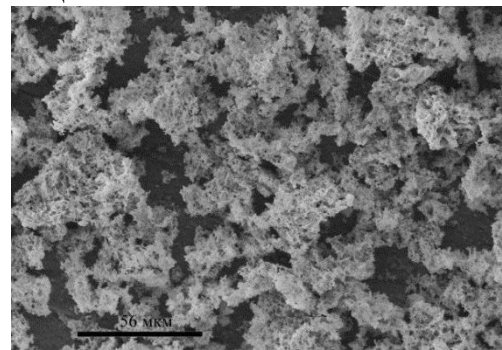


б)

Рисунок 3.6 - Морфология порошков NiO, полученных в реакции горения при $\phi = 0.8$: а) с ПВС и б) с глицином



а)



б)

Рисунок 3.7 - Морфология порошка Co_3O_4 , полученного при $\phi=0.7$: а) ПВС, б) глицин

С целью стабилизации процесса горения с глицином были проведены эксперименты по синтезу оксида кобальта в реакциях горения с добавкой к глицину менее калорийного топлива, лимонной кислоты. Помимо меньшей теплотворности, карбоновые кислоты имеют более крупные линейные молекулы, что снижает скорость горения. Синтез провели из раствора кобальта азотнокислого, концентрации $[\text{Co}]=105.5$ г/л с $\text{pH}=5-6$, с получением

9.38 г CoO. Содержание глицина увеличивали от $\varphi=0.5$ до $\varphi=1.2$, а содержание лимонной кислоты уменьшали от $\varphi=1.09$ до $\varphi=0.36$, сохраняя суммарную относительную концентрацию топлива, $\sum\varphi=1.41-1.56$. Т.о. синтез вели в области восстановительного горения.

Эксперимент дал положительный результат: синтез с добавкой лимонной кислоты протекает спокойно. Исходный раствор выкипает до образования густого геля красного цвета. Выноса порошка и NO_2 нет. Установлено, что увеличение массы синтезируемого оксида кобальта до 31.2 г с φ (глицина) = 0.7 и φ (лимонной кислоты) = 0.8, т.е. $\sum\varphi=1.5$ не меняет спокойный и стабильный процесс синтеза, превращение шло без выбросов материала и NO_2 . Образцы, полученные с двойным топливом, после окончания реакции содержат фазы CoO и Co_3O_4 и углеродсодержащие примеси от несгоревшего топлива (рис. 3.8). Отжиг при 850°C позволяет получить из них чистый оксид Co_3O_4 , соответствующий card. 42-1467.

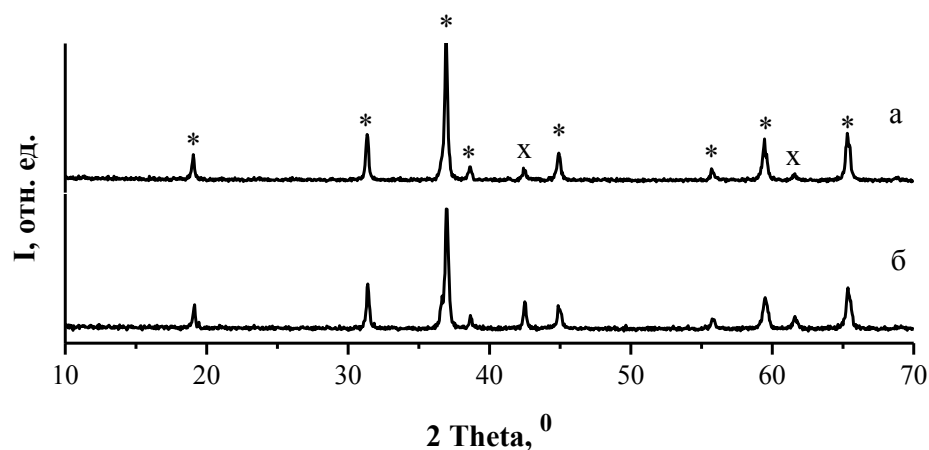


Рисунок 3.8 - Дифрактограммы прекурсора оксида кобальта, полученного с: а) лимонной кислотой ($\varphi=0,9$) и б) глицином $\varphi=0,5$ и лимонной кислотой $\varphi=1,4$, $\sum\varphi=1,9$ (* - Co_3O_4 , x - CoO)

Существует несколько кристаллических модификаций: Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO, MnO_2 [133]. После синтеза как с ПВС, так и с глицином прекурсоры содержат фазу Mn_3O_4 (рис. 3.9). После отжига в течении 5 часов на воздухе при $550-600^\circ\text{C}$ образцы содержат фазы Mn_3O_4 и Mn_2O_3 (рис. 3.10).

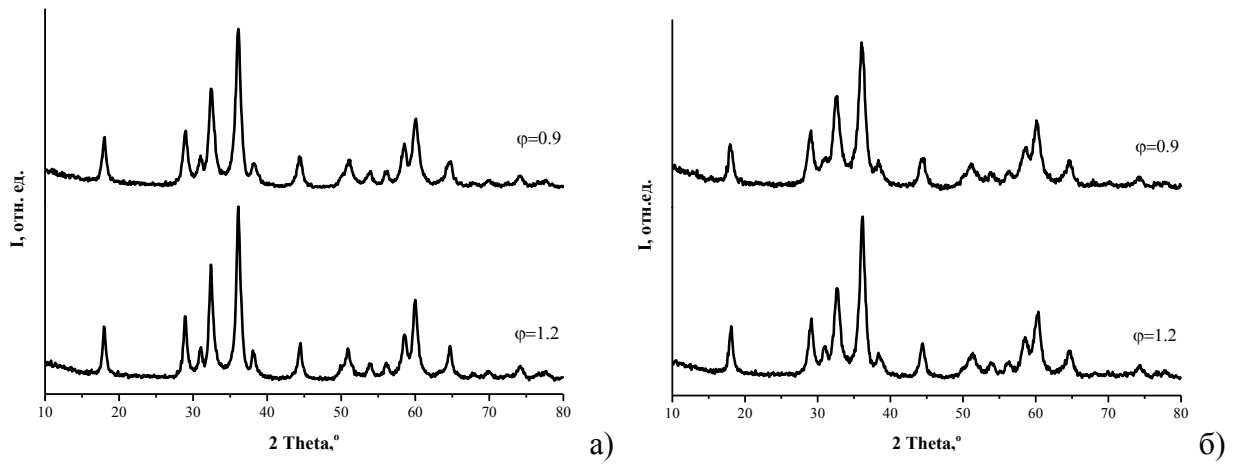


Рисунок 3.9 - Дифрактограммы прекурсоров оксида марганца после синтеза с:
а) ПВС и б) глицином

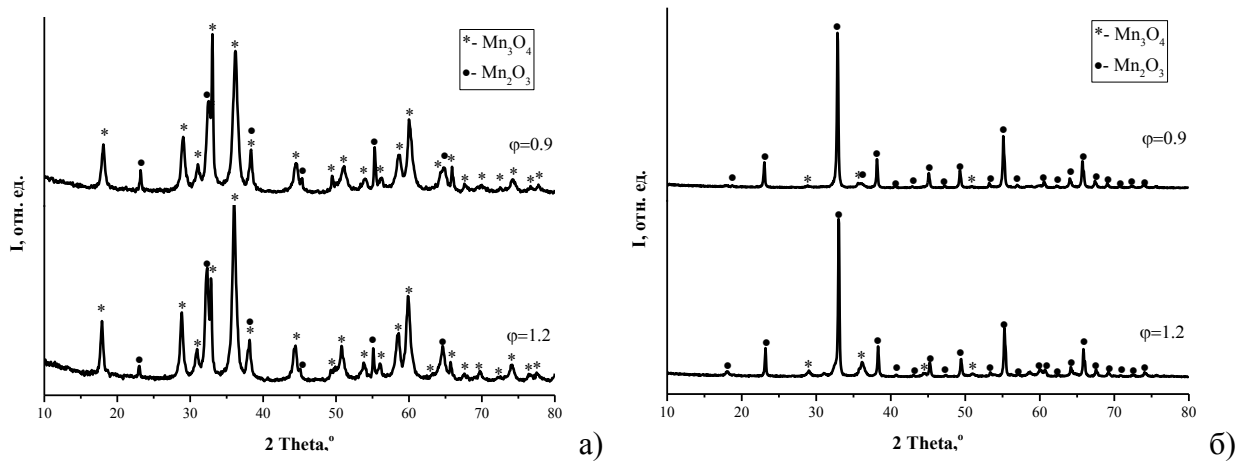


Рисунок 3.10 - Дифрактограммы образцов оксида марганца, полученных с: а) ПВС и б) глицином после 5 ч отжига при 600°C.

Из результатов электронно-микроскопических исследований образцов оксида марганца, как и других оксидов, видно, что прекурсоры представляют агрегаты первичных субмикронных кристаллов (рис. 3.11). Порошки после синтеза с ПВС имеют, более крупные открытые поры.

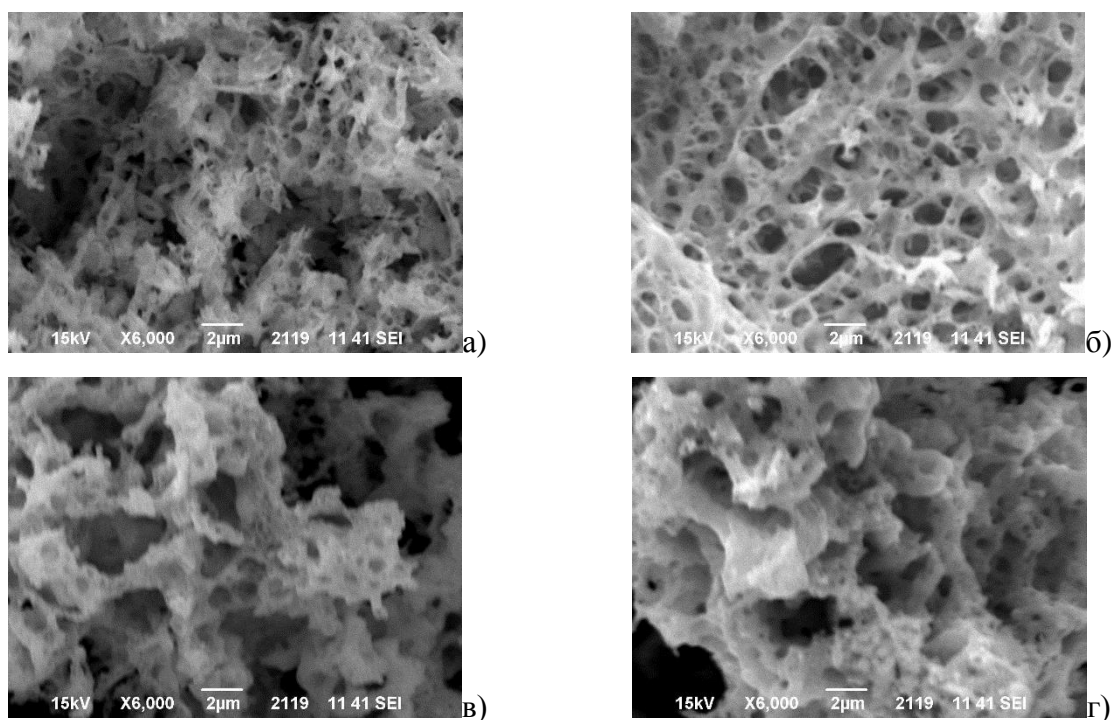


Рисунок 3.11 - Морфология порошков Mn_3O_4 , полученных с: ПВС- а) $\varphi=0.9$, б) $\varphi=1.2$; глицином – в) $\varphi=0.9$, г) $\varphi=1.2$

Температура реакции с ПВС имеет тенденцию увеличения в диапазоне от $\varphi=0.5$ до $\varphi=1.4$, без четко выраженного максимума на графике в области $\varphi=1$ и несколько превышает значения для глицина (рис. 3.12). Это связано с большей вязкостью сформировавшегося ксерогеля, что способствует замедлению теплопотерь в реакторе. Значения температур горения с глицином закономерно достигают максимума ($350-370^\circ C$) при $\varphi=1$.

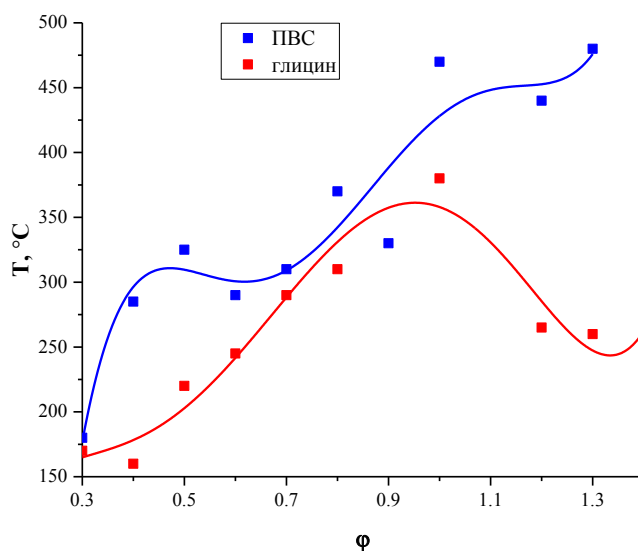
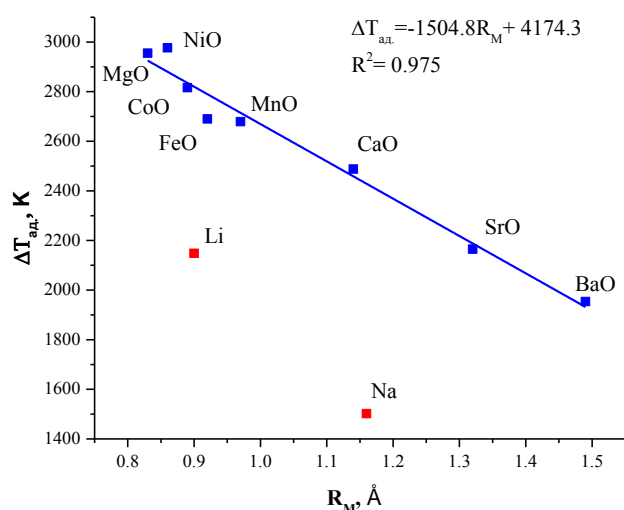


Рисунок 3.12 - Изменение температуры процесса синтеза оксида марганца с ПВС и глицином

Синтез материалов положительного электрода в реакциях горения, обычно ведут в две стадии: на первой получают смешанный оксид d-металлов, затем проводят смешение или пропитку с соединениями лития [54-56, 59, 63-66, 70]. С позиции теории реакций горения температурный адиабатический эффект, $\Delta T_{ад}$, [134] при формировании 1 моля оксида лития ниже, чем у оксидов никеля, кобальта или марганца (рис. 3.13а). Можно было предположить, что реальный тепловой эффект реакции будет ниже суммарного теплового эффекта от синтеза смешанного оксида кобальта, никеля и марганца. Однако, эксперимент по синтезу оксида лития из раствора нитрата лития при пороговом значении $\phi=0.5$, показал, что реакция протекает с избыточно высокой скоростью, сопровождается высоким открытым пламенем и выбросом газов и материала (рис. 3.13б).



а)

б)

Рисунок 3.13 – а) Изменение температурного адиабатического эффекта, $\Delta T_{ад}$, реакций горения при синтезе оксидов MO (тип NaCl) и M_2O от кристаллографического радиуса катиона, M^{2+} ,

б) Фото процесса синтеза оксида лития из раствора нитрата лития с глицином при $\phi=0.5$

Такой характер реакции означает увеличение интенсивности и скорости горения из растворов с дальнейшим увеличением содержания глицина. Добавление в реакционную смесь нитратов d-металлов и увеличение содержания глицина или ПВС будет увеличивать скорость горения, вероятно, приближая ее к взрыву. Учитывая этот факт, дальнейшие эксперименты не проводили.

Как следует из приведенного экспериментального материала, синтез оксидов кобальта, никеля и кобальта как с глицином, так и с ПВС протекает весьма бурно, с открытым пламенем в области стехиометрических соотношений окислителя и топлива. Значения максимальных температур процессов для получения 5 - 10 г оксидов достигают

500-800°C. Минимальные температуры реакций зафиксированы для синтеза оксида марганца. Это коррелирует с адиабатическим эффектом реакции, рассчитанным в [134] для глицина (рис. 3.13).

Температурный эффект адиабатической реакции, $\Delta T_{ад}$, пропорционален тепловому эффекту окислительно-восстановительной реакции ($\sim \Delta Q_{реac}$). Он учитывает прирост адиабатической температуры реакции взаимодействия с разными видами топлива, отличаясь от ($T_{ад}$) на величину температуры возгорания ксерогеля ($T_{возг}$). Для оксидов одной кристаллической структуры температурный эффект реакции горения, $\Delta T_{ад}$:

$$\Delta T_{ад} = T_{ад} - T_{возг} = \frac{\sum_i \Delta H_i^r - \sum_i \Delta H_k^p}{\sum_j C_j^p} \quad (3.8)$$

где ΔH_i^r и ΔH_k^p - энтальпии реагентов и продуктов реакции при стандартных условиях окружающей среды, C_j^p - изобарные теплоемкости продуктов реакции при нормальных условиях; возрастает с уменьшением ионного радиуса катиона по уравнению (3.9):

$$\Delta T_{ад} = -1504.8R_M + 4174.3 \quad (3.9)$$

где R_M - кристаллографический ионный радиус катиона М.

Реальные температуры реакций горения существенно ниже их адиабатических температур, но зависимость от размера катионов в целом сохраняется. Судя по значению рассчитанной адиабатической температуры взаимодействия нитрата лития с глицином, температура процесса должна быть меньше, чем у d-оксидов. Однако, эксперимент показал, что возгорание начинается ранее окончания процесса гелирования, даже при малых содержаниях топлива (ϕ) носит взрывоопасный характер. Окрашивание пламени в красный цвет свидетельствует об уносе лития из зоны реакции, следовательно, материал положительного электрода при процессе будет неконтролируемо обеднен катионами лития.

Возможно, что это связано с влиянием на интенсивность (скорость) реакции горения малых катионов щелочных металлов и группы $-NR_2$, которая придает более высокую активность реакции горения, чем топливо с группами $-OH$, или $-COOH$ и это увеличивает интенсивность процесса горения [124].

Вторая проблема, которую нужно решить, это предотвращение уноса порошка прекурсора из реактора не только в экспериментах с небольшими количествами получаемого материала, но и при масштабировании процессов. Как показали предварительные эксперименты с двойным топливом (глицин + лимонная кислота) при синтезе оксида кобальта, возможно, это может стать решением проблемы масштабирования при синтезе и NMC-111. Кроме возможности вести синтез укрупненных партий, меняя площадь реактора, использование в паре с глицином или мочевиной карбоновых кислот снижает скорость окислительно-восстановительных процессов и их температуру [118].

Морфологические характеристики, удельная поверхность, неравновесный фазовый состав прекрасно подходят для прекурсоров, используемых для получения NMC-111, путем пропитки или смешения с солями лития. Их характеристики обеспечивают хороший контакт компонентов реакционных смесей, достаточно высоки ее скорости взаимодействия реагентов и формирования кристаллической структуры материала. Можно предположить, что и прекурсор смешанного тройного оксида будет обладать всеми положительными качествами индивидуальных d-оксидов, получаемых в реакциях горения.

3.2. Синтез $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ в реакциях горения с глицином и ПВС (двухстадийная схема)

Синтез оксидов в реакциях горения протекает по схеме, представленной на рис. 3.14:

- 1) на 1 этапе проводят приготовление исходного раствора (рис. 3.14 а);
- 2) нагреванием раствора до 70-80°C получают устойчивый гель (рис. 3.14 б), который при высушивании формирует ксерогель (рис. 3.14 в);
- 3) при температуре воспламенения органического топлива происходит возгорание ксерогеля (рис. 3.14 г) и начинается окислительно-восстановительный процесс;
- 4) после окончания реакции горения в реакторе формируется либо целевой продукт (чаще всего, простой оксид или порошок металла), либо прекурсор (сложного и тугоплавкого оксида), требующий дополнительной термообработки (рис. 3.14 д).

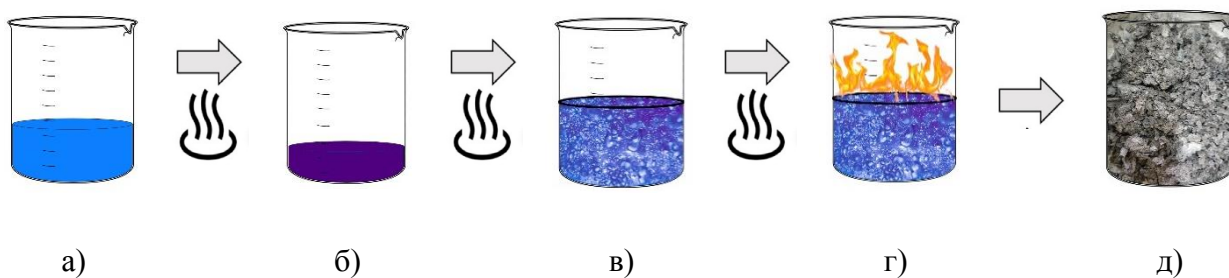


Рисунок 3.14 – Схема реакции горения

В рамках диссертационной работы была исследована возможность синтеза сложного оксида $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (материала положительного электрода ЛИА NMC-111) в реакциях горения с использованием наиболее доступных видов топлива, ПВС, глицина и лимонной кислоты. Из обзора научных публикаций можно сделать вывод, что существует два варианта проведения синтеза NMC-111:

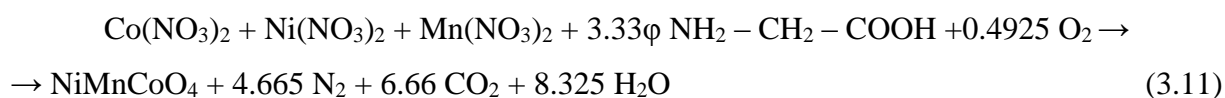
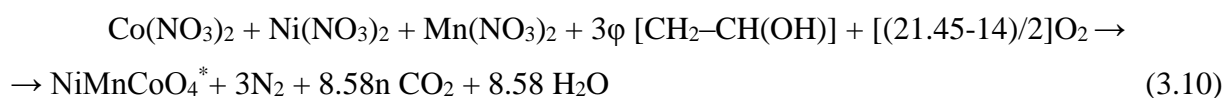
1. Двухстадийный синтез, в котором изначально получают сложные оксиды типа $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_z$, а потом проводят взаимодействие с соединениями лития [135, 136, 137];

2. Одностадийный синтез, когда в исходной реакционной смеси присутствуют все компоненты катодного материала [138, 139].

Учитывая, что условия получения материала NMC-111 в реакциях горения исследованы недостаточно, предварительно было проведено изучение условий получения и характеристик оксидов никеля, кобальта, марганца и лития.

Условия получения NiMnCoO_x вели, изменяя содержание восстановителя в реакционном растворе. Соотношение восстановитель/окислитель меняли в диапазоне 0.4-2.0. Синтез проводили в алюминиевом реакторе объемом 1 дм³.

Теоретическое описание окислительно-восстановительных реакций с ПВС и глицином (в общем виде) представлено в уравнениях 3.10 и 3.11:



Для синтеза с ПВС использовали раствор с концентрацией NiMnCoO_4 188.5 г/дм³ объемом 20 см³, для синтеза с глицином в качестве топлива-восстановителя использовали раствор с концентрацией NiMnCoO_4 144.0 г/дм³ объемом 30 см³. Условия эксперимента и описание процесса синтеза приведены в табл.3.2. и 3.3. Масса получаемого NiMnCoO_4 равна 3.77 г (с ПВС) и 4.32 г (с глицином).

Процессы с ПВС протекали, более спокойно, чем с глицином. Однако недостатком этого варианта топлива является значительное и неконтролируемое увеличение объема реакционной массы при нагревании. Синтез с глицином в режиме объемного горения ($\varphi = 0.8 - 1.1$) сопровождался потерями прекурсора ($\approx 50\%$) из-за выноса порошка с отходящими газами, более спокойно синтез шел в режиме при $\varphi < 0.7$. Оксиды d-металлов обладают каталитическим эффектом и восстановление диоксида азота начинается при меньших относительных концентрациях восстановителя (50-70 % от теоретического) [125, 126, 135], что делает минимальным загрязнение внешней среды.

Опытные образцы NMC-111 массой по 250 г с ПВС синтезировали при $\varphi=0.6$, с глицином при $\varphi=0.5$. Синтез проводили в два этапа. На первом этапе получали смешанный оксид NiMnCoO_x , сжигая раствор, содержащий нитраты солей и ПВС (глицин), соответственно. Для синтеза в единичном опыте (34 г оксида) отбирали 200 см³ раствора с

*Теоретический состав, отвечающей шпинели взят условно, он может быть получен после отжига при 850°C. Прекурсор после окончания реакции горения не однофазный.

концентрацией $[\text{NiMnCoO}_4]$ 170 г/дм^3 и вносили в него навеску ПВС массой 16.3 г или глицина массой 18.0 г . Полученные в отдельных синтезах тонкодисперсные порошки тройного оксида (203.54 г) смешивали, пропитывали раствором лития азотнокислого с 10% избытком, сушили и отжигали ступенчато при 500°C , а после помола - при $850\text{-}900^\circ\text{C}$ с последующим помолом при умеренных скоростях и нагрузке 3:1.

Порошки опытных партий NMC-111, состояли из овальных нано- и субмикронных частиц, собранных в агрегаты (рис. 3.15), с пиком распределения на 2-4 мкм (рис. 3.16) и удельной поверхностью $0.21 \text{ м}^2/\text{г}$ (с глицином), $1.78 \text{ м}^2/\text{г}$ (с ПВС).

