

На правах рукописи



Нефедова Ксения Валерьевна

**Синтез оксида литий-никель-марганец-кобальта  
для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) в реакциях горения**

1.4.15 Химия твердого тела  
(химические науки)

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: **Журавлев Виктор Дмитриевич**, к.х.н., заведующий лабораторией химии соединений редкоземельных элементов ИХТТ УрО РАН

Официальные оппоненты: **Медведев Дмитрий Андреевич**, д.х.н., заведующий лабораторией водородной энергетики Научно-исследовательского института водородной энергетики в структуре Химико-технологического института Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

**Попков Вадим Игоревич**, к.х.н., ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией материалов и процессов водородной энергетики Центра физики наногетероструктур Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»**

Защита состоится 31 октября 2023 года в 11-00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.149.01 (Д 004.004.01) на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук (620108, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, Зал заседания Ученого совета, к. 525).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИХТТ УрО РАН: <http://ihim.uran.ru>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Пасечник Лилия  
Александровна  
к.х.н., в.н.с.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Среди материалов положительного электрода  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$