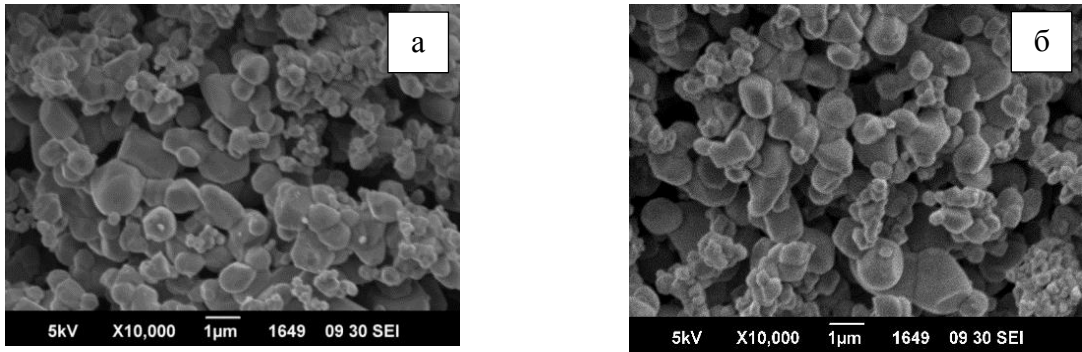


Рисунок 3.15 - Микрофотографии опытных образцов $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, полученных: а) с ПВС, б) с глицином

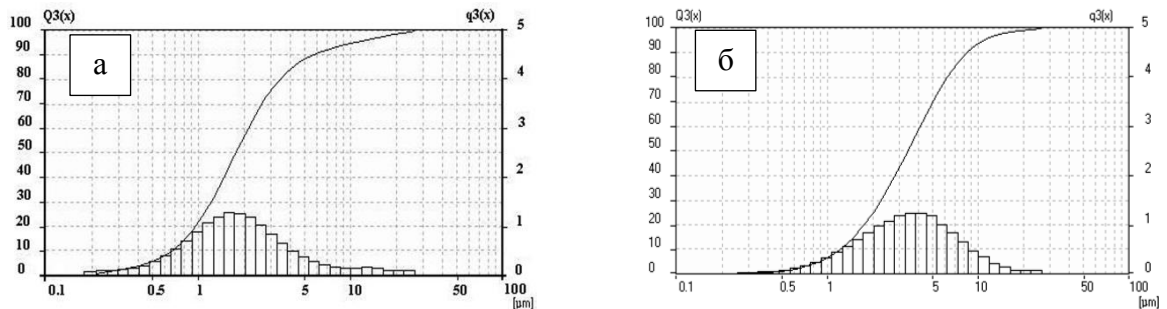


Рисунок 3.16 -Кривая распределения частиц по размеру: а) ПВС, б) глицин

По результатам РФА (рис. 3.17) образцы – однофазные, кристаллизуются с гексагональной сингонии. Параметры кристаллической решетки образцов, синтезированных с ПВС и глицином, приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 - Параметры кристаллической решетки опытных образцов $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

Топливо	Параметры кристаллической решетки			Факторы идеальности структуры	
	a, Å	c, Å	V, Å ³	R ₁	R ₂
ПВС	2.8586±0.0005	14.2157±0.0002	100.60±0.0179	0.53	1.47
Глицин	2.8518±0.0016	14.1806±0.0008	99.87±0.0568	0.50	1.56

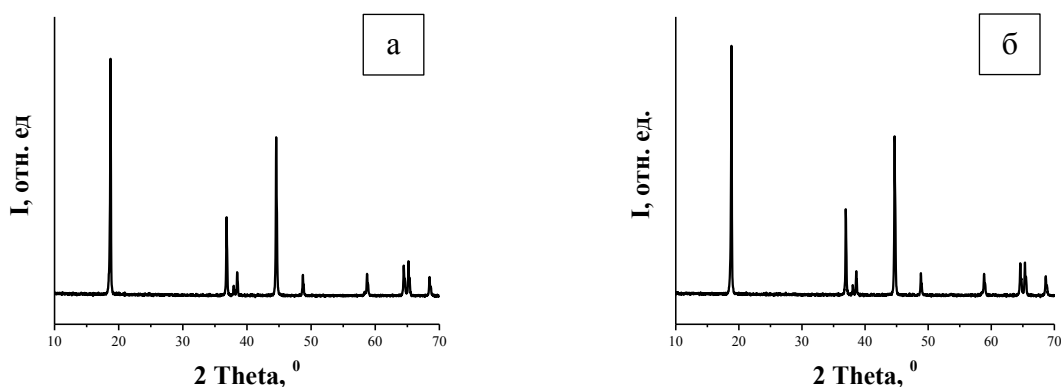


Рисунок 3.17 - Рентгенограммы опытных образцов $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, полученных: а) с ПВС, б) с глицином

Опытные образцы имеют хорошо сформированную кристаллическую решетку с высоким фактором R_2 , что указывает на незначительное смешение никеля и лития в слоях кристаллической решетки. Удельная поверхность материала, полученного с ПВС, оказалась в 8.9 раз больше значения удельной поверхности материала, полученного с глицином.

Регистрация температур реакции горения при синтезе 5 г NiMnCoO_4 с глицином ($\varphi=0.5$) показала (рис. 3.18), что возгорание происходит при $160 \pm 2^\circ\text{C}$. Средняя максимальная температура горения равна $220 \pm 11.5^\circ\text{C}$. Данная температура, учитывая также время реакции 4 сек, недостаточна для формирования однофазного NiMnCoO_4 .

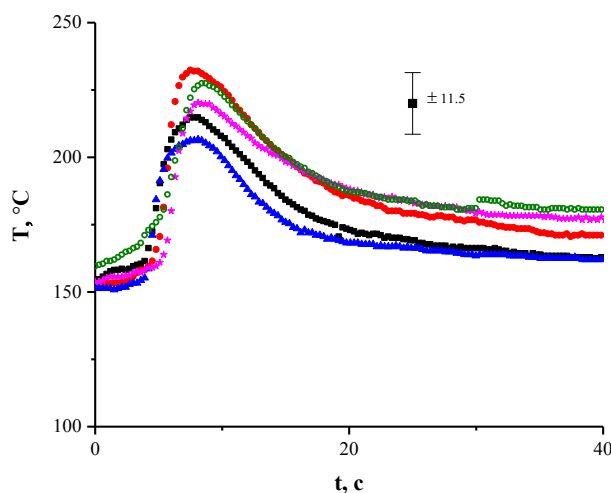


Рисунок 3.18 – Температурный профиль реакции горения NiMnCoO_4 с глицином ($\varphi=0.5$)

Методами термогравиметрии (ТГ), дифференциального термического анализа (ДТА) и масс-спектропии исследовано термическое поведение образца, полученного после синтеза по методике с глицином ($\varphi = 0.5$) в интервале температур 25-950°C. (рис. 3.19а). В интервале температур 100-280°C наблюдается потеря массы образца (7.65%) из-за

выделения адсорбированной (107°C) и остатков кристаллизационной (256°C) воды. В интервале температур от 280°C до 550°C убыль массы составляет 28.03% с эндотермическим пиком при 426.5°C, что соответствует разложению нитрата никеля, в следствие недостатка восстановителя (глицина) в реакционной смеси. Убыль массы от 25 до 950°C составляет 36.05%. По результатам РФА (рис. 3.19 б) в прекурсоре присутствуют такие фазы, как CoMnO_3 , $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ и Ni .

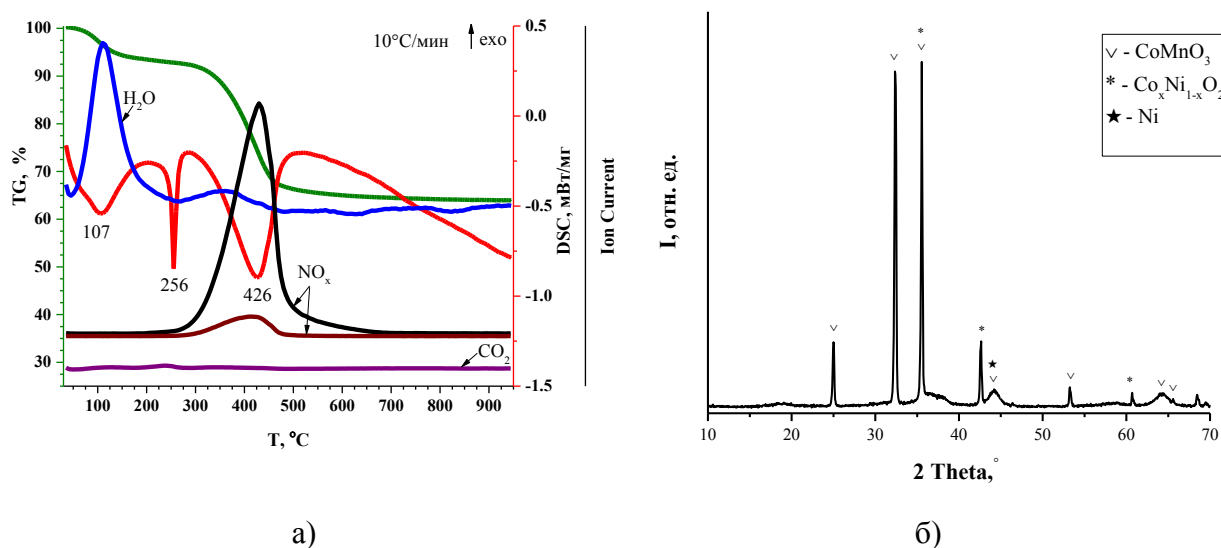


Рисунок 3.19 – а) Термограмма прекурсора NMC, полученного при синтезе с глицином ($\phi=0.5$); б) Дифрактограмма прекурсора NiMnCoO_x

Оптимизированный процесс получения $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ в режиме окислительного горения из азотнокислых растворов был защищен патентом на изобретение РФ № 2451369 от 20.05.2012. Согласно патенту получение ведут из азотнокислых растворов никеля, кобальта, марганца и лития с концентрацией $[\text{NiMnCoO}_4] = 170 \text{ г/дм}^3$ порциями по 200 см^3 , получая 34.0 г прекурсора тройного оксида. Прекурсор смешивают между собой, пропитывают раствором лития азотнокислого и сушат на воздухе при 300-350°C. Далее проводят отжиг прекурсора NMC в муфельных печах при температурах $550 \pm 50^\circ\text{C}$, $750 \pm 25^\circ\text{C}$ и $900-950^\circ\text{C}$.

Данным способом в ИХТТ УрО РАН для ПАО Сатурн (г. Краснодар) с целью проведения стендовых испытаний электрохимических характеристик была наработана опытная партия материала положительного электрода массой 10 кг. По данному способу нами был получен патент [136], разработаны и выпущены ТУ 2123-005-04683390-2010 (рис. П1) и паспорт безопасности химической продукции (рис. П2), получено экспертное заключение о токсичности и опасности вещества Литий кобальт марганец никель оксид (3:1:1:1:6) для катодов (рис. П3). Физико-химические показатели опытной партии представлены в табл.3.3.

Таблица 3.3 -Физико-химические показатели $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

Наименование показателя	Метод контроля	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$
1. Внешний вид	визуально	Однородный порошок черного цвета
2. Монофазность	Рентгенофазовый анализ	да
3. Насыпная плотность с утряской, г/см ³	ГОСТ 25279-93	1.9±0.2
4. Гранулометрический состав, (D ₅₀) мкм	седиментационный анализ	4–12
5. Удельная поверхность, м ² /г	метод БЭТ	0.21

Выполненное исследование условий синтеза $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ из азотнокислого раствора по двухстадийной схеме с ПВС или глицином показало, что:

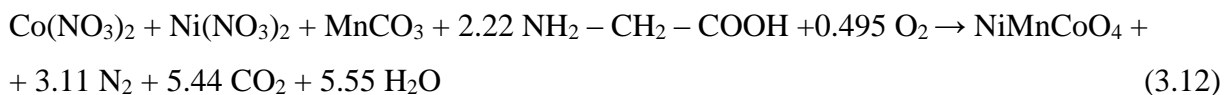
1. целесообразно использовать глицин в качестве восстановителя для синтеза сложного оксида NiMnCoO_x в режиме окислительного горения ($\varphi=0.5$) из растворов с концентрацией $[\text{NiMnCoO}_x]$ 179 - 185 г/дм³;
2. недостатком данного варианта реакции горения с глицином является выделение оксидов азота, а перевод в режим объемного горения ($\varphi=1$) для нейтрализации NO_2 невозможен, т.к. протекает с резким увеличением теплового эффекта и приводит к потере половины прекурсора.

3.3. Синтез и характеристики $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ в реакциях горения с глицином и карбонатом марганца (двухстадийная схема)

Одной из основных проблем использования реакций горения с глицином и другими видами энергоемкого органического топлива, является высокая скорость горения и отходящие газообразные продукты горения. Интенсивность горения ксерогелей нитратов кобальта или никеля с глицином такова, что приводит к выносу частиц оксидных полупродуктов за пределы реактора. Введение в исходный раствор нитрата лития, как это было установлено, также увеличивает скорость горения. С целью уменьшения и исключения выбросов NO_2 , был исследован вариант замены части нитратов d-металлов карбонатами. В результате уменьшения относительного содержания топлива (глицина), рассчитываемого на содержание в исходном растворе нитратов, должна снижаться и скорость реакции, т.к. часть тепла реакции горения будет расходоваться на термолит балластных компонентов.

В данном варианте синтеза нитрат марганца заменяли на карбонат марганца, внося в раствор нитратов никеля, кобальта и глицина карбонат марганца, с последующим получением прекурсора тройного оксида (1-я стадия). Затем прекурсор смешанного оксида смешивали с карбонатом лития и отжигали при 850-890°C.

Теоретически получение NiMnCoO_4 с глицином и карбонатом марганца должно протекать с полным восстановлением оксидов азота, если соотношение компонентов отвечает требованиям стехиометрии окислительно-восстановительной реакции (3.12), т.е. при $\varphi=1$:



В реальности этот процесс может осложниться побочными реакциями, например, формированием металлического никеля. Кроме того, интенсивность процесса горения возрастает по мере приближения к точке стехиометрии и с увеличением массы смешанного оксида.

Сначала готовили растворы кобальта азотнокислого и никеля азотнокислого растворением кристаллогидратов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде. Рабочий раствор для синтеза тройного оксида NiMnCoO_4 готовили смешением исходных растворов кобальта азотнокислого и никеля азотнокислого, карбонат марганца и глицин вводили в сухом виде непосредственно в реактор. Для выбора оптимального режима синтеза проведена серия предварительных экспериментов в широком интервале значений φ .

Расчетные объемы рабочих растворов кобальта и никеля смешивали из расчета получения в одном опыте 5 г NiMnCoO_4 , затем в него вносили навеску глицина (см. таблица 3.6), в соответствии с выбранными условиями опыта, навеску карбоната марганца, 2.42957 г, и перемешивали. Полученный раствор упаривали на электроплитке в алюминиевом реакторе до формирования ксерогеля и его последующего возгорания.

Наиболее характерные экспериментальные данные приведены ниже: стехиометрическое соотношение ($\varphi=1.0$) и эксперимент, в котором реакция идет в восстановительном режиме ($\varphi=1.5$) (рис. 3.20).

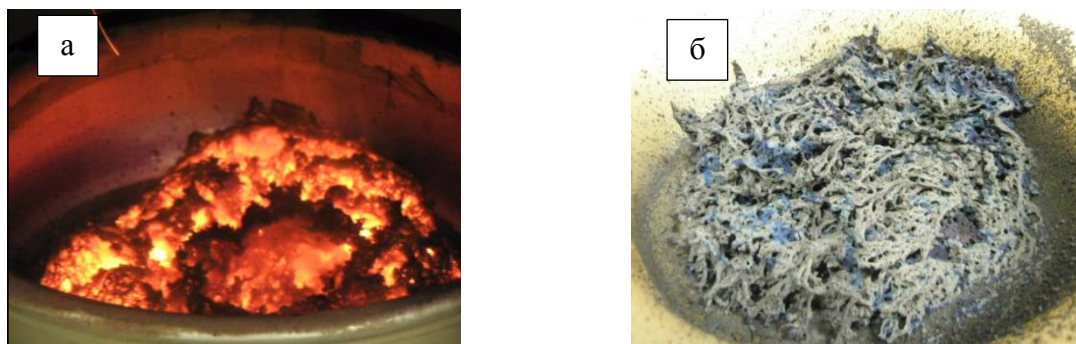


Рисунок 3.20 – а) Фото процесса синтеза NiCoMnO_x при $\phi=1.5$; б) вид продукта после синтеза при $\phi=1.5$

После окончания реакции порошки проходили помол и термообработку в муфеле при 800°C в течение 4-5 ч с последующим охлаждением вместе с печью. Образцы становились однородными черными пушистыми порошками. На основании проведенных экспериментов наиболее приемлемым режимом синтеза смешанного оксида NiMnCoO_x , выбраны стехиометрический и восстановительный режимы. Согласно РФА продуктов непосредственно после синтеза без дополнительной термообработки при $\phi=1.0$ наряду с оксидами кобальта и марганца образуется металлический никель, тогда как при $\phi=1.5$ фаза никеля металлического отсутствует (рис. 3.21). В результате отжига при 800°C образуется смесь кубических шпинелей различного состава, таких как MnCo_2O_4 , CoMn_2O_4 , NiMn_2O_4 (рис. 3.22). Монофазная шпинель получается после отжига при 850°C в течение 5-10 ч.

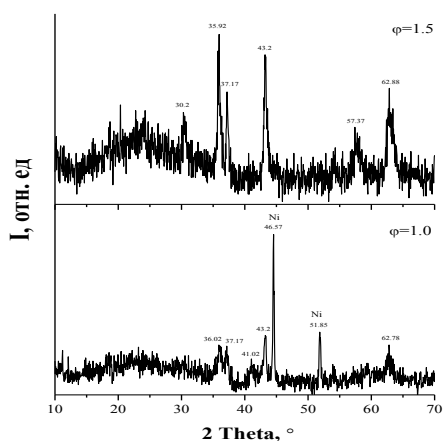


Рисунок 3.21– РФА продуктов синтеза NiMnCoO_4 , полученных при $\phi=1.0$ и 1.5 после синтеза

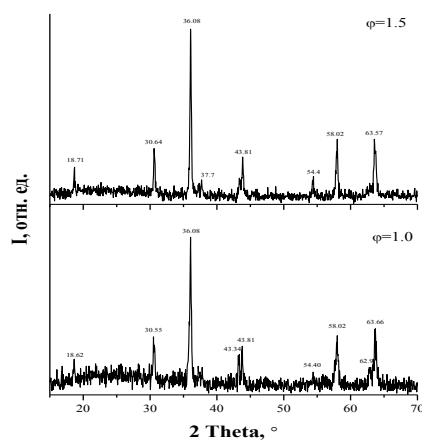


Рисунок 3.22 – РФА прекурсора NiMnCoO_4 , полученных при $\phi=1.0$ и 1.5 после термообработки при 800°C

Проведенные опыты показали, что введение марганца углекислого и увеличение отвода тепла на его разложение подавляет вынос продукта в двух узловых режимах ведения синтеза. Интересно, что характерное для нитрата никеля образование никеля

металлического при $\varphi > 0.9$, при синтезе смешанного оксида наблюдается только для $\varphi = 1.0$ и отсутствует в продукте, полученном при $\varphi = 1.5$. Вероятно, это связано с более низкой температурой в зоне реакции.

Для определения температуры реакции горения был проведен эксперимент по синтезу 5 г NiMnCoO_x с глицином ($\varphi = 1.5$) и карбонатом марганца. Среднее значение максимальной температуры горения (рис. 3.23), из 7 параллелей, равно $615 \pm 29^\circ\text{C}$. Данной температуры и времени горения при таких температурах недостаточно для формирования однофазного продукта состава NiMnCoO_4 . Время реакции - 50-70 с свидетельствует о существенном замедлении скорости горения вследствие уменьшения абсолютного количества глицина и затрат на разложение карбоната марганца. Начало горения фиксируется при 150°C (начало окисления глицина), далее на профиле горения зафиксирован пик при температуре $380\text{--}390^\circ\text{C}$, вероятно связанный с началом разложения карбоната марганца в составе ксерогеля, что подтверждается термогравиметрическим анализом карбоната марганца, приведенным на рис. 3.24.

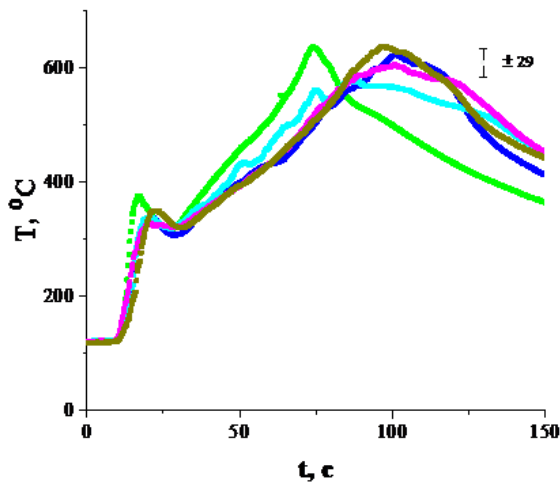


Рисунок 3.23 – Температурный профиль реакции горения NiMnCoO_4 с глицином ($\varphi = 1.5$) и « MnCO_3 »

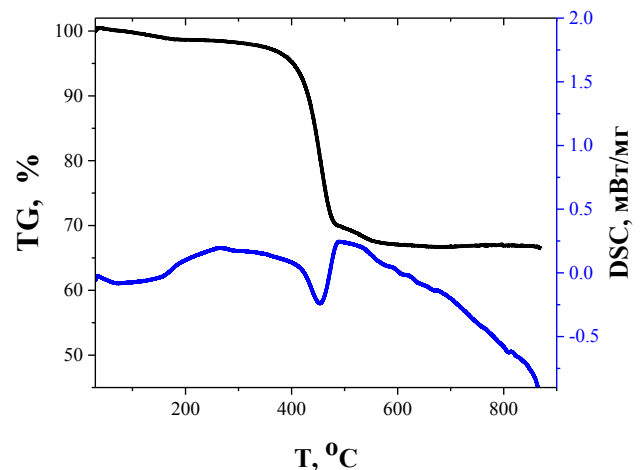


Рисунок 3.24 – Термогравиметрическая кривая разложения « MnCO_3 »

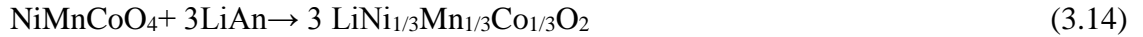
Судя по объему получаемого порошка, снижение количества и скорости отходящих газов приводит к образованию более крупного порошка в реакциях с $\varphi = 1.3\text{--}1.6$. Образование смеси неравновесных и поэтому более химически активных оксидов никеля, кобальта, марганца наиболее предпочтительно для дальнейшего синтеза $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ после пропитки или добавления солей лития.

Поскольку тройной оксид после отжига при 850°C приобретает кристаллическую структуру шпинели NiMnCoO_4 ($a = 8,278\text{\AA}$), то пренебрегая возможной незначительной нестехиометрией по кислороду, можно точно определить содержание (%) NiMnCoO_4 в

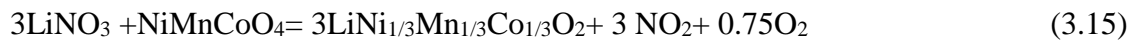
прекурсоре. Для этого от партии прекурсора NiMnCoO_x отбирали пробу массой около 10 г ($m_{\text{п}}$) и прокаливали ее при 850°C в течение 15 ч, охлаждали с печью и затем определяли массу полученной после прокаливания шпинели, $m_{\text{ш}}$, содержание ее в исходном прекурсоре, %, находили по уравнению 3.13:

$$\%m_{\text{ш}} = m_{\text{ш}} \cdot 100 / m_{\text{п}} \quad (3.13)$$

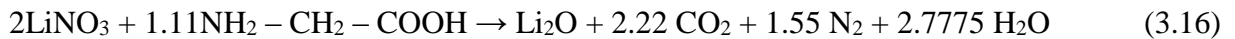
Это позволяет точно рассчитать стехиометрическое количество соединения лития для реализации второй стадии для уравнения 3.14:



В частности, расчет количества лития азотнокислого для пропитки вели по уравнению 3.15:



Пропитку молотого порошка прекурсора можно вести любыми растворами соединений лития, в настоящем исследовании пропитку вели нитратом лития или нитратом лития с добавлением глицина или ПВС. Добавление органического восстановителя преследовало цель исключить выброс диоксида азота (уравнение 3.16)



Для уточнения механизма процесса синтеза был проведен термоанализ прекурсора NiMnCoO_4 , полученного при $\phi=1.5$ с введением карбоната марганца (рис. 3.25).

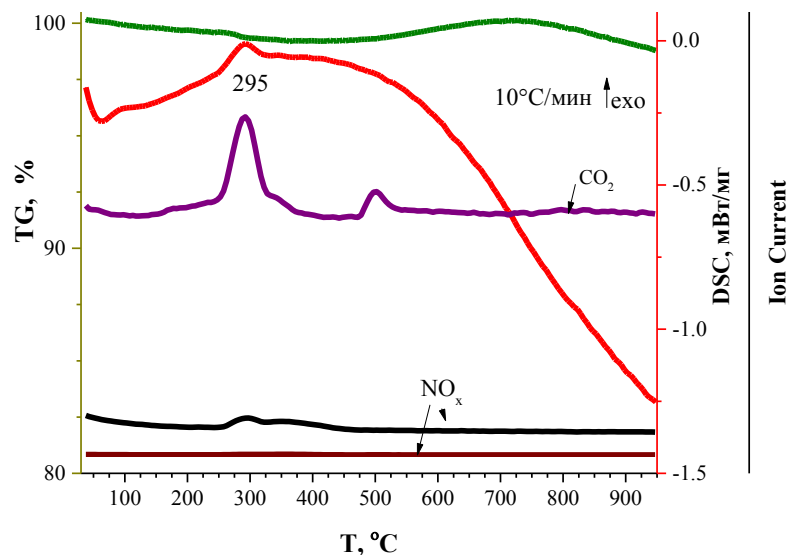


Рисунок 3.25. – Термограмма прекурсора NiMnCoO_4 , полученного при $\phi=1.5$ с введением карбоната марганца

На термограмме присутствует экзоэффект при 294°C , связанный с возгоранием остатков глицина и сопровождающийся выбросом CO_2 , NO и NO_2 . Можно предположить, что это идет разложение остаточных количеств карбоната марганца и нитратных групп,

сохранившихся после сжигания ксерогеля. Дальнейшее нагревание прекурсора приводит к появлению второго выделения углекислого газа, скорее всего, за счет окисления примеси углерода от пиролиза глицина. Разнонаправленное изменение массы оксида в интервале температур 450-900°C отражает изменение степени окисления оксида марганца в формирующихся шпинелях. В области 450-500°C остатки карбоната марганца распадаются до MnO и начинают окисляться до Mn₂O₃, что приводит к увеличению массы образца. Но этот процесс продолжается лишь до 700°C, при более высоких температурах на термограмме наблюдается потеря массы почти равная приросту массы в интервале 500-700°C. Это может быть связано с переходом примеси свободного оксида Co₂O₃ в Co₃O₄ [133]. В составе прекурсора (рис. 3.26) по результатам РФА (рис. 3.27) присутствуют такие фазы, как MnCo₂O₄ и NiMn₂O₄.

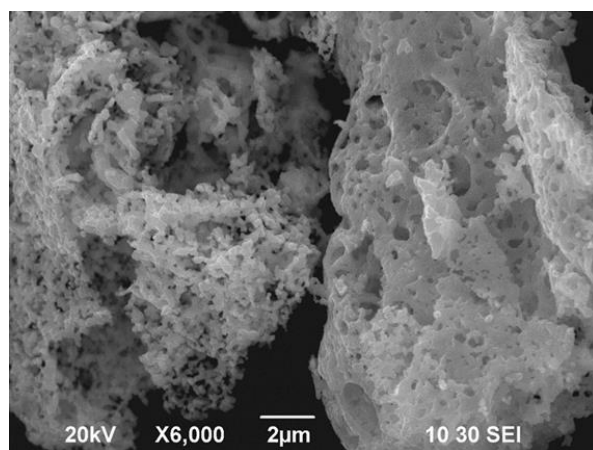


Рисунок 3.26 - Морфология порошка прекурсора NiMnCoO₄

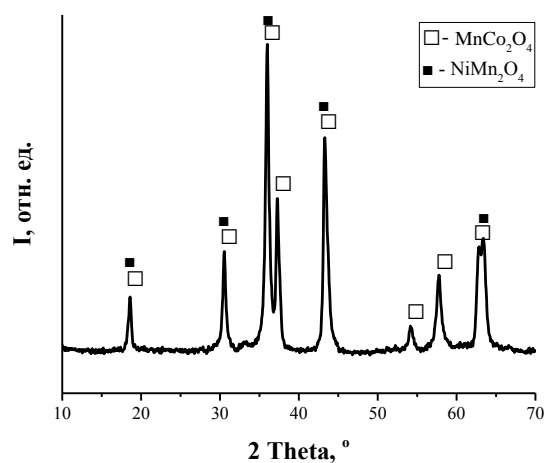


Рисунок 3.27 – Дифрактограмма прекурсора NiMnCoO₄, после синтеза с карбонатом марганца и глицином ($\varphi = 1.5$)

Учитывая приведенные выше экспериментальные данные, была синтезирована укрупненная партия NMC массой 1.5 кг. Получение вели в серии отдельных синтезов по \approx 50 г смешанного оксида, в условиях, приведенных ниже.

Для получения 50 г NiMnCoO₄ в реактор наливали 300 см³ раствора, содержащего нитраты никеля и кобальта в соотношении 1:1 и глицин ($\varphi=1.5$), затем вносили в раствор при перемешивании стехиометрическую навеску карбоната марганца, 24.2957 г. Реактор устанавливали на плиту электрического нагревателя. Нагревание рабочего раствора вели на 2/3 максимума мощности (\sim 1.0 кВт) электроплиты. В процессе упаривания рабочего раствора происходило полное поглощение карбоната марганца формирующимся гелем, который при дальнейшей сушке, теряя остатки воды, переходил в состояние ксерогеля. Нагревание инициировало окислительно-восстановительную реакцию горения, в которой формировался порошок прекурсора оксида никеля-кобальта-марганца. Порошок массой 50

г заполнял 2/3 реактора объемом 2 дм³. Большая открытая поверхность и свободный доступ кислорода воздуха способствуют спокойному ходу процесса синтеза без высокого пламени, искрения и выноса прекурсора. Время горения около 1 минуты.

После окончания наработки отдельных синтезов порошка прекурсора их усредняли осторожным перемешиванием в накопительной емкости, уменьшая его объем на 10-15%. От усредненной партии отбирали пробу на определение ППП массы при 850°C для расчета соответствующего количества соли лития для второй стадии синтеза NMC.

Необходимое количество нитрата лития для пропитки смешанного оксида никеля-кобальта-марганца определяли, исходя из уравнения 3.14. Раствор нитрата лития готовили растворением навески карбоната лития в азотной кислоте. Концентрацию раствора нитрата лития подбирали таким образом, чтобы его объем составлял 1/3-1/2 объема пропитываемого порошка NiMnCoO₄.

Порошок после пропитки оставляли на 10-12 часов, после чего сушили в алюминиевом противне на термоплите при температуре 200-250°C под вытяжными устройствами с частыми перемешиваниями. Далее полупродукт отжигали при 600-650°C в течение 6-8 ч. После отжига порошок из тиглей собирали в общую емкость и усредняли помолом в течение 1 ч с нагрузкой 1:3.

Синтез LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ вели последовательным отжигом при температурах 850, 870 и 890°C с промежуточными помолами в стержневой мельнице в течение 1 ч и контролем РФА. Типичные рентгенограммы продукта после отжигов при 850, 870 и 890°C представлены на рис. 3.28, морфология порошка – на рис. 3.29. Кривая распределения частиц LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ после отжига при 890°C представлена на рис. 3.28б. Монофазность образца достигалась после отжига при 850-890°C, соединение имело фактор R₂=1.54-1.56, свидетельствующий о совершенстве слоистой структуры материала. Полученный материал для положительного электрода ЛИА представлял собой агрегаты первичных частиц субмикронного размера, размером 6-30 мкм. Он может меняться в результате размола и изменения нагрузки из мелющих тел. Согласно ТУ 2123-005-04683390-2010, получаемый LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ должен соответствовать физико-химическим показателям, приведенным в табл. 3.5.

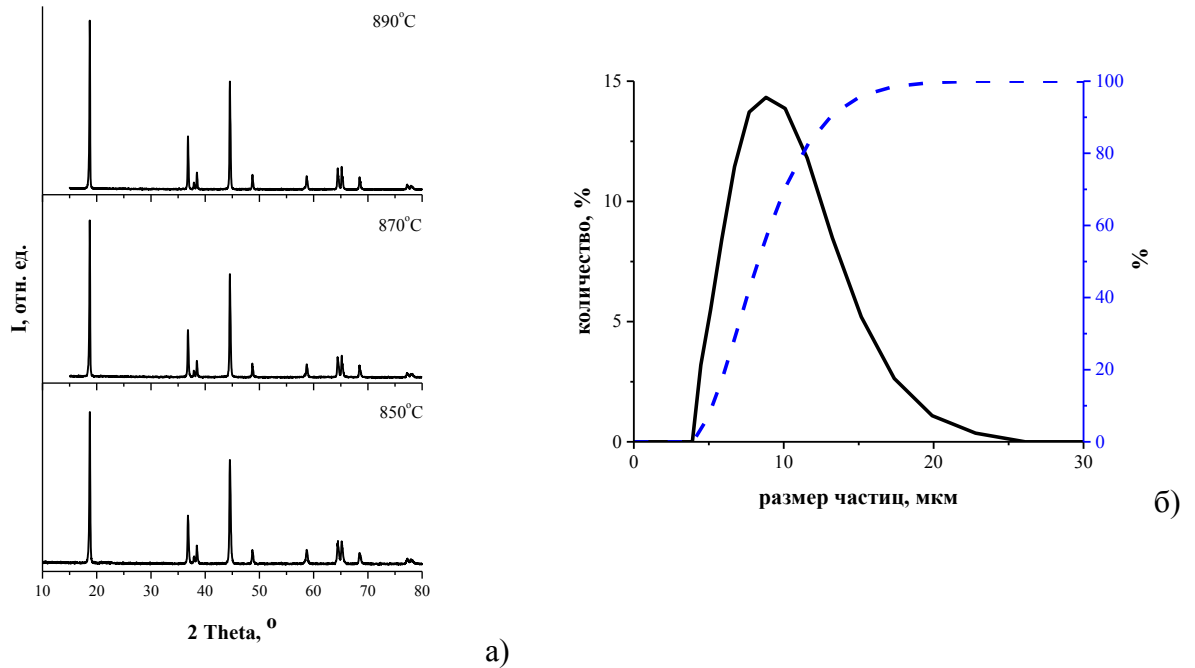


Рисунок 3.28 – а) Дифрактограммы NMC-111 после отжигов при 850, 870 и 890°C и б) кривая распределения частиц NMC-111 после отжига при 890°C и помола, опытная партия №1

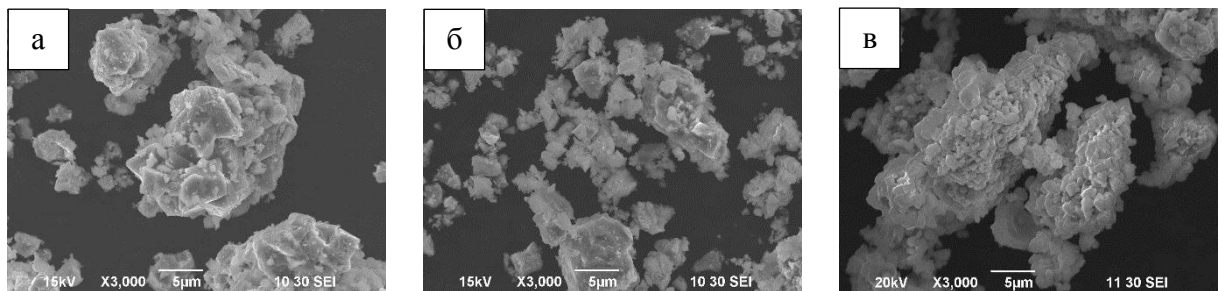


Рисунок 3.29 – Морфология прекурсора NiMnCoO₄: а) – 850°C, и LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂: б) – 850°C, в) – 890°C

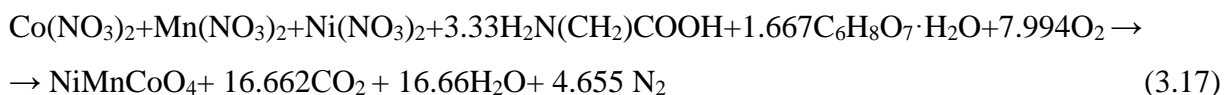
3.4. Синтез LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ в реакциях со смесью топлив - глицин и лимонная кислота (двухстадийная схема)

С целью снижения интенсивности процесса на первой стадии синтеза смешанного оксида, для уменьшения температуры горения вместо балластного компонента, можно часть глицина заменить на менее энергичный компонент внутреннего топлива, лимонную кислоту. Оптимальное соотношение «топливо: окислитель» было установлено в ходе предварительных экспериментов.

Эксперименты вели в реакторе объемом 3 дм³. Использовали раствор нитратов марганца, никеля и кобальта, содержащий в пересчете 160 г NiCoMnO₄ на 1 дм³. Объем

раствора для синтеза составлял 300 см^3 , т.е. теоретическая масса NiMnCoO_4 в единичном опыте 48.0 г.

Теоретически получение NiMnCoO_4 с глицином и лимонной кислотой при $\varphi=1$ должно протекать согласно уравнению 3.17:



В реальности процесс синтеза сложного оксида будет идти только до формирования многокомпонентного прекурсора, а шпинель NiMnCoO_4 будет сформирована на этапе дополнительного отжига при 850°C .

Из результатов экспериментов видно, что замена глицина менее калорийным топливом (лимонной кислотой) при соотношении «топливо: окислитель», близким к стехиометрии ($\sum\varphi=1$), приводит к снижению интенсивности горения, исключает образование диоксида азота, но потери продукта при выносе порошка с отходящими газами сохраняются (оп. 1-3). Увеличение теплоотвода через стенки реактора (снятие утеплителя) или снижение подводимой мощности нагревания также снижает потери продукта, делает реакцию более спокойной (оп.1-3).

Перевод реакции образования смешанного оксида NiMnCoO_x в область восстановительного горения, $\sum\varphi=1.72-1.80$, и снижение мощности нагревателя реактора до 0.75 кВт позволяет вести синтез без образования диоксида азота и потерь порошка оксида. Необходимо отметить, что при этом масса лимонной кислоты в составе двухкомпонентного топлива должна превышать массу глицина не менее чем в два раза. Кроме того, требуется выдержка растворов азотнокислых солей после введения глицина и лимонной кислоты для формирования хелатных комплексов в течение 10-20 ч.

Исследование профиля горения при синтезе 5 г, исходя из условий синтеза оп. 8 показало, что введение лимонной кислоты существенно уменьшает скорость реакции, время превращения геля в прекурсор возрастает до 30-35 с. Окислительно-восстановительная реакция начинается при $130 \pm 7^\circ\text{C}$. Максимальная температура реакции горения равна $367 \pm 7^\circ\text{C}$ (рис.3.30).

Данной температуры и времени горения недостаточно для формирования однофазного оксида NiMnCoO_4 , но она технологична для синтеза химически активного и тонкодисперсного прекурсора сложного оксида. По результатам РФА (рис. 3.31) в составе прекурсора присутствуют такие фазы, как MnCo_2O_4 , $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$, NiMn_2O_4 и Ni.

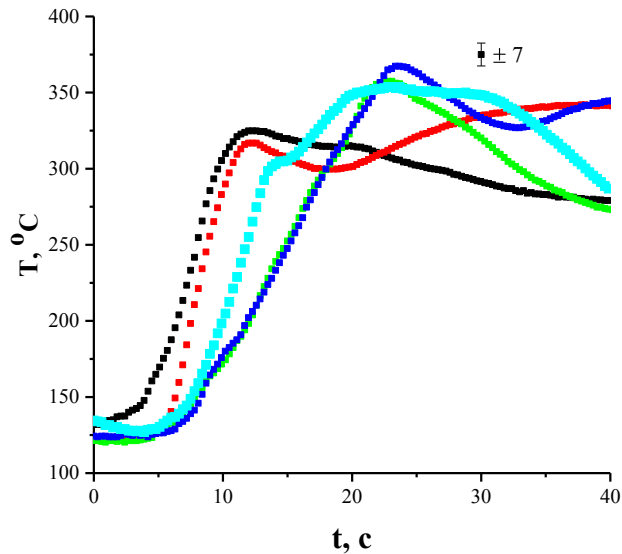


Рисунок 3.30 – Температурный профиль реакции получения NiMnCoO_4 с глицином ($\varphi = 0.72$) и лимонной кислотой ($\varphi = 1.08$)

Согласно результатам синхронного термоанализа (рис. 3.32) при 313.0°C и 432°C происходит окисление примеси углерода с выделением CO_2 . Поскольку в газовой смеси не зафиксированы следы NO , можно сделать вывод о полной конверсии нитратных групп в процессе окислительно-восстановительной реакции. В отходящих газах нет следов воды, что может означать полное окисление углерод-водородных цепочек топлива при горении. После 600°C масса образца стабилизируется. Убыль массы от 25 до 950°C составила 9.67% и, очевидно, соответствует содержанию углерода в прекурсоре.

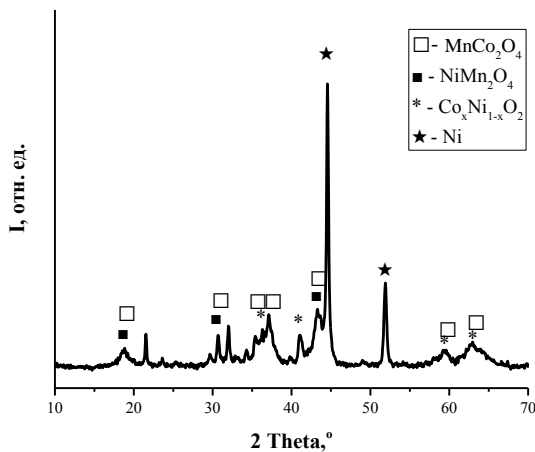


Рисунок 3.31. - Дифрактограмма образца, полученного со смесью топлив: лимонная кислота и глицин

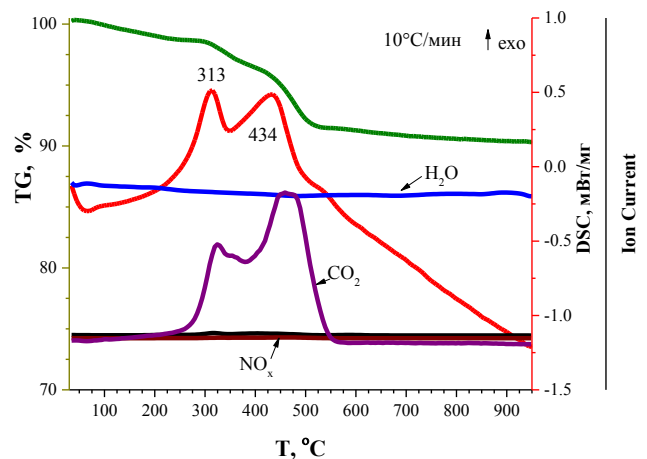


Рисунок 3.32 – Термограмма прекурсора NiMnCoO_4 , полученного при синтезе со смесью топлив: лимонная кислота и глицин

Анализ выполненных экспериментов дает основание установить следующие рамочные оптимальные условия для получения смешанного оксида NiMnCoO_4 при синтезе NMC:

- широкий алюминиевый реактор на 5 дм³ без теплоизоляции стенок;
- электрический нагреватель с регулируемой мощностью до 1 кВт;
- количество двухкомпонентного (глицин + лимонная кислота моногидрат) топлива из расчета 1.90 -2.36 г на 1 г получаемого оксида NiMnCoO₄;
- соотношение «лимонная кислота: глицин» ~2:1 (по массе);
- введение лимонной кислоты и глицина в реакционный раствор азотнокислых солей за 10 ч до сжигания.

Для уточнения базовых условий был проведен опыт с максимальной загрузкой не утепленного реактора на 5 дм³ (табл. 3.4). Концентрация исходного раствора(в пересчете) 180.0 г NiMnCoO₄ г/дм³. Объем раствора, используемый за 1 эксперимент - 300 см³. Расчетная масса получаемого оксида 54 г.

Таблица 3.4 - Эксперимент по разработке режима синтеза NiMnCoO₄

Состав топлива	Ход процесса
m(глицина)=41.085г (φ=0.72) m(лимонной кислоты)=86.362 г (φ=1.08)	Спокойная реакция без выноса продукта, каление в объеме, увеличение объема порошка до 2/3 объема реактора. При перемешивании каление на некоторое время возобновляется. Черный порошок формирует «завитки», разрушающиеся при перемешивании. Выделения диоксида азота нет.

В данном способе условия пропитки полуфабриката порошка NiMnCoO₄ раствором лития азотнокислого сохранены прежние. При нагревании пропитанного нитратом лития прекурсора NiMnCoO₄, его частицы нагреваются лишь до температуры внешнего нагревателя (электроплиты), при которой образующийся литий оксид не возгоняется, а вступает в реакцию с химически активным порошком NiMnCoO₄, формируя первичные кристаллиты LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂. После этого дальнейший отжиг материала проводили в диапазоне 800-920°C без потери оксида лития.

В научных публикациях нет единого мнения об оптимальной температуре отжига при производстве LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂, приводимые данные лежат в области 850-1000°C [49-54]. Оптимальным диапазоном температур, выше которого может происходить потеря оксида лития, считается температура 850-900°C [57].

В рамках разработки проекта нового технологического процесса производства LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ с использованием двухкомпонентного топлива был проведен синтез партии массой 1 кг.

В результате синтеза получен черный порошок, по результатам РФА (рис. 3.33), имеющий гексагональную структуру, т.е. однофазный. Фактор идеальности структуры равен 1.45. Размеры и распределение частиц порошка (рис.3.34) соответствует требованиям ТУ 2123-005-04683390-2010. Частицы порошка представляют собой агломераты субмикронных частиц (рис. 3.35). Материал опытной партии не спекался после отжига при температуре 920°C, но за счет более высокой температур конечного отжига был получен порошок, не имеющий фракции менее 4 мкм, доля фракции от 4 до 12 мкм составило 72 %, а частиц размером меньше 30 мкм – 99.2 %. Удельная поверхность полученного порошка составила 0.68 м²/г, насыпная масса - 1.89 г/м³.

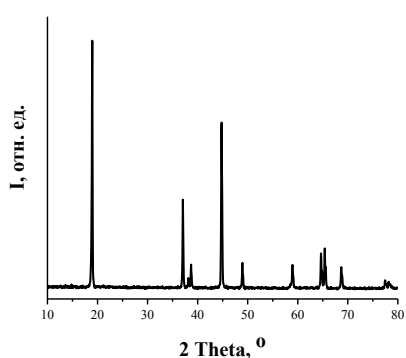


Рисунок 3.33 - Дифрактограмма порошка $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, опытная партия

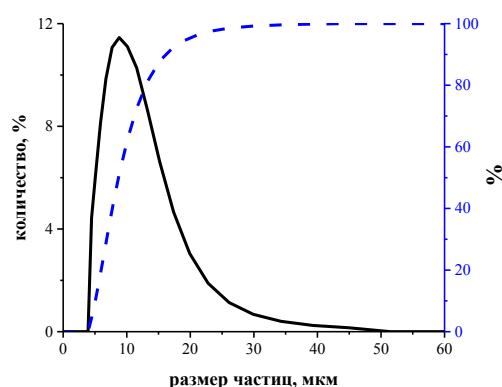


Рисунок 3.34- Седиментационный анализ порошка $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, опытная партия

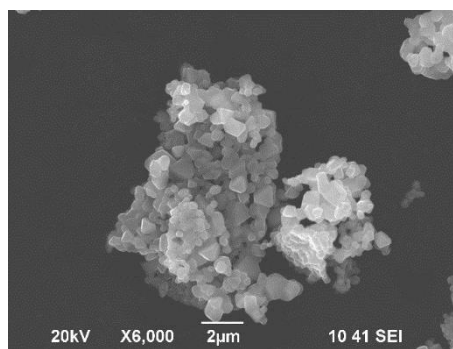
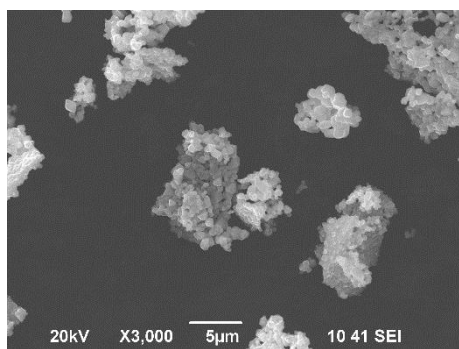


Рисунок 3.35 - СЭМ порошка $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, опытная партия

Использование двойного топлива или карбоната марганца, синтез в восстановительном режиме - снижают скорость протекания процесса, исключают почти полностью выбросы в атмосферу оксидов азота и продукта реакции, что позволяет рассматривать двухстадийную схему как потенциальную основу для производства NMC-111.

3.5. Синтез $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ в одностадийных реакциях горения

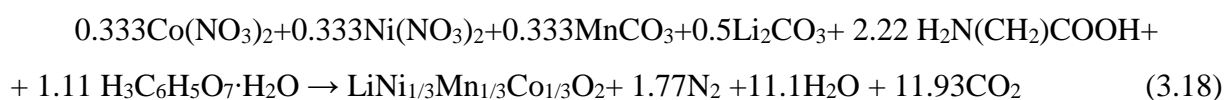
Разработка одностадийного процесса теоретически может привести к упрощению технологии, уменьшению числа операций, повышению точности дозировки и соблюдения выбранной стехиометрии. Однако, применение растворов, содержащих только нитраты лития, никеля, кобальта и марганца, как показано в гл. 3.1. явно нетехнологично, поскольку при увеличении массы получаемого материала сопровождается открытым пламенем, создавая пожароопасные ситуации. вследствие потерь материала в бурных реакциях горения. Интенсивность горения ксерогелей нитратов кобальта [140] или никеля с глицином такова, что приводит к выносу частиц оксидных полупродуктов за пределы реактора. Введение в исходный раствор нитрата лития будет существенно увеличивает скорость горения и потери материала.

Несмотря на это, использование одностадийной технологии представляется весьма привлекательным, т.к. позволит снизить затраты энергии на получение $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. В реализации этой задачи можно комбинировать уже найденные приемы управления интенсивностью реакций горения из растворов, а именно:

- 1) замедление скоростей горения за счет формирования глицин-цитратных и цитрат-нитратных комплексов;
- 2) уменьшение скорости горения за счет снижения удельной доли окислителя в реакционном растворе,
- 3) использование в качестве балластных компонентов карбонатов марганца (никеля или кобальта), а также карбоната лития, образующих цитраты этих металлов, разлагающихся выше температуры возгорания глицин-нитратных ксерогелей.

Одноступенчатый синтез материала положительного электрода $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_{2+y}$ в реакции горения, вели:

1. вводя в исходный реакционный раствор нитратов соответствующих металлов два хелатирующих агента, глицин и лимонную кислоту в соотношении (0.4-0.8): (1.0-2.0) г на 1 г $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_{2+y}$, соответственно;
2. в реакционном растворе нитрат марганца заменяли на эквивалентное количество карбоната марганца;
3. вместо нитрата лития в раствор после внесения и растворения лимонной кислоты вносили стехиометрическое количество карбоната лития (уравнение 3.18).



Эксперименты вели в алюминиевом реакторе объемом 2 дм³, соответственно. Для одного опыта на 30.0 г $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ смешивали раствор нитрата кобальта с концентрацией $[\text{Co}^{2+}] = 103.1$ г/дм³ с раствором нитрата никеля с концентрацией $[\text{Ni}^{2+}] = 93.9$ г/дм³. Затем в полученный раствор добавляли 12.1 г глицина ($\varphi = 0.23$) и 59.7 г лимонной кислоты ($\varphi = 0.82$). Соотношение глицин: лимонная кислота = 0.4: 2 на 1 г $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Раствор нагревали до температуры 50°C и перемешивали до полного растворения глицина и лимонной кислоты. После этого в горячий раствор вводили 13.2 г марганца углекислого основного водного ($\omega(\text{Mn}) = 43.03\%$), а после его полного растворения вносили 11.8 г лития углекислого ($\omega(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 97.24\%$), и выдерживали до его полного растворения.

Рабочий раствор нагревали и выпаривали из раствора воду до формирования геля, его перехода в ксерогель и последующего возгорания. После реакции в реакторе оставался черный порошок прекурсора NMC. Горение начиналось от стенок, выделения оксидов азота и выноса продукта не было.

Установлено, что максимальная температура реакции горения при синтезе 5 г $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ по «одноступенчатой» методике в алюминиевом реакторе равна $567 \pm 12^\circ\text{C}$. Профили реакции горения представлены на рисунке 3.36. Начало горения 120-130°C указывает, что его причиной является возгорание хелатных комплексов глицина с нитратами никеля и/или кобальта. Профиль горения, записанный средней термопарой, зафиксировал разложение цитратных комплексов при 370-380°C и более высокую, чем в двухстадийных методиках, максимальную температуру горения $617 \pm 14^\circ\text{C}$.

После добавления в реакционный раствор карбоната марганца и карбоната лития при нагревании происходит их растворение, предположительно, в свободной лимонной кислоте с образованием цитратов марганца и лития переменного состава. Эти соли находятся в динамическом равновесии с нитратами кобальта и никеля или их комплексами с глицином (лимонной кислотой). В итоге относительное содержание свободного топлива снижается, но возрастают потери тепла на разложение сформировавшихся цитратов марганца и лития, что снижает общую интенсивность и скорость процесса

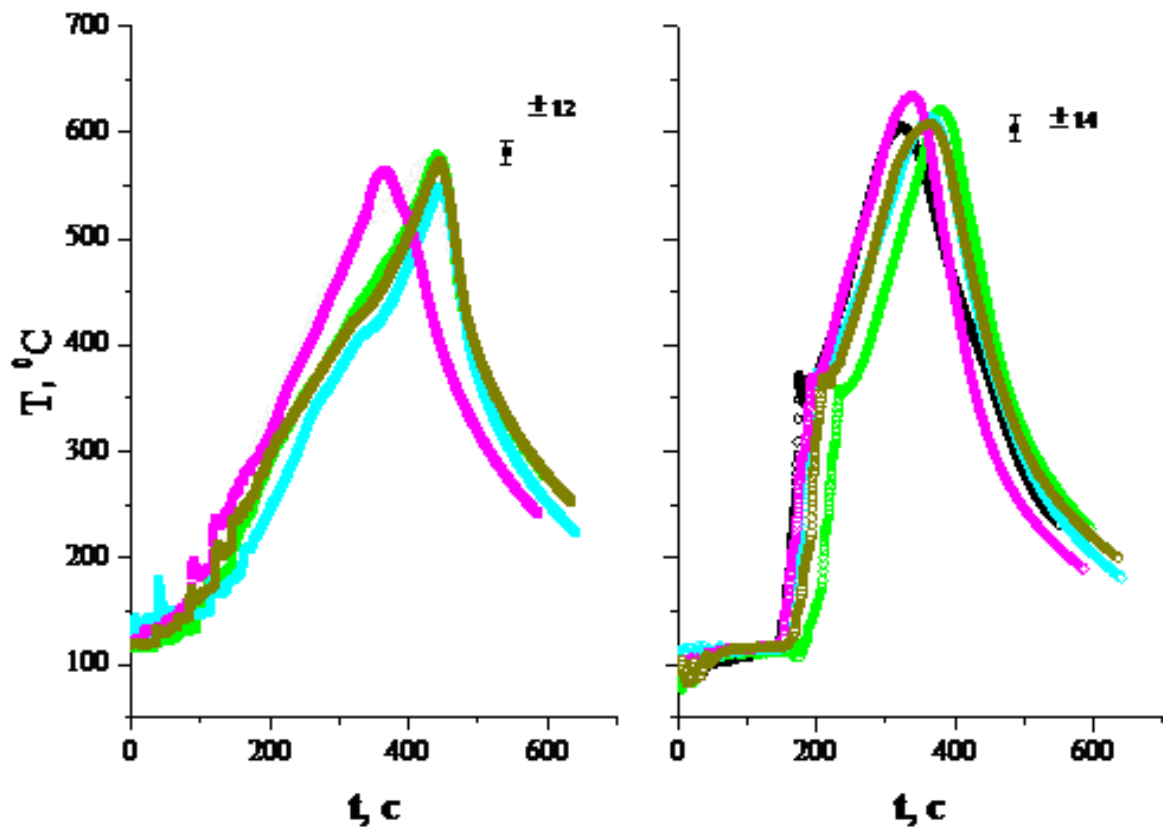


Рисунок 3.36 – Изменение температуры горения ксерогеля при синтезе NMC (слева – нижняя термопара, справа – верхняя термопара)

Присутствие в реакционном растворе лимонной кислоты и цитратов марганца и лития существенно замедляет процесс синтеза, время беспламенного горения достигает 3-5 минут. Нагревание исходного раствора приводит к формированию в его нижней части увеличивающегося в объеме ксерогеля (рис. 3.37 а, в), над которым сохраняется шапка из густого влажного желе (рис. 3.37 а). В процессе прогрева происходит рост массы ксерогеля, его выход на поверхность (рис.3.37 б, г) и завершение формирования сухого порошка прекурсора NMC. Увеличение массы загрузки незначительно увеличивает температуру и не приводит к появлению открытого пламени. Готовый порошок имеет выраженную слоисто-чешуйчатую структуру. Он хорошо разрушается при механическом воздействии, образуя тонкий порошок черного цвета. Т.к. синтез идет при $\sum\phi > 1$, процесс горения реализуется в условиях дефицита кислорода, что снижает не только скорость горения, доводя ее до оптимальной, но и уменьшает выделение отходящих газов. Исключение стадии пропитки солями лития сложного оксида d-металлов сокращает время термообработки полуфабриката.

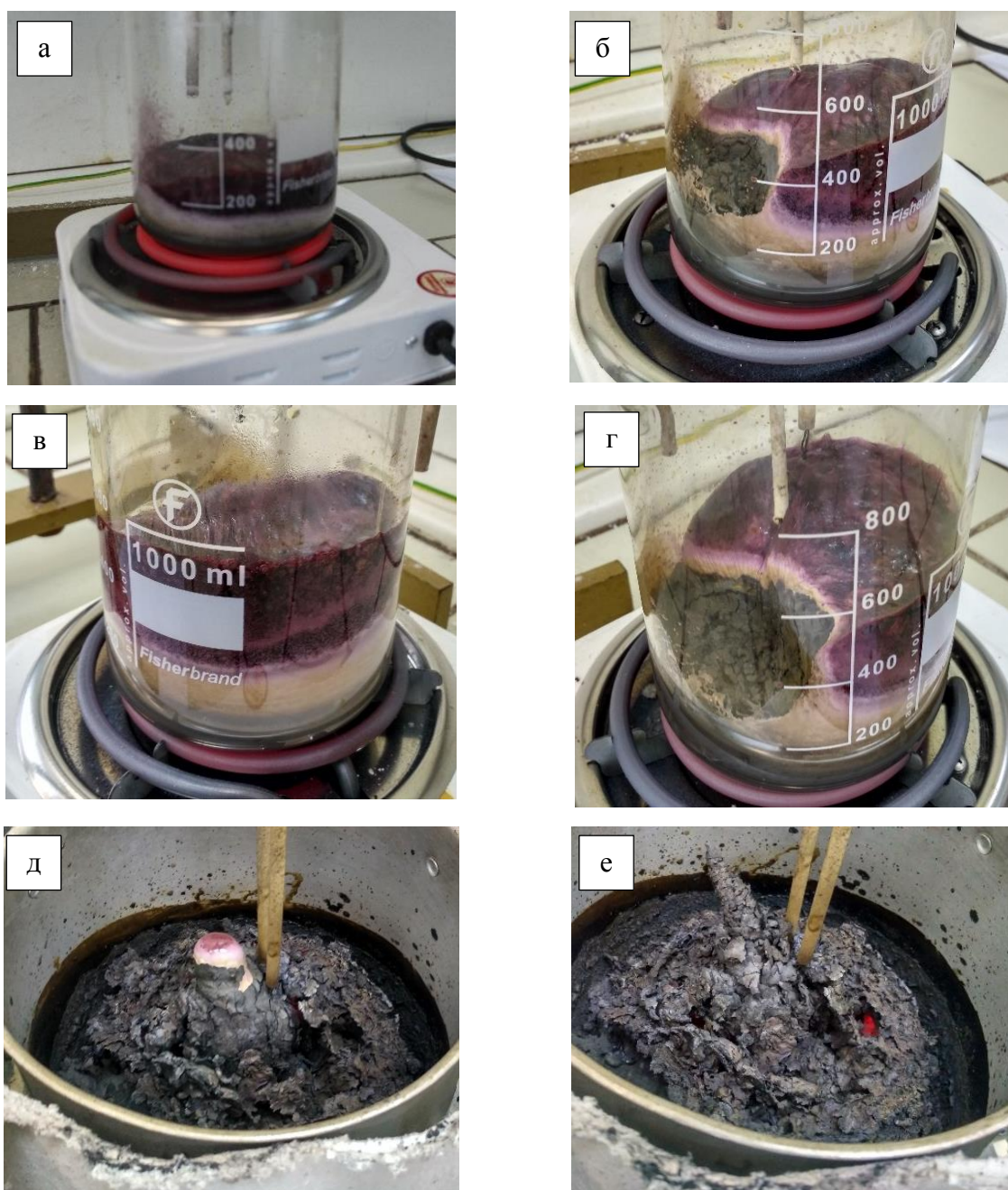


Рисунок 3.37 - Стадии формирования прекурсора $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$: а–г) в стеклянном стакане; д, е) в алюминиевом реакторе

Ниже приведены результаты аттестации физико-химических характеристик полученного $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Результаты электрохимических испытаний приведены в гл.4. Синтезированные при температуре 950°C образцы 1, 2 характеризуются значениями $R_2 = 1.43\text{--}1.52$ (табл. 3.5, рис. 3.38), морфология образцов представлена на рис. 3.39. Параметры элементарных ячеек совпадают с эталонным значением.

Таблица 3.5 – Параметры элементарных ячеек образцов катодных материалов

№ образца	T, °C отжига	a, Å	c, Å	V, Å ³	R ₂
1	950	2.8618(7)	14.255(3)	101.11(5)	1.43
2	950	2.8625(11)	14.261(5)	101.19(8)	1.52

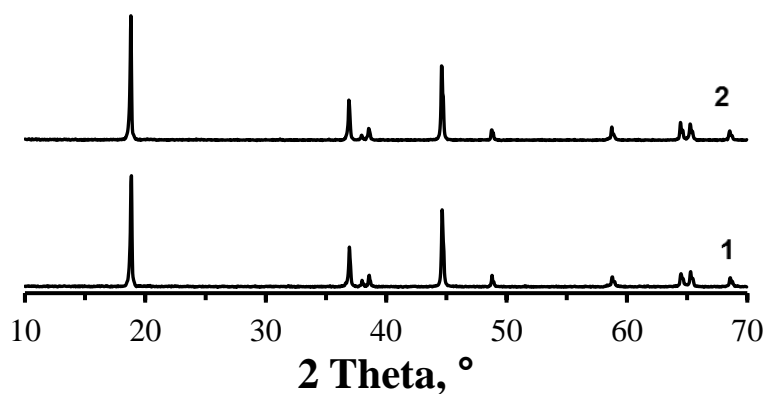


Рисунок 3.38 - РФА образцов NMC-111

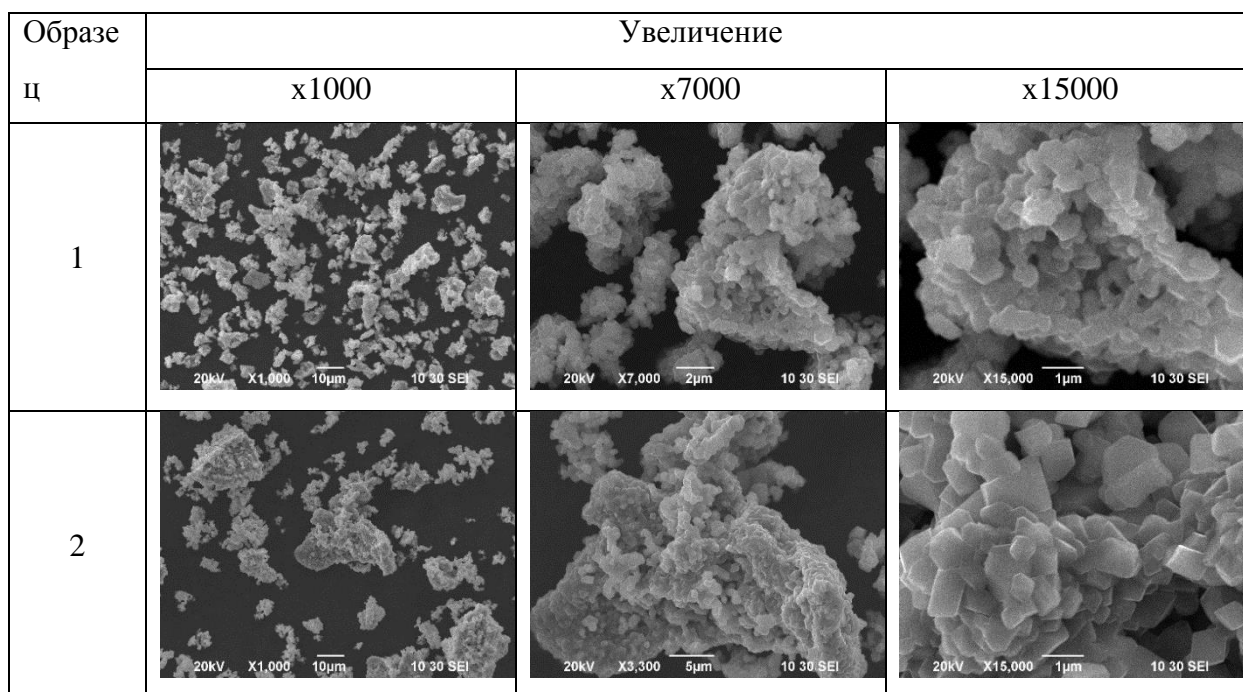


Рисунок 3.39 – Морфология порошков NMC-111, полученных одностадийным способом в реакции горения после отжига при 950°C

Термическое поведение образца, полученного после синтеза по одноступенчатой методике со смесью топлив: лимонная кислота и глицин и карбонатами лития и марганца, было изучено в интервале температур 25-950°C (рис. 3.40)

Для образца, полученного по одноступенчатой технологии характерно раннее, от 80°C, выделение CO₂, до 220°C убыль за счет этого процесса составила 1.79%, вероятно за

счет сорбированного диоксида углерода в порках порошка прекурсора. Экзоэффект при 320.5°C указывает на окисление свободного углерода, а не фрагментов топлива, т.к. характерного для них параллельного выделения воды нет. До температуры 550°C убыль массы составляет 5.91%. После 550°C масса образца стабилизируется. По данным масс-спектрометра литий из образца не улетучивается. Нет выделения и оксидов азота, что свидетельствует либо о полной конверсии нитрат-ионов, либо их выделение вместе с отходящими газами в результате разложения при повышенной температуре и вследствие увеличения времени горения.

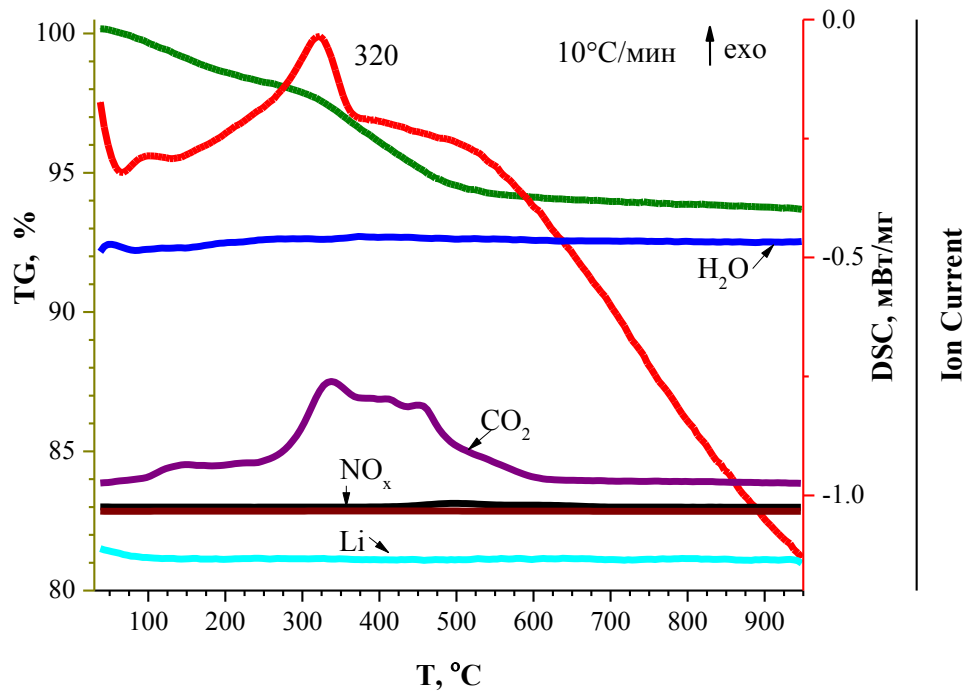


Рисунок 3.40 - ДТА образца прекурсора NMC, полученного по одноступенчатой методике

По результатам РФА (рис. 3.41) состав полупродукта многофазен, в образце присутствуют такие фазы, как MnCo_2O_4 , NiMn_2O_4 , $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$, Ni и Li_2CO_3 .

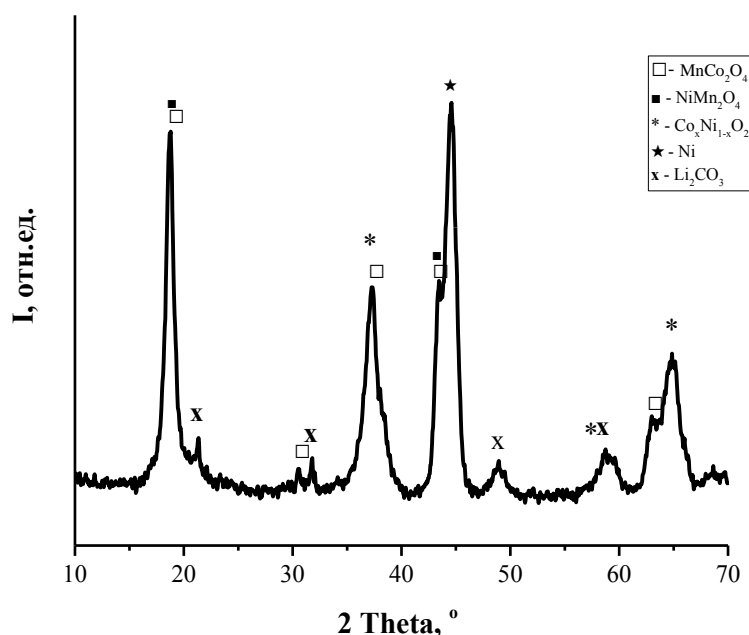


Рисунок 3.41 – Дифрактограмма прекурсора NMC образца, полученного по одноступенчатой методике одностадийной методике

Было замечено, что при стоянии в течении длительного времени (24 ч) рабочего раствора, содержащего нитраты кобальта и никеля, карбонаты марганца и лития и смеси топлив (лимонная кислота и глицин) в растворе образовывался одноводный двузамещенный цитрат марганца, $\text{Mn}(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$, кристаллизующийся в ромбической сингонии и мало растворимый в слабокислых и нейтральных растворах. Выпадение осадка цитрата марганца из рабочих растворов для SCS необходимо учитывать, т. к. оно нарушает стехиометрию получаемых оксидов и меняет сам процесс и условия синтеза. Технологические растворы, в состав которых входит лимонная кислота и марганец азотнокислый, должны иметь $\text{pH} < 1-2$ для предотвращения кристаллизации осадка [141].

Установлено, что одностадийная технология обладает следующими преимуществами перед разработанными ранее способами синтеза в реакциях горения:

1. Более простая дозировка, использующая весовые формы исходных реагентов, позволяет более точно соблюдать состав катодного материала.
2. Отсутствие этапа пропитки обеспечивают точную дозировку лития.
3. Меньшее количество операций помола – смешения уменьшает энергозатраты.

Одноступенчатую методику можно рассматривать как потенциальную основу для разработки технологического процесса синтеза NMC через реакции горения.

3.6. Синтез и характеристики NMC-111 с боратным покрытием

Одна из нерешенных до конца проблем при производстве катодных материалов ЛИА – это химическое взаимодействие с электролитом, приводящее к разрушению катода и снижению содержания катионов лития в нем в процессе эксплуатации ЛИА. В основном исследуют три направления предотвращения делитирования катодной массы при циклировании:

- 1) нанесение защитного инертного к электролиту слоя оксидов;
- 2) поиск менее химически агрессивных электролитов;
- 3) снижение удельной поверхности и повышение насыпной массы частиц катодных материалов.

Наиболее широко ведутся исследования по созданию защитных покрытий [11, 142-144], в качестве которых чаще всего используют оксиды алюминия, циркония, титана, бора и практически всех остальных элементов периодической таблицы. Недостатком метода является уменьшение активной массы катодного материала, снижение электропроводности и др., в итоге приводящие к уменьшению емкости на 1 г массы ЛИА.

Li_3BO_3 (LBO) - перспективный материал для создания эффективного защитного покрытия катодного материала NMC-111 для ЛИА по следующим причинам. Он - один из немногих материалов покрытия, не снижающий относительную массу d-катионов, поскольку относительное содержание лития в нем в 3.7 раза выше, чем в NMC-111. Низкая температура плавления LBO, 662°C по [145] или 715°C по [146], обеспечит растекание расплава микроэвтектики по поверхности агрегатов частиц.

Для проверки этих положений основа, материал $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, была синтезирована двухступенчатым методом горения с глицином и лимонной кислотой. Получение бората лития вели твердофазным способом из карбоната лития и борного ангидрида в соотношении, отвечающем уравнению 3.19 [147]:



Смесь загружали в мельницу из оргстекла и проводили помол в течение 1 ч. После помола смесь отжигали в корундовых тиглях при 600°C в течение 5 ч, после чего помол повторяли в течение 1 ч и проводили второй отжиг порошка при 600°C в течение 20 ч. Борат лития, охлажденный с печью до комнатной температуры, подвергали помолу в течение 2 ч и получали тонкодисперсный порошок белого цвета с удельной поверхностью $1.67 \text{ м}^2/\text{г}$.

РФА образца Li_3BO_3 (рис. 3.42) показал его монофазность (99%) и принадлежность к моноклинной сингонии с параметрами, соответствующими CARD ASTM18-718.

Для получения композита NMC-111/ 3 масс. % LBO 1 г LBO смешивали в пьаной мельнице с 32 г NMC в течение 2 ч. Композит NMC-111/ 1 масс. % LBO был получен смешением 10 г NMC-111/ 3 масс. % LBO с 20 г NMC в течение 2 ч. Учитывая, что температура плавления эвтектики в системе $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2 - \text{Li}_3\text{BO}_3$ будет несколько ниже температуры плавления более легкоплавкого из двух соединений, Li_3BO_3 , $715 \pm 15^\circ\text{C}$, для лучшего покрытия порошка, температура для создания расплава выбрана равной 750°C . Первую термообработку образцов для покрытия катодного порошка проводили в течение 5 ч при 750°C , т.е. температура отжига, превышающей температуру плавления Li_3BO_3 . После отжига образцы подвергали помолу, а затем термообработку при 750°C в течение 5 ч повторяли. Повторный отжиг при 750°C нужен для лучшего растекания микроэвтектики, обогащенной боратом лития, и повышения качества покрытия.

Дифрактограммы композитов NMC-111/ 1%LBO и NMC-111/ 3%LBO, полученных при 750°C , приведены на рис. 3.42 (в, г), а их характеристики суммированы в таблице 3.6. Как следует из полученных данных, добавление 1 масс. % LBO не фиксируется на дифрактограмме продукта и практически не сказывается на структурных параметрах NMC-111; увеличение массы боратного покрытия до 3 масс. % сопровождается незначительным изменением постоянной c кристаллической решетки твердого раствора.

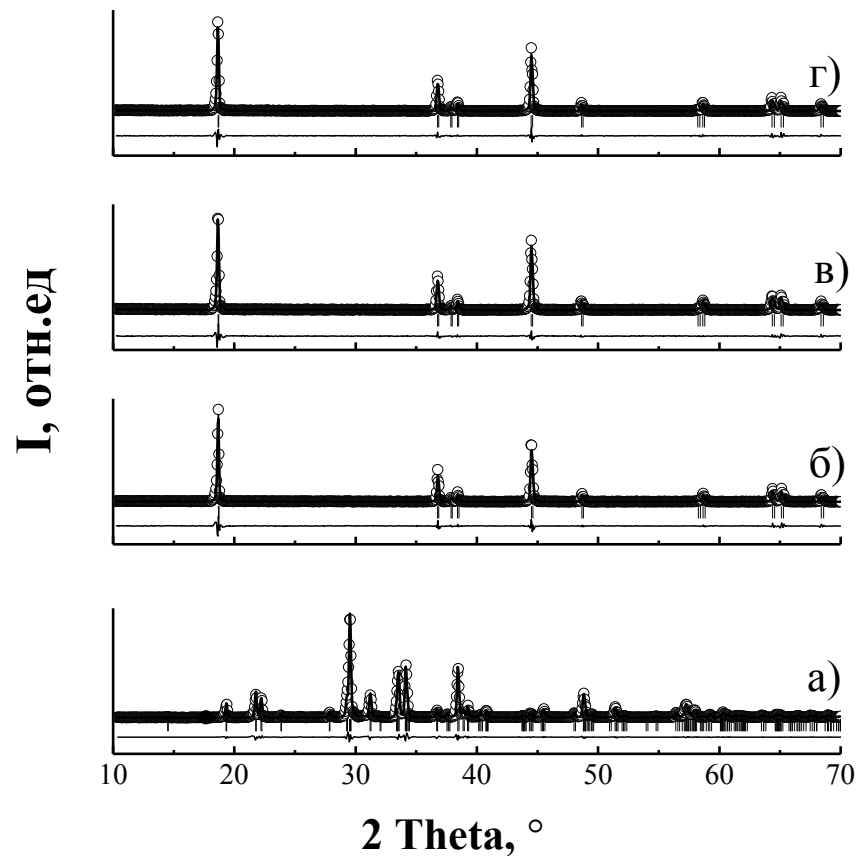


Рисунок 3.42- Рентгенограммы образцов Li_3BO_3 (а), NMC (б), NMC-111/LBO (1%) (в) и NMC-111/LBO (3%) (г), обработанные по методу Ритвельда. Точки – полученные экспериментальные значения интенсивности, черная линия – рассчитанная модель кристаллической структуры, внизу разностная кривая между экспериментом и моделью

Характеристики исходного материала и покрытых боратом лития приведены в табл. 3.6.

Таблица 3.6 - Характеристики исследованных образцов NMC-111 до и после покрытия

% LBO	Параметры решетки				Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Пикнометрическая плотность, $\text{г}/\text{см}^3$
	a, Å	c, Å	R_1	R_2		
NMC-111	2.858 ± 0.001	14.233 ± 0.001	0.49	1.4	2.69 ± 0.12	4.650 ± 0.004
1%	2.858 ± 0.001	14.234 ± 0.001	0.47	1.3	2.87 ± 0.24	4.620 ± 0.007
3%	2.857 ± 0.001	14.224 ± 0.001	0.46	1.6	1.58 ± 0.04	4.473 ± 0.003
0 [148]	2.856	14.229	–	2.0	–	–

Синтезированный в реакциях горения NMC-основа представлял собой тонкодисперсный порошок, состоящий из субмикронных частиц, собранных в агрегаты

(рис. 3.43 а). Нанесение защитного покрытия и дополнительный помол приводят к повышению дискретности частиц в образце NMC-111/ LBO (1%) (рис. 3.43 б), в результате чего его удельная поверхность несколько возрастает (таблица 3.6). Образец NMC-111/ LBO (3%) содержит более крупные агрегаты частиц (рис. 3.43 в); можно предположить, что из-за большего количества расплава-связки они меньше разрушаются в одинаковых условиях помола после отжига. В итоге удельная поверхность композита NMC-111/ 3%LBO значительно меньше, чем у двух других образцов (таблица 3.6). Величины пикнометрической плотности, приведенные в таблице 3.6, отражают увеличение содержания более легкого LBO в составе композитного материала. При этом снова при добавлении 1% LBO пикнометрическая плотность уменьшается лишь незначительно, тогда как 3% LBO оказывают на нее намного более сильный эффект (таблица 3.6).

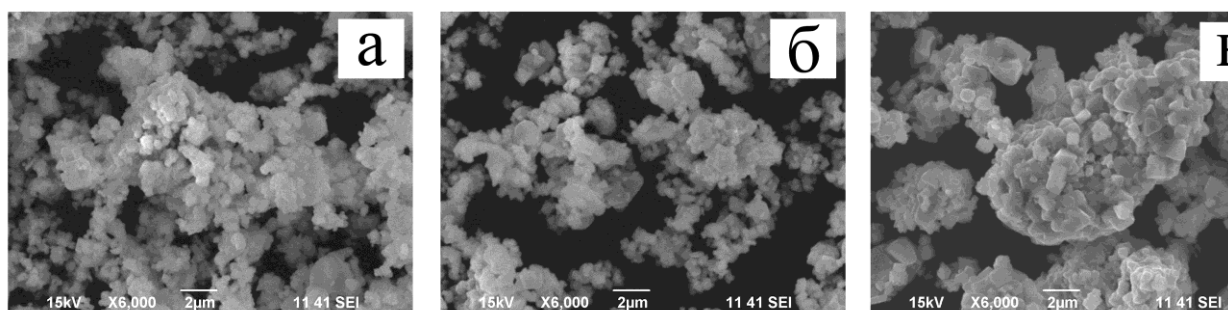


Рисунок 3.43 - Электронные микрофотографии порошков NMC (а) и композитов NMC-111/ 1%LBO (б) и NMC-111/ 3%LBO (в)

Зная плотность LBO (2.15 г/см^3) и удельную поверхность порошка NMC-111 ($\approx 4.6 \text{ м}^2/\text{г}$), можно рассчитать ожидаемую толщину защитного покрытия. Для композита NMC-111/ 1%LBO она составляет 1.7 нм, а для NMC-111/ 3%LBO – 5.2 нм.

Результаты исследования поверхностных защитных слоев методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в темном поле приведены на рис. 3.44.

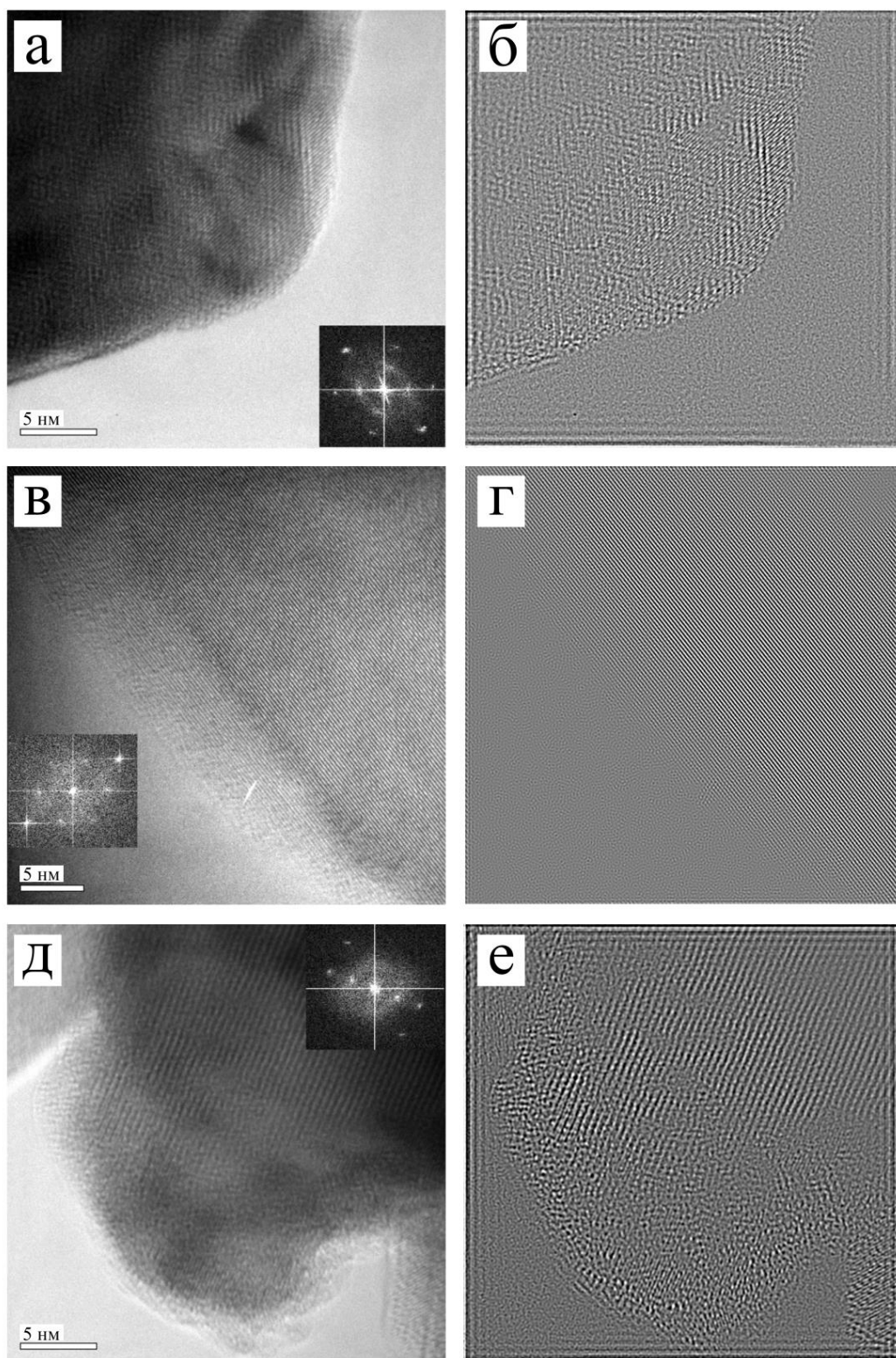


Рисунок 3.44 - Электронные микрофотографии порошков: а) NMC-111 (врезка – БФП), б) изображение NMC-111, отфильтрованное от шумов, в) NMC-111/ LBO (1%) (врезка – БФП), г) изображение NMC-111/ LBO (1%), отфильтрованное от шумов, д) NMC-111/ LBO (3%) (врезка – БФП), е) изображение NMC-111/ LBO (3%), отфильтрованное от шумов

На изображении с атомным разрешением непокрытой боратом лития частицы NMC (рис. 3.44а) видны явные признаки ее кристаллической природы. Быстрое Фурье-преобразование (БФП) (врезка на рис. 3.44а) подтверждает кристаллическую природу частицы. Детали картины размыты из-за «шумов», вызванных фоновым сигналом аморфной углеродной пленки (подложки, на которой лежит исследуемая частица), и инструментальных шумов. После наложения маски, фильтрации шумов всей картины и обратного преобразования Фурье на полученном изображении видна атомная структура частицы (рис. 3.44б).

Аналогичным образом были обработаны и проанализированы ПЭМ-изображения для частиц с нанесенным покрытием из LBO в количестве 1% и 3 % (масс.) (рис. 3.44 (в-е)). Как видно из рисунков, более тонкое покрытие получено для композита NMC-111/LBO (1%) – его толщину можно оценить в 8-10 нм. Это примерно в пять раз выше расчетной величины, приведенной выше. Для композита NMC-111/LBO (3%) также нет согласия между экспериментально оцененной и расчетной величинами: толщина покрытия на рис. 3.44 (д, е) явно больше 10 нм, тогда как расчетная величина составляет ≈ 5 нм (см. выше). При этом слой LBO в композите NMC-111/3%LBO очень неравномерен по толщине (рис. 3.44 (д, е)).

Суммируя полученные результаты, можно предположить островковый характер распределения слоя LBO по поверхности частиц NMC-111. При этом в обоих образцах композитов поверхностный слой LBO, как и ожидалось, имеет аморфную структуру (результат инконгруэнтного плавления соединения Li_3BO_3 с образованием, вероятно, литий-боратного стекла $3\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$) [149].

Результаты электрохимических испытаний NMC-111/LBO приведены в гл.4.

ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

В данной главе представлены результаты электрохимических испытаний образцов и опытных партий NMC-111, полученных в различных вариантах метода реакций горения. Испытания проведены как в составе полужеек типа «pouch», в рамках совместных исследований ИХТТ УрО РАН и Института проблем химической физики РАН, Черноголовка, так и в сборках ЛИА по стандартным методикам ПАО Сатурн на оборудовании ПАО его сотрудниками в рамках совместных хоздоговоров.

4.1. Электрохимические характеристики образцов NMC-111

(двухстадийный процесс)

4.1.1. Результаты испытаний NMC-111 (методика 1)

На ресурсные испытания в ПАО Сатурн было поставлено две группы образцов общей массой 200 г каждый, полученных с ПВС (NMC-П) или глицином (NMC-Г) (см. 3.2 с. 63). Продолжительность стендовых испытаний 300 циклов при скорости 0.1C (условия испытаний представлены в гл.2)

Начальную удельную емкость определяли в трех циклах: заряд током 5 мА до 4.2 В и разряд током 5 мА до 3.0 В (рис. 4.1.а). Как видно из полученных данных, значения удельной емкости образцов NMC-П и NMC-Г существенно не отличаются и находятся в диапазоне 139-148 мА·ч/г. Однако в процессе циклирования на протяжении первых 50 циклов образцы NMC-Г показали более высокую стабильность, нежели NMC-П (рис. 4.1. и 4.2.).

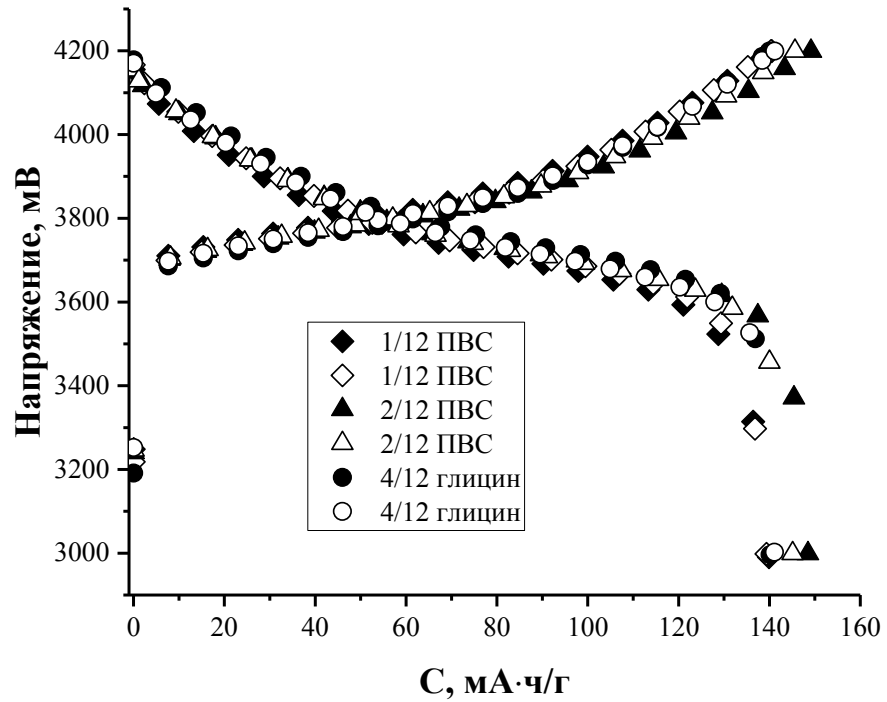


Рисунок 4.1 – Заряд - разряд на цикле тренировки $I_z=I_r=0.1C$ ($U_z=4.2$ В, $U_p=3$ В)

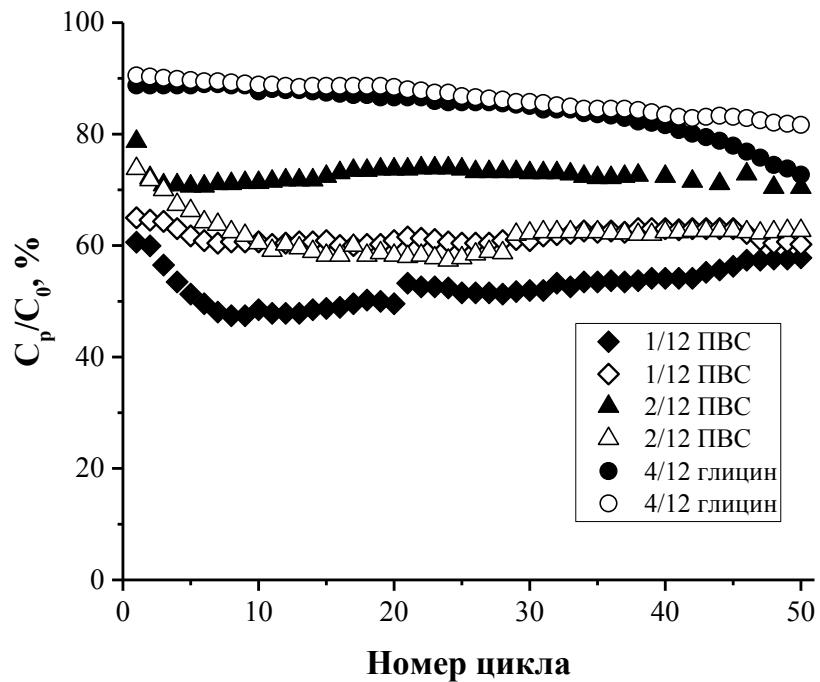


Рисунок 4.2 - Циклирование током $I_z=I_r=0.5 C$ в интервале напряжений (4.2-2.7) В $t=(22-24)^\circ C$

Поляризационные характеристики оценивали при заряде до напряжения 4.2 В и разряде до 3.0 В одинаковыми токами заряда и разряда. Испытания проводили при трех

значениях тока: 0.1С, 0.2 С и 0.5 С (табл. 4.1, 4.2.). Видно, что относительная разрядная емкость с ростом тока разряда повышается в ряду образцов от ПВС к глицину (рис. 4.1, 4.2).

Таблица 4.1 – Среднее разрядное напряжение NMC-П и NMC-Г при различных токах, В

Ток	Номер электрохимической группы						
	NMC-П					NMC-Г	
	43.1	43.2	44.1	44.2	46.1	46.2	46.3
0.1С	3.74	3.75	3.74	3.74	3.77	3.75	3.77
0.2С	3.69	3.71	3.70	3.71	3.76	3.73	
0.5С	3.57	3.62	3.59	3.61			

Таблица 4.2 – Относительная разрядная емкость NMC-П и NMC-Г для различных токов, %

Ток	Номер электрохимической группы						
	NMC-П					NMC-Г	
	43.1	43.2	44.1	44.2	46.1	46.2	46.3
0.1С	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
0.2С	91.0	90.0	93.5	94.0	97.0	95.0	-
0.5С	69.0	78.0	78.0	81.0	-	-	-

Как видно из приведенных результатов, средние разрядные напряжения, полученных с ПВС несколько ниже, чем характеристики, полученные при испытаниях NMC-Г. Относительная разрядная емкость с ростом тока разряда повышается в ряду образцов 43-44-46.

Более длительные испытания образцов NMC-111, в составе полуячеек (рис. 4.3), показали, что:

- деградация образцов, при токе циклирования 0.2С, возрастает при катодах, синтезированных с ПВС быстрее, чем для катодов, полученных с глицином (рис. 4.3). Для токового режима 0.5С у образцов NMC-111 (ПВС) на первых 10 циклах емкость падает до 50-60% от первоначального значения, тогда как для NMC-111 (глицин) она снижается до 80-90% к 40-50 циклу.

- в целом деградация удельной емкости катодного материала после 300 циклов отсутствует лишь у образца, полученного с глицином.

На основании этих данных для последующих исследований в качестве основного топлива (восстановителя) при синтезе NMC-111 в реакциях горения был выбран глицин.

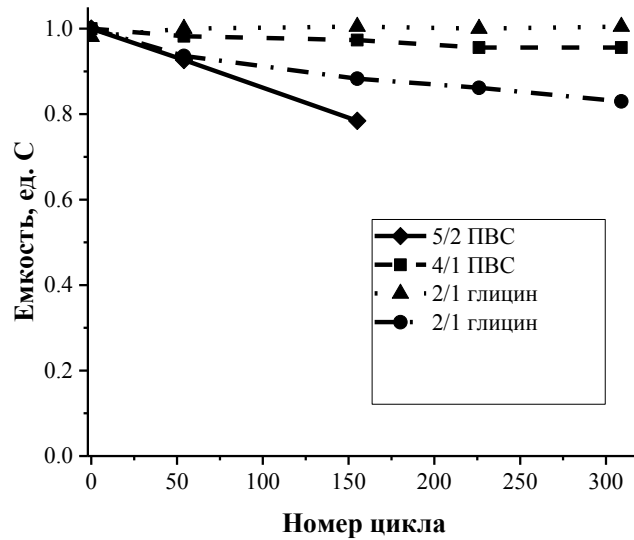
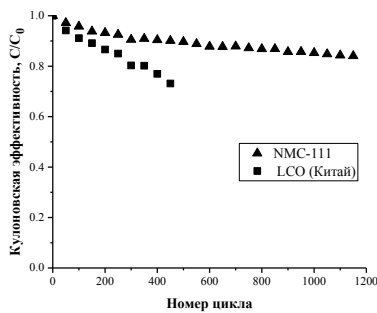
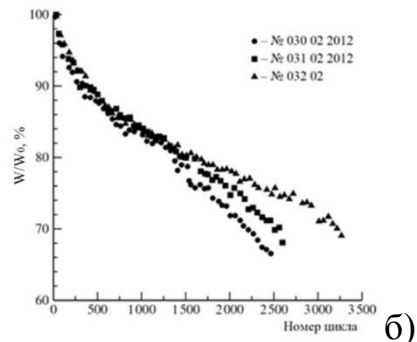


Рисунок 4.3 – Изменение емкости катодов NMC-111 на контрольных циклах в процессе циклирования

Длительные циклические испытания нескольких батарей ЛИГП-50, положительные катоды которых были изготовлены из оп. партии NMC-Г, полученной в реакции горения с глицином ($\varphi=0.5$) по двухступенчатой схеме показали высокую сохранность разрядной емкости (рис. 4.4).



а)



б)

Рисунок 4.4 - Результаты стендовых циклических испытаний катодов NMC-111: а) Изменение кулоновской эффективности на контрольных циклах в процессе циклирования в сравнении с ЛИА, содержащим положительный катод из материала LCO (КНР); ресурсные испытания батареи ЛИГП-50 в течение трех лет: б) энергии в процессе циклирования относительно начальных значений аккумуляторов ЛИГП-50

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

4.1.2. Результаты испытаний NMC-111 (методика 3)

Два образца (II, III) полученного материала в реакции горения со смесью топлив – глицин и лимонная кислота (гл.3.4. стр.76) проходили исследования электрохимического поведения в ОАО «Сатурн» на зарядно-разрядных стендах для тестирования литий-ионных аккумуляторов.

Теоретически деинтеркаляция/ интеркаляция лития из/в структуру NMC-111 в ходе циклов заряда и разряда является полностью обратимым процессом; в реальности же емкость, израсходованная в ходе первого цикла заряда, всегда несколько превышает значение разрядной емкости из-за протекания побочных электрохимических реакций. Разница между емкостью первого катодного полуцикла (деинтеркаляция лития из структуры NMC-111) и анодного полуцикла (растворение лития) составляет необратимую емкость ячейки. Полученный токовый КПД первого цикла равен 87-89%, что хорошо соответствует требованиям к данному типу материала.

Электрохимические характеристики тестовых ячеек для образцов II и III суммированы в таблице 4.3, зарядно-разрядные кривые приведены на рис. 4.5. Из полученных данных следует, что образцы II и III обладают близкими значениями удельной емкости, достигающими 141-149 мАч/г при нормированном токе разряда 0.1С, и 131-137 мАч/г – при нормированном токе разряда 0.5С. Оба материала демонстрируют хорошую циклируемость.

Таблица 4.3 - Электрохимические характеристики ячеек $\text{Li}|\text{Li}^+|\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

Характеристика	Образец II	Образец III
Потери емкости в 1-м цикле (необратимая емкость), %	11.43	12.64
Удельная разрядная емкость 5-го цикла при нормированном токе разряда 0.1С, мА ч/г	148.73	146.31
Удельная разрядная емкость 1-го цикла при нормированном токе разряда 0.5С, мА ч/г	136.10	131.33
Среднее разрядное напряжение на 1-м цикле при нормированном токе разряда 0.5С, В	3.652	3.667
Падение удельной емкости по результатам 11-15 циклов при нормированном токе разряда 0.5С, %/цикл	0.42	0.33
Падение удельной энергии по результатам 11-15 циклов при нормированном токе разряда 0.5С, %/цикл	0.59	0.42

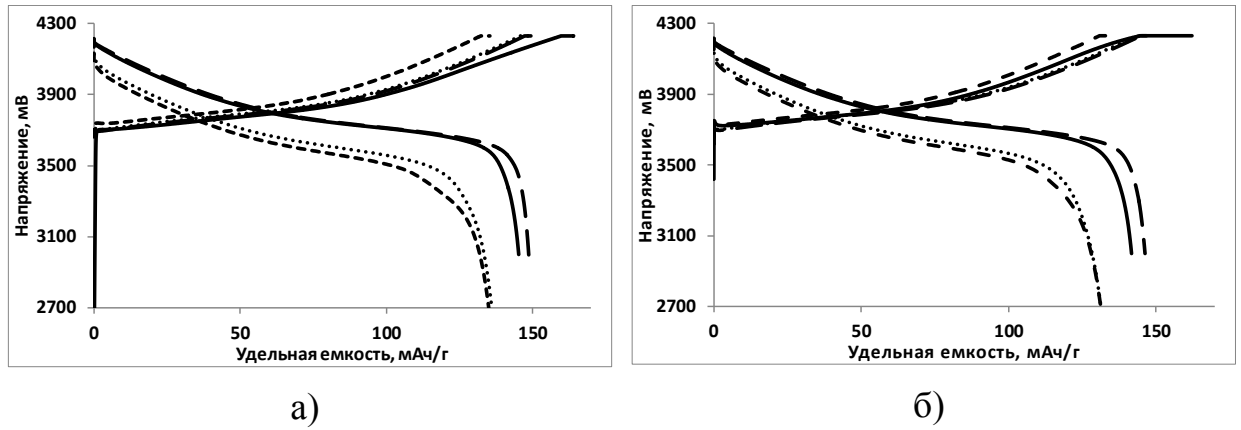


Рисунок 4.5- Зарядно-разрядные кривые катодных материалов а) об. II и б) об. III:

— — — — — 1-й цикл, - 5-й цикл, - - - - - 6-й цикл, - 15-й цикл

4.2. Электрохимические характеристики образцов NMC-111 (однотадийный процесс)

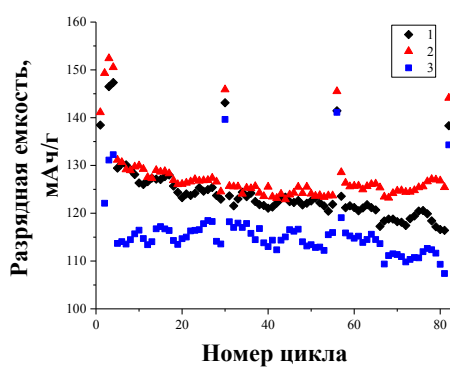
Исследования проведены на 3 образцах, полученных по методике однотадийного процесса (см. гл.3.5 стр. 79). Результаты их гальваностатического циклирования представлены в табл. 4.4. Наибольшую разрядную емкость на 3-м цикле формирования продемонстрировал образец 2 – 150.5 мА·ч/г. Наименьшая разрядная емкость на 3-м цикле формирования получена для образца 3 – 131.1 мА·ч/г, также для этого образца характерен существенный прирост разрядной емкости от 1-го до 3-го цикла формирования, который составляет 29.0 мА·ч/г (для образцов 1 и 2 – 8.1 и 9.4 мА·ч/г). Кулоновская эффективность первого цикла формирования для всех трех образцов лежит в диапазоне 88.8-90.2 %, что характерно для этого типа материала и связано с двумя определяющими процессами: изменением структурных параметров активного материала и образованием SEI на поверхности электрода. В дальнейшем при циклировании кулоновская эффективность (рис. 4.6) составляет 96.0-99.8%. Снижение кулоновской эффективности ниже 90.0% на циклах, следующих за контрольными, связано с изменением зарядного и разрядного токов: на контрольных циклах $I_{\text{раз}} = I_{\text{зар}} = C/10$, при ускоренном циклировании $I_{\text{зар}} = C/5$, $I_{\text{раз}} = C/2$.

Таблица 4.4 – Характеристики циклов формирования катодных образцов
(однотадийный процесс)

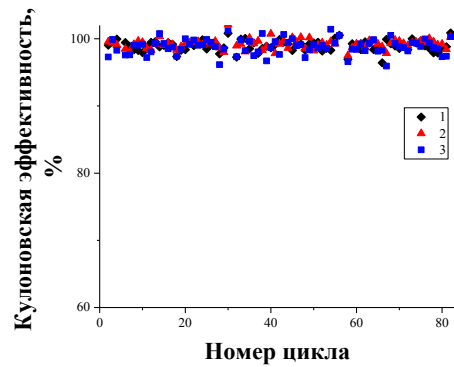
Катод	№ цикла	разрядная емкость, мАч/г	Кулоновская эффективность, %
1	1	138.4	90.2
	2	147.2	99.0
	3	146.5	99.4

2	1	141.1	89.2
	2	149.3	99.6
	3	150.5	99.4
3	1	102.1	88.8
	2	122.1	97.3
	3	131.1	99.9

Наибольшую устойчивость продемонстрировал образец 2 (рис. 4.6), остаточная емкость на 82 цикле относительно 4 цикла составила 95.7%, тогда как у образца 1 она равна 93.9%. Для образца 3 наблюдается рост разрядной емкости на контрольных циклах вплоть до 56 цикла, а затем значительное снижение на 82 цикле до 95.2%. Явление связано с более длительным формированием устойчивой структуры для образца 3 в сравнении с другими образцами.



а)



б)

Рисунок 4.6 - а) Результаты гальваностатического циклирования образцов 1, 2 и 3 для контрольных циклов (4, 30, 56, 82 циклов) при $I_{зар} = I_{раз} = C/10$ (C – разрядная емкость 3-го цикла), для ускоренного циклирования (5-29, 31-55, 57-81 циклы) при $I_{зар} = C/5$, $I_{раз} = C/2$ и напряжении конца заряда $U_{EOC} = 4.23$ В; б) зависимость кулоновской эффективности от номера цикла

На рисунках 4.7-4.9 представлено изменение зарядно-разрядных кривых в зависимости от номера цикла: (а) – зарядно-разрядные кривые для циклов $I_{зар} = I_{раз} \approx C/10$, (б) – зарядно-разрядные кривые для ускоренного циклирования $I_{зар} = C/5$, $I_{раз} = C/2$. Для каждого из образцов при ускоренном циклировании, вне зависимости от демонстрируемой разрядной емкости, наблюдается постепенное снижение среднеразрядного напряжения.

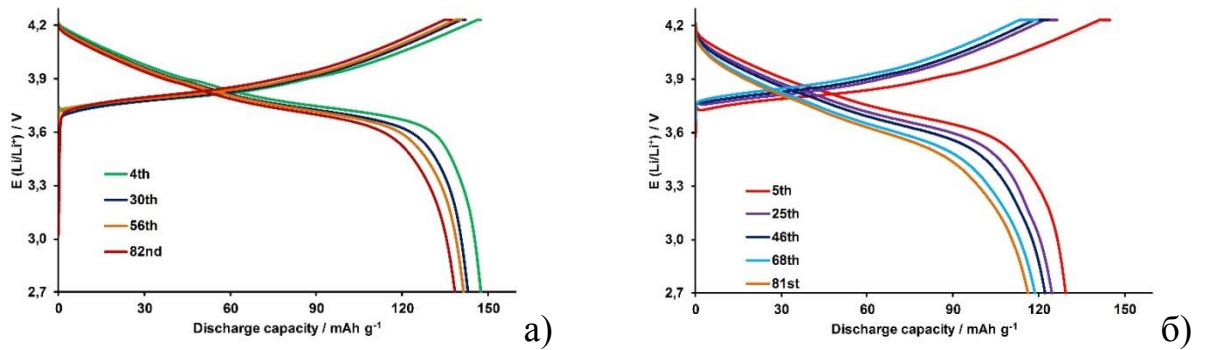


Рисунок 4.7- Зарядно-разрядные кривые образца 1: а) при $I_{\text{зар}}=I_{\text{раз}}=C/10$, б) при ускоренном циклировании при $I_{\text{зар}}=C/5$, $I_{\text{раз}}=C/2$ и напряжении конца заряда $U_{\text{ЕОС}}=4.23$ В

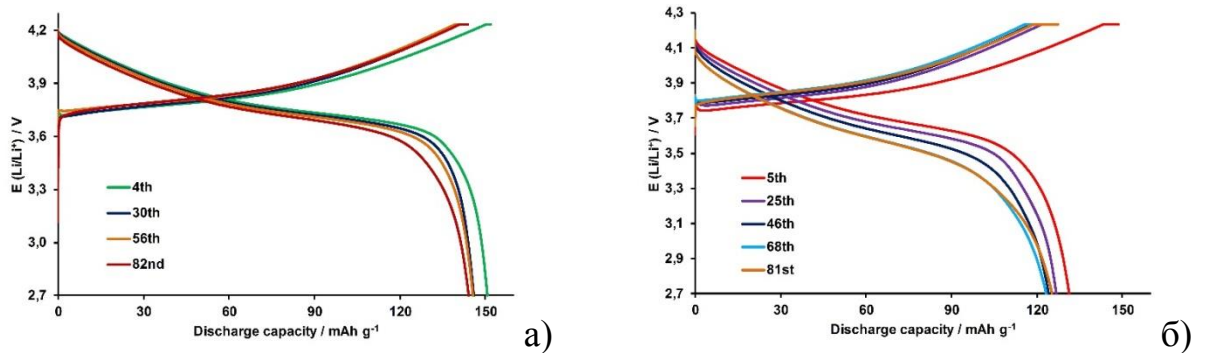


Рисунок 4.8 - Зарядно-разрядные кривые образца 2: а) при $I_{\text{зар}}=I_{\text{раз}}=C/10$, б) при ускоренном циклировании при $I_{\text{зар}}=C/5$, $I_{\text{раз}}=C/2$ и напряжении конца заряда $U_{\text{ЕОС}}=4.23$ В

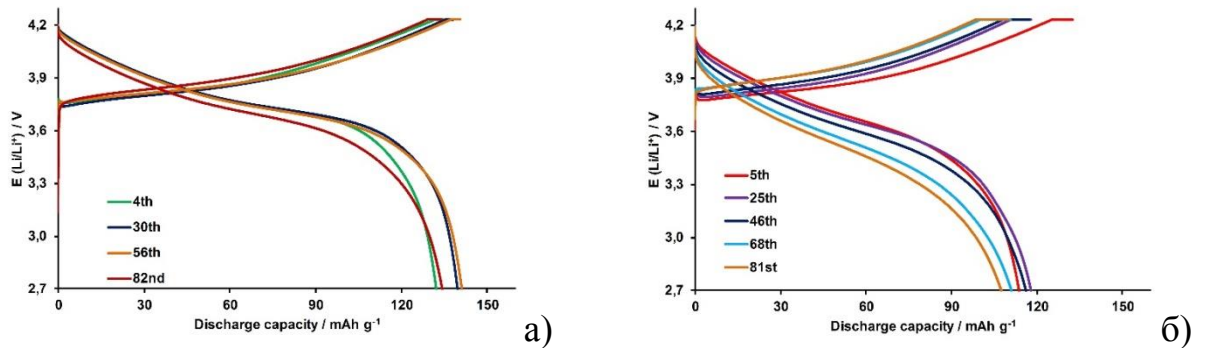


Рисунок 4.9 - Зарядно-разрядные кривые образца 3: а) при $I_{\text{зар}}=I_{\text{раз}}=C/10$, б) при ускоренном циклировании при $I_{\text{зар}}=C/5$, $I_{\text{раз}}=C/2$ и напряжении конца заряда $U_{\text{ЕОС}}=4.23$ В

Полученные результаты электрохимических испытаний определяются структурными свойствами образцов материала, которые в свою очередь тесно связаны с условиями получения образцов. Максимальная начальная разрядная емкость и лучшая устойчивость к ускоренному циклированию образца 2 в первую очередь связана с более упорядоченной кристаллической структурой и низким межслоевым смещением катионов, $R_2=1.52$. Образец 3 был получен при более низкой температуре. Рост емкости на начальном этапе циклирования для данного образца, видимо, связан с перестройкой структуры, а дальнейшее довольно быстрое снижение разрядной емкости - с меньшей упорядоченностью

кристаллической решетки и увеличением относительной доли мелких агрегатов частиц (рис. 4.10).

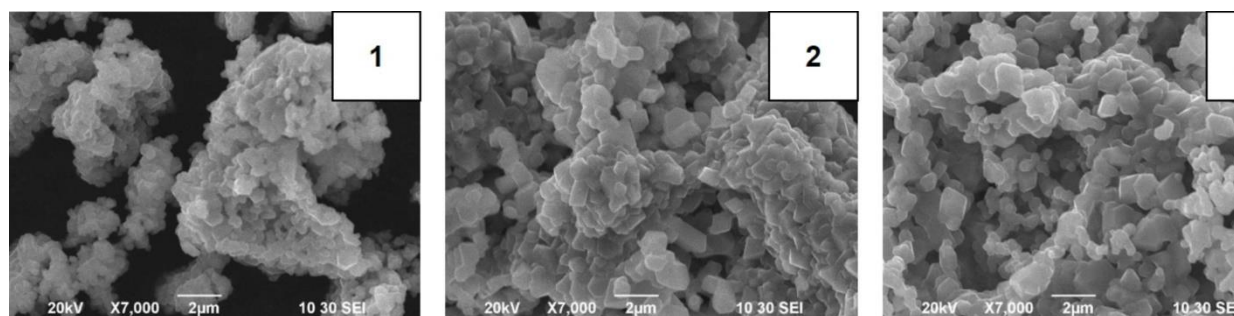


Рисунок 4.10– СЭМ образцов 1, 2 и 3 при увеличении 7000

Из полученных данных следует, что более оптимальной для данной методики является температура отжига 950°C. Увеличение температуры отжига, кроме структурного упорядочения, приводит к формированию более плотных агрегатов субмикронных частиц, уменьшению и снижению доли мелких частиц в массе катодного материала. Косвенным подтверждением этому служат увеличение насыпной массы образцов 2 и 1, относительно образца 3, и их меньшая удельная поверхность (табл. 4.5).

Таблица 4.5 - Характеристики полученных катодных материалов.

№ образца	$S_{уд}$, м ² /г	Насыпная масса, г/см ³	Уд. разр. емкость С/10 начальная (4-й цикл), мАч/г	Уд. разр. емкость С/10 конечная (82-й цикл), мАч/г	$S_{конечная}/S_{начальная}$, %
1	2.00	1.35	147.4	138.3	93.9
2	1.33	1.40	150.5	144.1	95.7
3	2.73	0.89	132.3	134.3	101.6

4.3. Электрохимические характеристики образцов NMC-111 с боратным покрытием (методика б)

Измерения проводили в диапазоне напряжений 2.5–4.2 В (отн. Li^0/Li^+) при скорости развертки 0.1 мВ/с. Для всех трех исследуемых образцов на кривых ЦВА зарегистрирован один окислительно-восстановительный процесс. Для образца без покрытия зарегистрированы пики при потенциалах ~3.56 В в катодной и ~4.05 В в анодной областях (рис. 4.11). Для образца NMC-111/LBO (3%) эти значения практически не изменяются, а для NMC-111/LBO (1%) незначительно сдвигается пик в катодной области. Зарегистрированные пики отвечают процессам перехода Ni^{2+}/Ni^{4+} . Отсутствие каких-либо

дополнительных пиков на вольтамперограммах свидетельствует о том, что слои LBO не принимают участия в окислительно-восстановительной реакции в диапазоне потенциалов 2.5–4.5 В (отн. Li^0/Li^+).

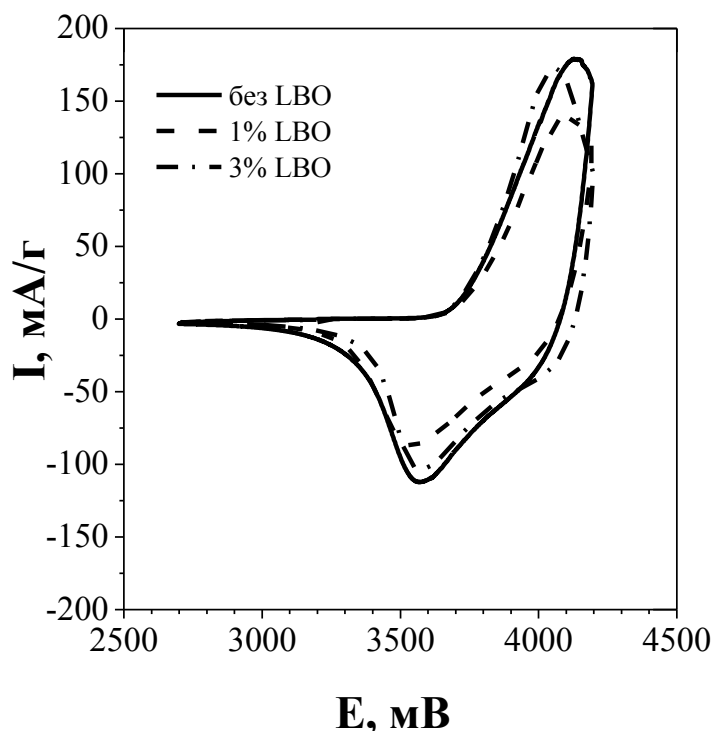


Рисунок 4.11 - Циклические вольтамперограммы образцов NMC-111, NMC-111/LBO (1%) и NMC-111/LBO (3%) (скорость развертки 1 мВ/с)

Зарядно-разрядные кривые первого цикла для NMC-111 без покрытия и композитов с 1 и 3% LBO приведены на рисунке 4.12. Начальная зарядная емкость для образца без покрытия составляет 150.7 мА·ч/г при разрядной емкости 155.6 мА·ч/г. Для образца с 1% LBO зарядная емкость первого цикла существенно выше и составляет 177.6 мА·ч/г, а разрядная емкость равна 163.9 мА·ч/г. В случае 3% LBO зарядная и разрядная емкость составляют 145.2 и 134.2 мА·ч/г, соответственно. Можно предположить, что снижение емкости у композита NMC-111/3%LBO может быть обусловлено карбонизацией его поверхности. Кулоновская эффективность обоих образцов с защитным покрытием в первом цикле составляет 92.3%. Следует отметить, что для них наблюдается некоторое снижение напряжения разряда по сравнению с индивидуальным NMC-111.

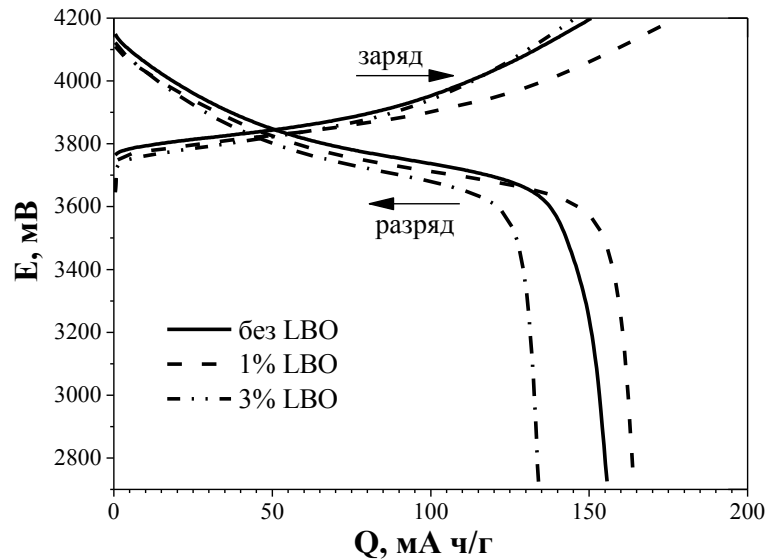


Рисунок 4.12 - Зарядно-разрядные кривые первого цикла для электрохимических ячеек $\text{Li} \mid \text{Li}^+ \mid \text{NMC-111}$ (нормированный ток заряда и разряда 0.1C)

Как известно, кристаллический борат лития Li_3BO_3 обладает литий-ионной проводимостью, как и литий-боратные стекла. Поэтому слой LBO на поверхности гранул NMC-111 облегчает интеркаляцию и деинтеркаляцию лития, что сводит к минимуму поляризацию электрода в ходе заряда-разряда. Это должно положительно сказываться на скорости переноса заряда и на обратимой емкости композитов NMC-111/LBO. Кроме того, слой LBO способен защитить поверхность частиц от непосредственного контакта с жидким электролитом и нежелательных побочных реакций, продлевая срок службы электрода.

Способность выдерживать заряд и разряд при повышенных значениях нормированного тока является важной характеристикой активного материала, особенно при использовании в силовых ЛИА. Далее исследовали влияние величины нормированного тока заряда-разряда на удельную разрядную емкость для материалов на основе NMC-111 с защитным покрытием и без него. Циклирование проводили в диапазоне потенциалов 2.5–4.2 В (отн. Li^0/Li^+) при значениях нормированного тока заряда и разряда 0.1C, 0.2C и 0.5C с возвратом к скорости 0.1C (рис. 4.13), после чего ячейки подвергали длительному циклированию в режиме 0.5C (рис. 4.14).

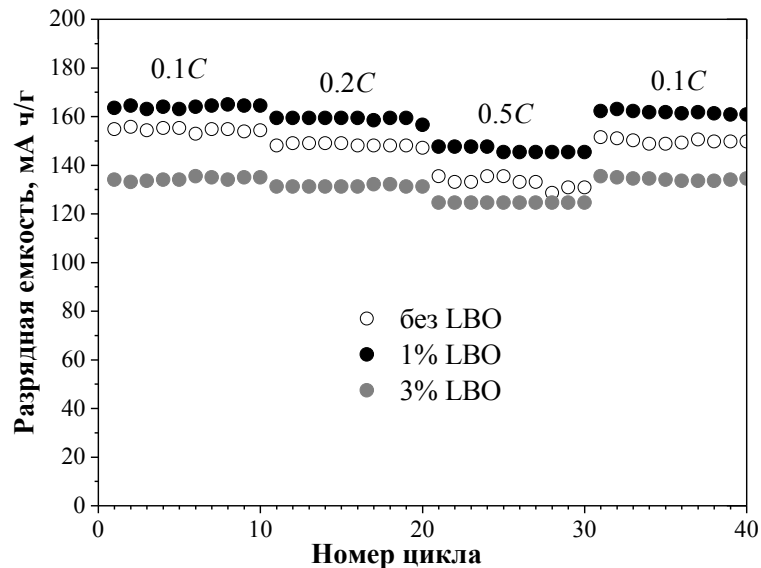


Рисунок 4.13 - Зависимость разрядной емкости от номера цикла при различных значениях нормированного тока разряда для электрохимических ячеек $\text{Li} | \text{Li}^+ | \text{NMC-111}$

Как видно из рис. 4.13, разрядная емкость электрода на основе композита NMC-111/LBO (1%) на протяжении всех 40 циклов превышает значения, полученные для других образцов. В табл. 4.6 представлены значения разрядной емкости и кулоновской эффективности (КЭ) на 10, 20, 30 и 40 циклах при плотностях нормированного тока разряда 0.1C, 0.2C, 0.5C и снова 0.1C, соответственно. Как видно из представленных данных, образцы NMC без покрытия и с 3% LBO обладают очень хорошей обратимостью процессов внедрения-экстракции лития (кулоновская эффективность составляет более 99% вплоть до 40-го цикла заряда-разряда). Композит NMC-111/LBO с 1% бората лития несколько уступает по кулоновской эффективности (>98%), зато демонстрирует самые высокие значения разрядной емкости (≈ 160 мА·ч/г после 40-го цикла). К 40-му циклу разрядная емкость электрода на основе индивидуального NMC-111 снижается на 3%, тогда как для электродов на основе композитов NMC-111/LBO снижение емкости менее заметно: 2.2% для 1% LBO и всего 0.3% для 3% LBO. Для всех образцов снижение разрядной емкости при увеличении нормированного тока разряда сопровождается, тем не менее, ростом кулоновской эффективности.

Из данных, приведенных в табл. 4.6, видно, что нанесение 1% (масс.) LBO на поверхность частиц NMC-111 позволяет добиться наиболее высоких значений удельной емкости во всех изученных режимах циклирования и стабилизирует NMC-111 при повышенных значениях нормированного тока. Это наблюдение подтверждается дальнейшим длительным циклированием тех же ячеек в режиме 0.5C (рис. 4.14, циклы от 40-го до 140-го (использована сквозная нумерация циклов)).

Таблица 4.6 - Разрядная емкость и кулоновская эффективность NMC-111 и композитов NMC-111/LBO при разных значениях нормированного тока разряда

Название образца	0.1 C (10 цикл)		0.2 C (20 цикл)		0.5 C (30 цикл)		0.1 C (40 цикл)	
	Q _{разр.} , мАч/г	КЭ, %	Q _{разр.} , мАч/г	КЭ, %	Q _{разр.} , мАч/г	КЭ, %	Q _{разр.} , мАч/г	КЭ, %
NMC-111	154.3	99.1	147.1	99.5	130.9	100.0	149.7	99.1
NMC-111/LBO (1%)	164.5	98.9	156.6	98.0	145.3	99.4	160.8	98.9
NMC-111/LBO (3%)	135.0	99.3	131.2	99.3	124.6	100.0	134.5	100.0

На завершающем 140-м цикле разрядная емкость электрода на основе композита NMC-111/LBO (1%) составляет 129 мА·ч/г, а для двух других образцов не превышает 110 мА·ч/г. При этом кулоновская эффективность во всех случаях близка к 100% (рис 4.14).

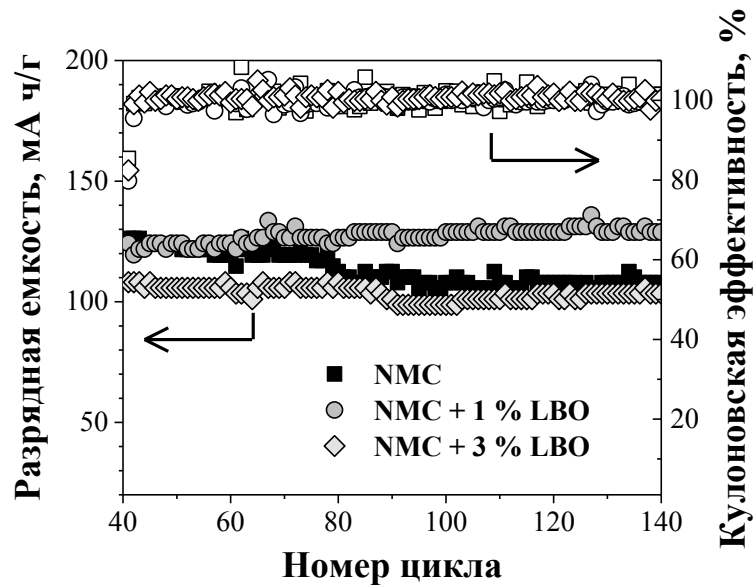


Рисунок 4.14 - Зависимость разрядной емкости и кулоновской эффективности от номера цикла (сквозная нумерация) для электрохимических ячеек $\text{Li} | \text{Li}^+ | \text{NMC-111}$ (нормированная плотность тока разряда 0.5C)

Для более наглядной иллюстрации влияния режима циклирования на рис. 4.15 приведены кривые заряда и разряда для ячеек с NMC-111 (а), NMC-111/LBO (1%) (б) и NMC-111/LBO (3%) (в) для 10-го, 20-го, 30-го и 40-го циклов в режимах 0.1C, 0.2C, 0.5C и 0.1C, соответственно. Снижение среднего разрядного напряжения с ростом нормированной плотности тока разряда для всех образцов составляет 0.15-0.30 В. Как видно из рис. 4.15 (в), композит NMC-111/LBO (3%) продемонстрировал почти «идеальную» обратимость: его зарядные и разрядные кривые для 10-го и 40-го циклов (режим 0.1C) практически

совпадают. Чуть похуже, но также очень близко друг другу расположены соответствующие кривые для композита NMC-111/LBO (1%). Учитывая стабильное длительное циклирование обоих изученных композитов в режиме 0.5C (рис. 4.14), можно заключить, что нанесенный на поверхность NMC-111 слой аморфного бората лития действительно способен подавлять побочные химические реакции на границе раздела электрод/электролит, стабилизировать структуру активного материала и одновременно облегчать межфазный перенос ионов лития, обеспечивая улучшение электродной кинетики. С учетом всех параметров, среди изученных составов оптимальным представляется композит NMC-111/LBO (1%).

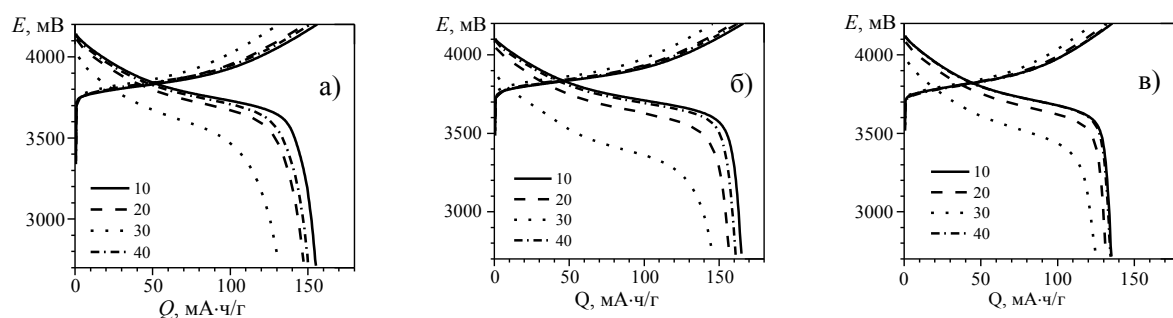


Рисунок 4.15 - Разрядные кривые, полученные при циклировании в режимах 0.1C (10-й цикл), 0.2C (20-й цикл), 0.5C (30-й цикл) и 0.1C (40-й цикл) для образцов NMC-111 без покрытия (а), с 1% LBO (б) и с 3% LBO (в) (номера циклов указаны на рисунках)

Полученный в настоящей работе материал проявляет отличную сохранность разрядной емкости и стабильность циклирования в средних режимах заряда-разряда. Расширение диапазона циклирования до более высоких значений зарядного потенциала (в данной работе ограниченного 4.2 В) является резервом для повышения удельной емкости композита NMC-111/1%LBO.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулированы научные условия получения положительного электродного материала NMC-111 для литий-ионных аккумуляторов в реакциях горения, позволяющие вести синтез всей линейки литий-никель-марганец-кобальт оксидных материалов на единой методологической платформе.

Как показали исследования и испытания укрупненных партий NMC-111 (масса до 10 кг) разработанные на примере NMC-111 методики синтеза в реакциях горения позволяют регулировать такие важные характеристики порошков положительных электродов ЛИА, как морфология и дисперсность, площадь удельной поверхности, насыпную массу, форму частиц и агломератов порошков для выбора оптимальных сочетаний физико-химических и эксплуатационных характеристик.

Полученные экспериментальные данные по всем вариантам методик синтеза в реакциях горения показывают, что все они, в отличие от других растворных методов синтеза NMC-111, не имеют стоков вторичных вод, загрязненных катионами никеля, марганца и кобальта, а также сульфатами (ацетатами, нитратами) аммония и/или натрия.

На основе разработанных принципов синтеза может быть создана технология не только производства материала NMC-111, но и технологических процессов получения других материалов для положительных электродов ЛИА типа $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiMO}_2$; $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiM}_2\text{O}_4$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, LiM_2O_4 , где $\text{M}=\text{Mn}, \text{Ni}$ и т.п.

Вся линейка подобных материалов может быть получена на простом и типовом технологическом оборудовании, используемом при производстве химических реактивов. Ожидаемые затраты электроэнергии должны быть ниже, чем по твердофазной технологии и технологии осаждения за счет экономии от использования энергии окислительно-восстановительных реакций при взаимодействии компонентов реакционных растворов.

Полученные в лаборатории химии соединений РЗЭ ИХТТ УрО РАН (с участием диссертанта) в предшествующие годы данные, свидетельствуют об универсальности основных теоретических положений метода синтеза $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ и возможном их применении к другим рецептурам и составам электродных материалов ЛИА.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Определены факторы, влияющие на получение оксидов кобальта, никеля, марганца, лития в реакциях горения с глицином и поливиниловым спиртом. Показано, что метод позволяет синтезировать оксиды d-металлов в виде высокопористых материалов с высокой удельной поверхностью, 15-29 м²/г.

2. Впервые изучены условия синтеза материала положительного электрода NMC-111 в реакциях горения с ПВС или глицином из нитратных исходных растворов d-металлов и лития. Предложен способ получения химически активного порошка тройного оксида с глицином при $\varphi=0.5$ реализуемый при температурах до 250°C, что позволяет получать NMC-111 в двухстадийном процессе.

3. Впервые установлено, использование карбоната марганца в качестве балластного компонента увеличивает время процесса, исключает потери и образование диоксида азота. Это позволяет увеличивать массу получаемого прекурсора в разовом синтезе NMC-111.

4. Доказано, что использование замены части глицина менее калорийным топливом, лимонной кислотой, снижает максимальную температуру процесса до 367±7°C и предотвращает вынос материала.

5. Результаты исследования позволили разработать новый метод одностадийного синтеза NMC-111 в реакциях горения при температуре 570-630°C, исключив потери лития, появление открытого пламени и оксидов азота.

6. Разработанные методики синтеза NMC-111 защищены патентами РФ и могут быть использованы при разработке технологических производств катодного материала NMC-111 в РФ, а теоретические выводы – для постановки на производство иных катодных материалов с d-элементами.

7. Проведенные электрохимические испытания образцов NMC-111 в составе положительных электродов макетов полных ЛИА и катодных полуэлементов показали, что удельная емкость полученных материалов не уступает аналогам и составляет 140-180 мАч/г.

Длительные испытания в составе призматических аккумуляторов ЛИГП-50 продемонстрировали их высокую стабильность: потери энергии не превышали 30% после >3000 циклов с глубиной разряда 70%.

8. Предложено использование бората лития Li₃BO₃ в качестве защитного слоя, нанесенного на поверхность NMC-111: нанесение 1 масс. % Li₃BO₃ значительно

повышает стабильность циклирования положительного электрода, разрядная емкость сохранялась практически неизменной на протяжении 140 циклов при 0.5С.

Список сокращений и условных обозначений

- DMC – диметилкарбонат
- EC – этиленкарбонат
- EDX – рентгеновский энергодисперсионный анализ
- LBO – Li_3BO_3
- LCO - LiCoO_2
- LFP - LiFePO_4
- NCA- $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z]\text{O}_2$
- NCM - $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$
- Ni-Cd–никель-кадмиевый аккумулятор
- Ni-MH - никель-металл-гидридный аккумулятор
- NMC-111 - $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$
- PVP - поливинилпирролидон
- SCS – solution combustion synthesis
- SEI -интерфейс твердого электролита
- $S_{\text{уд.}}$ – удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
- $t_{\text{гор}}$ – температура горения, °C
- БФП – Быстрое Фурье-преобразование
- КЭ-кулоновская эффективность, %
- ЛИА -Литий-ионные аккумуляторы
- ЛИГП-50 –аккумулятор в виде моноблока с плотно упакованными литий-ионными герметичными призматическими аккумуляторами
- ПАВ – поверхностно-активное вещество
- ПВДФ – поливинилиденфторид
- ПВС – поливиниловый спирт
- ППП – потери при прокаливании
- ПТФЭ - политетрафторэтилен
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- РСТа – рентгеноструктурный анализ
- РФА – рентгенофазовый анализ
- СПЭМ - сканирующая просвечивающая электронная микроскопия
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- ТФ – твердофазный
- ТФС – твердофазный синтез
- уд. пов. – удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$

уд. разр. емкость – удельная разрядная емкость

УРИ – ускоренное ресурсное испытание

ХИТ – химический источник тока

ЭДТА - этилендиаминтетрауксусная кислота

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Jyoti, J. Recent advancements in development of different cathode materials for rechargeable lithium ion batteries / J. Jyoti, B.P. Singh, S.K. Tripathi // *Journal of Energy Storage*. -2021. -Vol. 43. – P. 103112.
2. Cathode materials for rechargeable lithium batteries: Recent progress and future prospects / M. Kotal, S. Jakhar, S. Roy, H.K. Sharma // *Journal of Energy Storage*. – 2021.– P. 103534.
3. World secondary lithium-ion battery market // *Adv. Battery Technol.* - 2008. - Vol. 44, № 4. - P. 13-24.
4. Смирнов С.Е. Твердофазные литиевые источники тока / С.Е. Смирнов, И.А. Пуцылов, С.С. Смирнов. - М.: Компания Спутник+, 2010. -77 с.
5. О химических источниках тока и аккумуляторах / В.М. Горшкова, В.К. Харитоненко, К.М. Малахов [и др.] // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. - 2017. - Т. 7, № 3 (24). - С. 116 - 127.
6. Current and future lithium-ion battery manufacturing / Y. Liu, R. Zhang, J. Wang, Y. Wang // *iScience*. – 2021. – Vol. 24, № 4. P. – 102332.
7. Capacity loss in Ni–Cd pocket plate batteries. The origin of the second voltage plateau / E. Ahlberg, U. Palmqvist, N. Simic, R. Sjövall // *Journal of Power Sources*. – 2000. – Vol. 85, № 2. – P. 245 - 253.
8. Development of an optimal charging algorithm of a Ni-MH battery for stationary fuel cell/battery hybrid system application / D.S. Hyun, H.J. Hwang, D.-U. Kim [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – Vol. 38, № 21. – P. 9008 - 9015.
9. Boden, D.P. Improved oxides for production of lead/acid battery plates / D.P. Boden // *Journal of Power Sources*. – 1998. – Vol. 73, № 1. – P. 56 - 59.
10. A journey through layered cathode materials for lithium ion cells – From lithium cobalt oxide to lithium-rich transition metal oxides / M. Akhilash, P.S. Salini, Bibin John, T.D. Mercy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 869, P. 159239.
11. Шиппер, Ф. Прошлое, настоящее и будущее литий-ионных аккумуляторов: краткий обзор / Ф. Шиппер, Д. Аурбах // *Электрохимия*. -2016. - Т. 52, № 12. - С. 1229 - 1258.
12. Myung, S.-T. Nanostructured cathode materials for rechargeable lithium batteries/ S.-T. Myung, K. Amine, Y.-K. Sun // *Journal of Power Sources*. - 2015. -Vol. 283. - P. 219 - 236.
13. Hu, M. Recent progress in high-voltage lithium ion batteries/ M. Hu, X. Pang, Z. Zhou // *Journal of Power Sources*. - 2013. - Vol. 237. - P. 229 - 242.

14. Li-ion battery materials: present and future / N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin // *Materials Today*. – 2015. – Vol. 18, № 5. - P. 252 - 264.
15. Cherkouk, C. Cathodes - Technological review / C. Cherkouk, T. Nestler // *AIP Conference Proceedings*. - 2014. - Vol. 1597. - P. 134.
16. Amine, K. Rechargeable lithium batteries and beyond: Progress, challenges, and future directions / K. Amine, R. Kanno, Y. Tzeng // *MRS Bulletin*. – 2014. – Vol. 39. – P. 395 – 401.
17. Zhang S. S. Study of LiBF₄ as an electrolyte salt for a Li-ion battery / S.S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow // *Journal of The Electrochemical Society*. - 2002. - Vol. 149, № 5. - P. A586.
18. Кинетика электродных процессов / А.Н. Фрумкин [и др.]. - М.: Издательство московского университета, 1952. - 319 с.
19. Литий-ионные аккумуляторы для электротранспорта. / Ю.А. Добровольский, О.В. Бушкова [и др.]. – Черногловка: ИПФХ РАН, 2019. -110 с.
20. Таганова А.А. Герметичные химические источники тока: Справочник / А.А. Таганова, Ю.И. Бубнов, С.Б. Орлов. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2005. - 264 с: ил.
21. Conte, F. Battery and battery management for hybrid electric vehicles: a review / F. Conte // *Elektrotechnik & Informationstechnik*. – 2006. – Vol. 123. – P. 424 – 431.
22. Scrosati, B. Lithium rocking chair batteries: an old concept? / B. Scrosati // *Journal of The Electrochemical Society*. - 1992. - Vol. 139, № 10. - P. 2776 - 2781.
23. Кулова, Т. Л. Новые электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов (обзор) / Т. Л. Кулова // *Электрохимия*. – 2013. – Т. 49, № 1. – С. 3 - 29.
24. Ерин, С. Особенности строения Li-ион-аккумуляторов и испытания перед коммерциализацией / С. Ерин // *Технологии в электронной промышленности*. - 2014. – Т. 7. - С. 92-95.
25. Wenzl, H. BATTERIES | Self-Discharge / H. Wenzl // *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. - 2009. - Vol. 1. - P. 407 - 412.
26. Хрусталеv, Д.А. Аккумуляторы / Д.А. Хрусталеv. – М.: Изумруд, 2003. - 224 с.
27. Бушкова, О.В. Новые соли лития в электролитах для литий-ионных аккумуляторов (обзор) / О.В. Бушкова, Т.В. Ярославцева, Ю.А. Добровольский // *Электрохимия*. – 2017. – Т. 53, № 7. - С. 763–787.
28. Cathode materials review/ C. Daniel, D. Mohanty, J. Li, D. L. Wood // *AIP Conference Proceedings*. - 2014. – Vol. 1597. - P. 26 - 43.
29. Review and analysis of nanostructured olivine-based lithium rechargeable batteries: Status and trends / K. Zaghib, A. Guerfi, P. Hovington [et al.] // *Journal of Power Sources*. - 2013. - Vol. 232. - P. 357 - 369.

30. Spinel materials for high-voltage cathodes in Li-ion batteries / D. Liu, W. Zhu, J. Trotter [et al.] // RSC Adv. - 2014. - Vol. 4. - P. 154 - 157.
31. Myung, S.-T. Nanostructured cathode materials for rechargeable lithium batteries// S.-T. Myung, K. Amine, Y.-K. Sun // Journal of Power Sources. - 2015. - Vol. 283. - P. 219 - 236.
32. Research Progress in Improving the Rate Performance of LiFePO₄ Cathode Materials / S. Deng, H. Wang, H. Liu, H. Yan // Nano-Micro Letters. - 2014. - Vol. 6. - P. 209 - 226.
33. Microwave-reduced graphene oxide wrapped NCM layered oxide as a cathode material for Li-ion batteries / A. Habibi, M. Jalaly, R. Rahmanifard, M. Ghorbanzadeh // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 834. – P. 155014.
34. Crack-free single-crystalline Ni-rich layered NCM cathode enable superior cycling performance of lithium-ion batteries / X. Fan, G. Hu, B. Zhang [et al.] // Nano Energy. – 2020. – Vol. 70. – P. 104450.
35. Schmidt, D. Highly densified NCM-cathodes for high energy Li-ion batteries: Microstructural evolution during densification and its influence on the performance of the electrodes / D. Schmidt, M. Kamlah, V. Knoblauch // Journal of Energy Storage. – 2018. – Vol. 17. – P. 213 – 223.
36. Obstacles toward unity efficiency of LiNi_{1-2x}Co_xMn_xO₂ (x = 0 ~ 1/3) (NCM) cathode materials: Insights from ab initio calculations / C. Liang, R.C. Longo, F. Kong [et al.] // Journal of Power Sources. – 2017. – Vol. 340. – P. 217 – 228.
37. The influence of different conducting salts on the metal dissolution and capacity fading of NCM cathode material / D.R. Gallus, R. Schmitz, R. Wagner [et al.] // Electrochimica Acta. – 2014. – Vol. 134. – P. 393 – 398.
38. Electrochemical and structural characterization of carbon coated Li_{1.2}Mn_{0.56}Ni_{0.16}Co_{0.08}O₂ and Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O₂ as cathode materials for Li-ion batteries / P.K. Nayak, J. Grinblat, M. Levi, D. Aurbach // Electrochimica Acta. – 2014. – Vol. 137. – P. 546 – 556.
39. Levi, E. Lattice strains in the layered Mn, Ni and Co oxides as cathode materials in Li and Na batteries / E. Levi, D. Aurbach // Solid State Ionics. – 2014. – Vol. 264. – P. 54 – 68.
40. A novel facile synthesis of hollow multi-component Li_{1.4}Mn_{0.6}Co_{0.2}Ni_{0.2}O_{2+δ} spheres via controlling the porosity of precursor / B. Wu, X. Yang, Y. Zhang [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 744. – P. 809 – 820.
41. Hu, M. Recent progress in high-voltage lithium ion batteries/ M. Hu, X. Pahg, Z. Zhou // Journal of Power Sources. - 2013. - Vol. 237. - P. 229 - 242.

42. Литий-ионные электрохимические накопители энергии: современное состояние, проблемы и перспективы развития производства в России / Е.В. Антипов, А.М. Абакумов, О.А. Дрожжин, Д.В. Погожев // Теплоэнергетика. – 2019. - № 4. - С. 5-11.
43. Analysis of a Battery Management System (BMS) Control Strategy for Vibration Aged Nickel Manganese Cobalt Oxide (NMC) Lithium-Ion 18650 Battery Cells / T. Bruen, J.M. Hooper, J. Marco [et al.] // Energies. – 2016. – Vol. 9. – P. 255.
44. Ohzuku, T. Layered lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries / T. Ohzuku, Y. Makimura // Chemistry Letters. – 2001. - Vol. 30, № 7. – P. 642 - 643.
45. Yabuuchi, N. Novel lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries / N. Yabuuchi, T. Ohzuku // Journal of Power Sources. – 2003. – Vol. 119 – 121. – P. 171 – 174.
46. Dahn, J.R. Structure and electrochemistry of $\text{Li}_{1+y}\text{NiO}_2$ and a new Li_2NiO_2 phase with the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ structure / J.R. Dahn, U. von Sacken, C.A. Michal // Solid State Ionics. – 1990. –Vol. 44, № 1 – 2. – P. 87 – 97.
47. Reimers, J.N. Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of lithium intercalation in Li_xCoO_2 / J.N. Reimers, J.R. Dahn // Journal of The Electrochemical Society. – 1992. – Vol. 139, № 8. – P. 2091 – 2097.
48. Choi, Y.-M. Effects of cation mixing on the electrochemical lithium intercalation reaction into porous $\text{Li}_{1-\delta}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ electrodes / Y.-M. Choi, S.-I. Pyun, S.-I. Moon / Solid State Ionics. – 1996. – Vol. 89, № 1 – 2. – P. 43 – 52.
49. 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 / J. Guo, L.F. Jiao, H.T. Yuan [et al.] // Electrochimica Acta. – 2006. – Vol. 51. – P. 3731 – 3735.
50. Synthesis of $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material using spray-microwave method / H.-Y. Chang, C.-I. Sheu, S.-Y. Cheng [et al.] // Journal of Power Sources. – 2007. – Vol. 174. – P. 985 – 989.
51. Effects of sintering time on the performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ synthesized by high temperature ball milling method / M. Tian, X. Li, Z. Shao, F. Shen // International Journal of electrochemical science. – 2017. – Vol. 12. – P. 7166 – 7173.
52. Synthesis of $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ in molten KCl for rechargeable lithium-ion batteries / K. Du, Z. Peng, G. Hu [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 476. – P. 329 – 334.
53. Correlation between the structural, electrical and electrochemical performance of layered $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})\text{O}_2$ for lithium ion battery / P. Senthil Kumar, A. Sakunthala, M.V. Reddy [et al.] // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2016. – Vol. 20. – P. 1865 – 1876.

54. Impact of morphological changes of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ on lithium-ion cathode performances / P.-E. Cabelguen, D. Peralta, M. Cugnet, P. Maillet // *Journal of Power Sources*. – 2017. – Vol. 346 (2017) 13-23.
55. 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 / C. Hu, J. Guo, Y. Du [et al.] // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. - 2011. – Vol. 21, № 1. – P. 114 – 120.
56. Study on decrystallization of cathode material and decomposition of electrolyte in $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ -based cells / Z. Wang, Y. Zhang, B. Chen, C. Lu // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2014. – Vol. 18. – P. 1757 – 1762.
57. Effect of calcination temperature on characteristics of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode for lithium ion batteries / H. Guo, R. Liang, X. Li [et al.] // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2007. – Vol. 17, № 6. – P. 1307 – 1311.
58. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ with a novel one-dimensional porous structure: A high-power cathode material for rechargeable Li-ion batteries / Z.-D. Huang, X.-M. Liu, B. Zhang [et al.] // *Scripta Materialia*. – 2011. – Vol. 64, № 2. – P. 122 – 125.
59. An investigation on the effect of $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ cation mixing on electrochemical performances and analysis of the electron conductivity properties of $\text{LiCo}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ / P. Reale, D. Privitera, S. Panero, B. Scrosati, // *Solid State Ionics*. – 2007. – Vol. 178. – P. 1390 – 1397.
60. Gozu, M. Structural and transport properties of layered $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3})_{1-x}\text{O}_2$ oxides prepared by a soft chemistry method / M. Gozu, K. S'wierczek, J. Molenda // *Journal of Power Sources*. – 2009. – Vol. 194. – P. 38 – 44.
61. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ synthesized by the Pechini method for the positive electrode in Li-ion batteries: Material characteristics and electrochemical behavior / P. Samarasingha, D.-H. Tran-Nguyen, M. Behm, A. Wijayasinghe // *Electrochimica Acta*. – 2008. – Vol. 53. – P. 7995 – 8000.
62. Du, L. Synthesis and characterization of the nanosized $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ / L. Du, H. Ren, Z. Peng // *Materials Chemistry and Physics*. – 2012. – Vol. 135, № 2 – 3. P. 264 – 267.
63. Synthetic optimization of nanostructured $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material prepared by hydroxide coprecipitation at 273K / C. Deng, S. Zhang, B.L. Fu [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 496. – P. 521 – 527.
64. Minimization of the cation mixing in $\text{Li}_{1+x}(\text{NMC})_{1-x}\text{O}_2$ as cathode material / X. Zhang, W.J. Jiang, A. Mauger [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2010. – Vol. 195, № 5. – P. 1292 – 1301.

65. Physical and electrochemical properties of spherical $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{O}_2$ cathode materials / S.-H. Park, S.-H. Kang, I. Belharouak [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2008. – Vol. 177, № 1. – P. 177 – 183.
66. Liu, H. High rate performance of novel cathode material $\text{Li}_{1.33}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for lithium ion batteries / H. Liu, L. Tan // *Materials Chemistry and Physics*. – 2011. – Vol. 129. – P. 729 – 732.
67. Kim, J.-M. Improved Electrochemical Properties and Structural Stability of Overlithiated $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{O}_2$ Prepared by Spray-Drying Method / J.-M. Kim, N. Kumagai, H.-T. Chung // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2006. – Vol. 9, № 11. – P. A494 - A498.
68. 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.-M. Kim, N. Kumagai, Y. Kadoma, H. Yashiro // *Journal of Power Sources*. – 2007. – Vol. 174. – P. 473–479.
69. Rapid synthetic routes to prepare $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ as a high voltage, high-capacity Li-ion battery cathode material / M. Sathiya, A.S. Prakash, K. Ramesha, A.K. Shukla // *Materials Research Bulletin*. – 2009. – Vol. 44. – P. 1990 – 1994.
70. Combustion synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powders with enhanced electrochemical performance in LIBs/ J. Zheng, W. Zhou, Y. Ma [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 635. – P. 207 – 212.
71. Patoux, S. Direct synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from nitrate precursors / S. Patoux, M. M. Doeff // *Electrochemistry Communications*. – 2004. – Vol. 6. – P. 767 – 772.
72. Periasamy, P. High voltage and high capacity characteristics of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode for lithium battery applications / P. Periasamy, N. Kalaiselvi, H. S.-Kim // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2007. – Vol. 2. – P. 689 – 699.
73. Interference of oxygen during the solution combustion synthesis process of ZnO particles: Experimental and data modeling approaches / E.G. Nezhad, F. Kermani, Z. Mollaei [et al.] // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2021.
74. Khort, A. Solution combustion synthesis of single-phase bimetallic nanomaterials / A. Khort, S. Roslyakov, P. Loginov // *Nano-Structures & Nano-Objects*. – 2021. – Vol. 26. – P. 100727.
75. Sherikar, B.N. Effect of fuel and fuel to oxidizer ratio in solution combustion synthesis of nanoceramic powders: MgO, CaO and ZnO / B.N. Sherikar, B. Sahoo, A.M. Umarji // *Solid State Sciences*. – 2020. – Vol. 109. – P. 106426.

76. Thermodynamics and kinetics of solution combustion synthesis: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ +fuels systems / N. Amirkhanyan, S. Kharatyan, K. Manukyan, A. Aprahamian // *Combustion and Flame*. – 2020. – Vol. 221. – P. 110-119.

77. Hashemi, S.M. Solution combustion synthesis of zirconia-stabilized calcium oxide sorbents for CO_2 capture / S.M. Hashemi, D. Karami, N. Mahinpey // *Fuel*. – 2020. – Vol. 269. – P. 117432.

78. Ehi-Eromosele, C.O. Optimizing the electrochemical performance of Li_2MnO_3 cathode materials for Li-ion battery using solution combustion synthesis: Higher temperature and longer syntheses improves performance / C.O. Ehi-Eromosele, S.O. Ajayi, C.N. Onwucha // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 861. – P. 157972.

79. PZT 50/50 nanocrystalline powders with tetragonal structure prepared via gel combustion route: Effect of heat treatment on phase and chemical compositions / M.N. Smirnova, G.E. Nikiforova, M.A. Kop'eva [et al.] // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47, № 11. – P. 16232-16239.

80. Gel combustion synthesis and magnetic properties of CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , and MgFe_2O_4 using 6-aminohexanoic acid as a new fuel / E.A. Chavarriaga, A.A. Lopera, V. Franco [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2020. – Vol. 497. – P. 166054.

81. Ehi-Eromosele, C.O. Influence of fuels in the sol-gel combustion synthesis of Li_2MnO_3 positive electrode material for Li-ion battery / C.O. Ehi-Eromosele, S.O. Ajayi, C.N. Onwucha // *Materials Chemistry and Physics*. – 2021. - Vol. 259. – P. 124055.

82. Sol-gel combustion synthesis of merwinite and its biomedical applications / S. Praharaj, S.K. Venkatraman, R. Vasantharaman, S. Swamiappan // *Materials Letters*. – 2021. – Vol. 300. – P. 130108.

83. Effect of Zr^{4+} doping on the morphological features and electrochemical performance of monoclinic $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material synthesized by an improved sol-gel combustion technique / N. Li, Y. Tong, D. Yi [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2021. – Vol. 868. – P. 158771.

84. A new route to synthesizing La-doped SrTiO_3 nanoparticles using the sol-gel auto combustion method and their characterization and photocatalytic application / P. Nunocha, M. Kaewpanha, T. Bongkarn [et al.] // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2021. – Vol. 134. – P. 106001.

85. Novel method of preparing hierarchical porous CoFe_2O_4 by the citric acid-assisted sol-gel auto-combustion for supercapacitors / T. Huang, Z. Qiu, Z. Hu, X. Lu // *Journal of Energy Storage*. 2021. – Vol. 35. – P. 102286.

86. Varpe, A.S. Effect of annealing temperature on optical, dielectric and NH₃ gas sensing properties of Zn_xFe_{3-x}O₄ (x=0 and 0.5) nanoparticles synthesized by sol-gel auto-combustion method / A.S. Varpe, M.D. Deshpande // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – Vol. 892. – P. 162124.
87. Influence of Zn-substitution on structural, morphological, electrical, and gas sensing properties of Zn_xAl₂O₄ (x = 0.1 to 0.5) synthesized by a sol-gel auto-combustion method / R.R. Tikare, R.R. Powar, V.G. Parale [et al.] // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47, № 5. P. 6779-6789.
88. Parauha, Y.R. Prospective of combustion method for preparation of nanomaterials: A challenge / Y.R. Parauha, V. Sahu, S.J. Dhoble // *Materials Science and Engineering: B*. – 2021. – Vol. 267. – P. 115054.
89. Fabrication and reaction mechanism of MgO-stabilized ZrO₂ powders by combustion synthesis / N. Lu, G. He, Z. Yang [et al.] // *Ceramics International*. – 2021.
90. Glucose-assisted combustion synthesis of oxygen vacancy enriched α-MoO₃ for ethanol sensing / S. Liu, Z. Yang, L. Zhao [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – P. 163711.
91. Combustion synthesis-aqueous hybridization of nanostructured graphene-coated silicon and its dye removal performance / A.R. Kamali, W. Zhu, Z. Shi, D. Wang // *Materials Chemistry and Physics*. – 2022. – Vol. 277. – P. 125565.
92. Aqueous combustion synthesis and characterization of zirconia–alumina nanocomposites / J. Kishan, V. Mangam, B.S.B. Reddy [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 490, № 1 – 2. – P. 631 - 636.
93. Aqueous combustion synthesis and characterization of ZnO powders / R. Ianoş, I. Lazău, C. Păcurariu, P. Sfirloagă // *Materials Chemistry and Physics*. – 2011. – Vol. 129, № 3. – P. 881 – 886.
94. Effect of different organic compounds on the preparation of CaO-based CO₂ sorbents derived from wet mixing combustion synthesis / T. Luo, S. Liu, C. Luo [et al.] // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2021. – Vol. 36. – P. 157 – 169.
95. CoO_x ceramics synthesized by a facile and rapid combustion method and its application for thermochemical energy storage / L. Liu, Z. Zhou, X. Liu [et al.] // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47, № 24. – P. 35048 – 35056.
96. Chandra Sekhara Reddy, K. Synthesis and characterization of magnesium oxide nanoparticles using combustion method to study the fuel properties / K. Chandra Sekhara Reddy, K.M. Sathish Kumar, L.S. Reddy Yadav // *Materials Today: Proceedings*. – 2022. – Vol. 49, Part 3. – P. 797 – 800.

97. Microstructural evolution and magnetic properties of pressureless-sintered nanosized iron prepared by a facile combustion-based route / D. Zhang, B. Jia, H. Wu [et al.] // *Advanced Powder Technology*. – 2021. – Vol. 32, № 5. – P. 1481 – 1487.

98. Conversion of actinide nitrate surrogates into oxide using combustion synthesis process: A facile approach / J. Monnier, C. Rey, S. Chandra Mohan [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2019. – Vol. 525. – P. 14 – 21.

99. Shri Prakash, B. A single step solution combustion approach for preparing gadolinia doped ceria solid oxide fuel cell electrolyte material suitable for wet powder and plasma spraying processes / B. Shri Prakash, V.K. William Grips, S.T. Aruna // *Journal of Power Sources*. – 2012. – Vol. 214. – P. 358 – 364.

100. Data supporting the results of the characterization of the phases and structures appearing during the synthesis process of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Zn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ by auto-combustion / T. Koutzarova, S. Kolev, K. Krezhov [et al.] // *Data in Brief*. – 2020. – Vol. 31. – P. 105803.

101. Auto combustion synthesis and characterization of Co doped ZnO nanoparticles with boosted photocatalytic performance / K.S. Al-Namshah, M. Shkir, F.A. Ibrahim, M.S. Hamdy // *Physica B: Condensed Matter*. – 2022. – Vol. 625. – P. 413459.

102. Modified auto-combustion synthesis of mixed-oxides TiO_2/NiO nanoparticles: Physical properties and photocatalytic performance / N.J. Baygi, A.V. Saghir, S.M. Beidokhti, J.V. Khaki // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46, № 10. - Part A. – P. 15417 – 15437.

103. Microfluidic assisted 90% loading CL-20 spherical particles: Enhancing self-sustaining combustion performance / L. Yang, X. Shi, C. Li [et al.] // *Defence Technology*. – 2021.

104. Study on activity, stability limit and reaction mechanism of CO self-sustained combustion over the LaMnO_3 , $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ perovskite catalysts using sugar agent / J. Huang, Z. Teng, R. Kang [et al.] // *Fuel*. – 2021. – Vol. 292. – P. 120289.

105. Self-combustion synthesis of dilithium cobalt bis(tungstate) decorated with silver nanoparticles for high performance hybrid supercapacitors / A. Mahieddine, L. Adnane-Amara, N. Gabouze [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 426. – P. 131252.

106. A series of novel carbohydrate-based carbon adsorbents were synthesized by self-propagating combustion for tetracycline removal / W. Wang, M. Gao, M. Cao [et al.] // *Bioresource Technology*. – 2021. – Vol. 332. – P. 125059.

107. Investigation of citric acid-assisted sol-gel synthesis coupled to the self-propagating combustion method for preparing bioactive glass with high structural homogeneity / J.H. Lopes, O.M. Vargas Machuca Bueno, I.O. Mazali, C.A. Bertran // *Materials Science and Engineering: C*. – 2019. – Vol. 97. – P. 669 - 678.

108. Auto-ignition synthesis of CoFe_2O_4 with Al^{3+} substitution for high frequency applications / B.G. Toksha, S.E. Shirsath, M.L. Mane, K.M. Jadhav // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43, № 16. – P. 14347 – 14353.

109. A novel reaction path to barium dysprosium zirconate [$\text{Ba}_2\text{D}_y\text{ZrO}_{(6-\delta)}$] by the auto ignition combustion synthesis method / R. Pazhani, A. Moses Ezhil Raj, S. Solomon [et al.] // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2013. – Vol. 16, № 3. – P. 797 – 801.

110. Combustion agent mediated flash synthesis of porous MCO_2O_4 ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cu}$ and Fe) via self-sustained decomposition of metal-organic complexes / X. Xiao, Y. Li, N. Chen [et al.] // *Materials Letters*. – 2017. – Vol. 195. – P. 123 – 126.

111. Synthesis of BaCeO_3 powders by a fast aqueous citrate–nitrate process / H.-L. Lin, R.-K. Chiang, C.-L. Kuo, C.-W. Chang // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2007. – Vol. 353, № 11 – 12. – P. 1188 – 1194.

112. Singh, K.A. Effect of citric acid on the synthesis of nano-crystalline yttria stabilized zirconia powders by nitrate–citrate process / K.A. Singh, L.C. Pathak, S.K. Roy // *Ceramics International*. – 2007. – Vol. 33, № 8. – P. 1463 – 1468.

113. Synthesis of molybdates $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{MoO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$), by decomposition of the precursors developed by the glycine-nitrate process (GNP), and their characterization / H. Lakhlifi, Y. El Jabbar, R. El Ouatib [et al.] // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2020. – Vol. 114. – P. 105054.

114. Raab, B. Heat flow calorimetry and SEM investigations to characterize the hydration at different temperatures of different $12\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) samples synthesized by solid state reaction, polymer precursor process and glycine nitrate process / B. Raab, H. Poellmann // *Thermochimica Acta*. – 2011. – Vol. 513, № 1 – 2. – P. 106 – 111.

115. Sr-doped LaCoO_3 through acetate–nitrate combustion: Effect of extra oxidant NH_4NO_3 / S.R. Nair, R.D. Purohit, P.K. Sinha, A.K. Tyagi // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 477, № 1 – 2. – P. 644 - 647.

116. The organic residue and synthesis of LaFeO_3 by combustion of citrate and nitrate precursors / M. Idrees, M. Nadeem, S.A. Siddiqi [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2015. – Vol. 162. – P. 652 - 658.

117. Kaur, J. Photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO nanopowders synthesized via thermal decomposition of oxalate precursor method / J. Kaur, S. Bansal, S. Singhal // *Physica B: Condensed Matter*. – 2013. – Vol. 416. – P. 33 - 38.

118. Синтез и свойства оксидов марганца, полученных в реакциях горения с глицином и лимонной кислотой / В.Д. Журавлев, Ш.М. Халиуллин, Л.В. Ермакова, В.Г. Бамбуров // *Журнал неорганической химии*. – 2020. – Т. 65, № 10. – С. 1317 - 1324.

119. Новиков, В.А. Влияние природы восстановителя в реакциях растворного синтеза горением на параметры процесса горения и физико-химические свойства получаемых продуктов/ В.А. Новиков, И.А. Фирсова, А.Д. Никулина // Современные материалы, техника и технологии. – 2018. - Т. 18, № 3. - С. 35 - 42.

120. Получение нанокристаллов $GdFeO_3$ методом глицин-нитратного горения / М.М. Гимаздинова, Е.А. Тугова, М.В. Томкович, В.И. Попков // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2016. - Том 18, № 3. - С. 422 - 431.

121. Глицин-нитратный синтез твердых растворов метатитаната бария-стронция / Д.Н. Бельшева, О.Ю. Синельщикова, Н.Г. Тюрнина [и др.] // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61, № 12.

122. Морозова, Л.В. Влияние прекурсора на получение и текстурные свойства мезопористых порошков $\gamma-Al_2O_3$ / Л.В. Морозова, Т.В. Хамова, И.Г. Полякова // Неорганические материалы. – 2020. - Т. 56, № 4. – С. 371 - 377.

123. Mukasyan, A.S. Solution combustion synthesis of nanomaterials / A.S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka // Proceedings of the Combustion Institute. – 2007. – Vol. 31. – P. 1789 – 1795.

124. Deganello, F. Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials / F. Deganello, A.K. Tyagi // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 2018. – Vol. 64, № 2. – P. 23 – 61.

125. Журавлев, В.Д. Получение наноксидов меди и никеля / В.Д. Журавлев, К.В. Нефедова, О.Г. Резницких // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. - 2007. - № 8. - С. 20 - 24.

126. Нефедова, К.В. Исследование условий синтеза тонкодисперсных оксидов никеля, кобальта и марганца / К.В. Нефедова, В.Д. Журавлев // Перспективные материалы. - 2011. - № 12. - С. 380 - 386.

127. Aruna, S.T. Combustion synthesis and nanomaterials / S.T. Aruna, A.S. Mukasyan // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2008. – Vol. 12, № 3 – 4. – P. 44 – 50.

128. Solution combustion synthesis of $\alpha-Al_2O_3$ using urea / V.D. Zhuravlev, V.G. Bamburov, A.R. Beketov [et al.] // Ceramics International. – 2013. – Vol. 39, № 2. – P. 1379 – 1384.

129. Процессы горения в системе $Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3-H_2O$ -ПВС: синтез нанокompозитов CuO/Al_2O_3 / В.Д. Журавлев, К.В. Нефедова, Ш.М. Халиуллин [и др.] // Физика горения и взрыва. - 2019. - Т. 55, № 2. - С. 50 - 60.

Переводная версия: Combustion in the $Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3-H_2O$ -polyvinyl alcohol system: synthesis of CuO/Al_2O_3 / V.D. Zhuravlev, K.V. Nefedova, S.M. Khaliullin [et al.] // Combustion, Explosion, and Shock Waves. - 2019. - Vol. 55. - P. 167 - 176.

130. Khaliullin, S.M. Influence of fuel on phase formation, morphology, electric and dielectric properties of iron oxides obtained by SCS method / S.M. Khaliullin, A.A. Koshkina // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47, № 9. – P. 11942 – 11950.

131. Масштабирование получения оксидов железа в реакциях горения из растворов с добавлением инактивного компонента FeO_x / Ш.М. Халиуллин, А.М. Мурзакаев, В.Д. Журавлев [и др.] // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. – 2021. - Т. 498, № 1. - С. 69 - 75.

Переводная версия: Scale-up of the Solution Combustion Synthesis of Iron Oxides with the Addition of the Inactive Component FeO_x / S.M. Khaliullin, A.M. Murzakaev, V.D. Zhuravlev [et al.] / *Doklady Physical Chemistry*. – 2021. – Vol. 498. – P. 54 – 59.

132. Халиуллин, Ш.М. Термохимические процессы получения метацирконатов кальция, стронция и бария в реакциях горения: дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / Халиуллин Шамиль Минуллович. – Екатеринбург, 2017. – 178 с.

133. Ю.А.Брусенцов, А.М. Минаев. Основы физики и технологии оксидных полупроводников. Из-во ТГТУ. Тамбов. 2002. 80С.

134. Khaliullin, Sh. M. Solution-Combustion Synthesis of Oxide Nanoparticles from Nitrate Solutions Containing Glycine and Urea: Thermodynamic Aspects/ Sh. M. Khaliullin, V.D. Zhuravlev, V.G. Bamburov// *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2016. - Vol. 25, № 3. -P. 139–148.

135. Синтез и электрохимические характеристики катодного материала $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ / Нефедова К.В., О.В. Сивцова, В.Д. Журавлев [и др.] // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. - 2011. - № 12 (229). - С. 41-45.

136. Пат. 2451369 Российская Федерация, МПК H01M 4/52. Способ получения катодного материала для литий-ионных аккумуляторов / Журавлев В.Д., Щеколдин С.И., Нефедова К.В.; заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Сатурн». - № 2010152641/07; заявл. 22.12.2010; опубл. 20.05.2012, Бюл. № 14. – 6 с.

137. Пат. 2643164 Российская Федерация, МПК H01M 4/52, H01M 10/0525, C01G 51/00. Способ получения катодного материала для литий-ионных аккумуляторов / Журавлев В.Д., Нефедова К.В., Шеколдин С.И., Пачуев А.В.; заявитель и патентообладатель Публичное акционерное общество «Сатурн» (ПАО «Сатурн»). - № 2017100562; заявл. 09.01.2017; опубл. 31.01.2018, Бюл. № 4. – 8 с.

138. Пат. 2638316 Российская Федерация, МПК H01M 4/52. Способ получения катодного материала для литий-ионных аккумуляторов / Журавлев В.Д., Ермакова Л.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение

науки «Институт химии твердого тела Уральского Отделения Российской Академии наук».
- № 2016130592; заявл. 25.07.2016; опубл. 13.12.2017, Бюл. № 35. – 7 с.

139. Solution-combustion synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as a cathode material for lithium-ion batteries / V.D. Zhuravlev, K.V. Nefedova, L.V. Ermakova, A.V. Pachuev // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. - 2018. - Vol. 27, № 3. - P. 154 - 161.

140. Пат. 2680514 Российская Федерация, МПК C01G 51/04, B22F 9/16, H01M 4/52. Способ получения порошка оксида кобальта / Журавлев В.Д., Ермакова Л.В., Нефедова К.В.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии твердого тела Уральского Отделения Российской Академии наук».
- № 2018113173; заявл. 11.04.2018; опубл. 21.02.2019, Бюл. № 6. – 7 с.

141. Исследование состава осадка, выпадающего из растворов для синтеза катодных материалов, содержащих марганец и лимонную кислоту / К.В. Нефедова, В.Д. Журавлев, Ш.М. Халиуллин [и др.] // *Теоретические основы химической технологии*. – 2021. – Т. 55, № 1. - С. 1 – 7.

Study of the composition of a precipitate formed from solutions for the synthesis of cathodic materials containing manganese and citric acid / K.V. Nefedova, V.D. Zhuravlev, Sh.M. Khaliullin [et al.] // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2021. - Vol. 55, № 1. – P. 117 – 122.

142. Recent progress in surface coating of cathode materials for lithium ion secondary batteries / D. Zuo, G. Tian, X. Li [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. - Vol. 706. - P. 24 - 40.

143. A review of Ni-based layered oxides for rechargeable Li-ion batteries / J. Xu, F. Lin, M.M. Doe, W. Tong // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. - Vol. 5. - P. 874 - 901.

144. Mauger, A. Surface modifications of electrode materials for lithium-ion batteries: status and trends / A. Mauger, C. Julien // *Ionics*. – 2014. - Vol. 20. - P. 751 - 787.

145. Mathews, M.D. High-temperature behaviour of lithium borates: Part I: Characterization and thermal stability / M.D. Mathews, A.K. Tyagi, P.N. Moorthy // *Thermochimica Acta*. - 1998, Vol. 320. - P. 89 - 95.

146. Ferreira, E. B. DSC Method for Determining the Liquidus Temperature of Glass-Forming Systems / E.B. Ferreira, M.L. Lima, E.D. Zanotto // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2010. - Vol. 93, № 11. - P. 3757 -3763.

147. Effect of lithium borate coating on the electrochemical properties of LiCoO_2 electrode for lithium-ion batteries / V.D. Zhuravlev, K.V. Nefedova, E.Yu. Evshchik [et al.] // *Chimica Techno Acta*. - 2021. – Vol. 8, № 1. – P. 1 – 6.

148. TiO₂ coating of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode materials for Li-ion batteries / J. Li, M. Fan, X. He [et al.] // Ionics. – 2006. - Vol. 12, № 3. - P. 215 – 218.

149. Влияние поверхностного слоя бората лития на электрохимические свойства LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ как материала положительного электрода литий-ионного аккумулятора / К.В. Нефедова, В.Д. Журавлев, А.М. Мурзакаев [и др.] / Электрохимия. – 2021. – Т. 57, № 11. - С. 654 – 669.

The Effect of the Lithium Borate Surface Layer on the Electrochemical Properties of the Lithium-Ion Battery Positive Electrode Material LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ / K.V. Nefedova, V.D. Zhuravlev, A.M. Murzakaev [et al.] / Russian Journal of Electrochemistry. – 2021. - Vol. 57, № 11. - P. 1055 – 1069.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ОКП 212300

Группа Л51

СОГЛАСОВАНО
 Генеральный директор ОАО «Сатурн»
 А.Н. Скурский
 « 22 » 2010 г.

Главный конструктор ОАО «Сатурн»
 В.В. Галкин
 « 22 » 2010 г.

УТВЕРЖДАЮ
 Директор ИХТТ, член-корр.
 В.Л. Кожевников
 2010 г.



ЛИТИЙ КОБАЛЬТ МАРГАНЕЦ НИКЕЛЬ ОКСИД (3:1:1:6) ДЛЯ КАТОДОВ

ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

ТУ 2123-005-04683390-2010

Срок действия с 01.12.2010 г до 01.12.2013 г

СОГЛАСОВАНО

Начальник проблемной лаборатории
 С.И. Щеколдин
 « 22 » 2010 г.

РАЗРАБОТАНО

Зав. лабораторией
 ИХТТ УрО РАН, к.х.н.
 В.Д. Журавлев
 « 22 » 2010 г.

Инженер ИХТТ
 К.В. Нефедова
 « 22 » 2010 г.



Рисунок П1 – Титульный лист разработанных и введенных в действие Технических условий «Литий кобальт марганец никель оксид (3:1:1:6) для катодов»

ПАСПОРТ БЕЗОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

(Safety Data Sheet)

Внесен в Регистр	
РПБ № <u>0 4 6 8 3 3 9 0 · 2 1 · 2 5 2 9 2</u>	от «05» мая 2011 г.
	Действителен до «05» мая 2014 г.
Росстандарт	
Информационно-аналитический центр «Безопасность веществ и материалов» ФГУП «ВНИЦСМВ»	Руководитель _____ /А.Д.Козлов/ м.п.

НАИМЕНОВАНИЕ:

техническое (по НД)

Литий кобальт марганец никель оксид (3:1:1:6) для катодов

химическое (по IUPAC)

Кобальт-трилитий-марганец-никель гексаоксид

торговое

Литий кобальт марганец никель оксид (3:1:1:6) для катодов

синонимы

триЛитий-кобальт-марганец-никель гексаоксид

Код ОКП:

2 1 2 3 0 0

Код ТН ВЭД *:

2 8 2 5 9 0 8 0 0 0**Сведения о регистрации продукции**

Не подлежит госрегистрации в соответствии с Решением
Таможенного союза по санитарным мерам/
ИК ФГУЗ РПОХБВ Роспотребнадзора серия ВТ №002350 от
08 ноября 2010 г. с постоянным сроком действия

Условное обозначение и наименование основного нормативного, технического или информационного документа на продукцию (ГОСТ, ТУ, ОСТ, СТО, (M)SDS и т.д.)

ТУ 2123-005-04683390-2010. Литий кобальт марганец никель оксид (3:1:1:6) для катодов.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОПАСНОСТИ:Сигнальное слово: **Опасно**

Краткая (словесная): Чрезвычайно опасный продукт по степени воздействия на организм. Может оказывать sensibilizing и канцерогенное действие, влияние на репродуктивную функцию. Раздражает кожу, слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. Обладает умеренной способностью к кумуляции. Загрязняет объекты окружающей среды при нарушении правил обращения.

Подробная: в 16-ти прилагаемых разделах паспорта безопасности.

ОСНОВНЫЕ ОПАСНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

ОСНОВНЫЕ ОПАСНЫЕ КОМПОНЕНТЫ	ПДКр.з, мг/м ³	Класс опасности	№ CAS	№ ЕС
Литий кобальт марганец никель оксид (3:1:1:6) (никель, никель оксиды, сульфиды и смеси соединений никеля (по никелю))	м.р. 0,05	1	отсутствует	отсутствует

ЗАЯВИТЕЛЬ: Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, Екатеринбург
(наименование организации) (город)

Тип заявителя: _____ производитель, _____ продавец, _____ экспортер, _____ импортер

Код ОКПО: 0 4 6 8 3 3 9 0

Телефон экстренной связи:

(343) 374-52-19

Руководитель организации-заявителя: _____

/ В.Л.Кожевников /
расшифровка

Рисунок П2 – Титульный лист Паспорта безопасности химической продукции по ТУ 2123-005004683390-2010



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ В СФЕРЕ ЗАЩИТЫ ПРАВ ПОТРЕБИТЕЛЕЙ И
БЛАГОПОЛУЧИЯ ЧЕЛОВЕКА
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
**РОССИЙСКИЙ РЕГИСТР ПОТЕНЦИАЛЬНО ОПАСНЫХ
ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**
RUSSIAN REGISTER OF POTENTIALLY HAZARDOUS CHEMICAL AND BIOLOGICAL SUBSTANCES
НАЦИОНАЛЬНЫЙ КОРРЕСПОНДЕНТ ПОДПРОГРАММЫ ЮНЕП ПО ХИМИЧЕСКИМ ВЕЩЕСТВАМ
NATIONAL CORRESPONDENT OF UNEP CHEMICALS (RRPCC)

Исх. № 07/22-2/173 от 30.12. 2010 г.

**Институт химии твердого тела
Уральского отделения РАН
(ИХТТ УрО РАН)**

На № _____ от _____ 2010 г.

Первомайская ул., 91, г.Екатеринбург, 620990
Тел.: (343) 374-52-19. Факс: (343) 374-44-95

ЭКСПЕРТНОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ О ТОКСИЧНОСТИ И ОПАСНОСТИ ВЕЩЕСТВА

Название продукта: Литий кобальт марганец никель оксид (3:1:1:6) для катодов «ч».

Наименование вещества

по IUPAC: Кобальт-трилитий-марганец-никель гексаоксид.

синонимы и торговые названия: Трилитий-кобальт-марганец-никель гексаоксид.

Номер в Федеральном регистре потенциально опасных химических и биологических веществ: серия ВТ № 003343

Заявитель: Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН (ИХТТ УрО РАН), Первомайская ул., 91, г.Екатеринбург, 620990

Область применения: производство катодов.

Документы, представленные заявителем: заявление; заверенная заявителем копия технических условий (ТУ 2123-005-04683390-2010), в соответствии с которыми производится подконтрольный товар.

117105, Москва, Варшавское шоссе, 19А
Тел.: 8 (499) 940 97 87 (многоканальный)
Факс: 8 (499) 940 97 75
E-mail: root@regchem.msk.ru
www.rpohv.ru, www.rpohbv.ru

Varshavskoe shosse, 19A, 117105, Moscow, Russia
Tel.: 8 (499) 940 97 87
Fax: 8 (499) 940 97 75
E-mail: root@regchem.msk.ru
www.rpohv.ru, www.rpohbv.ru

Рисунок ПЗ – Титульный лист Экспертного заключения о токсичности и опасности литий кобальт марганец никель оксид (3:1:1:6) для катодов, выпускаемого по ТУ 2123-005004683390-2010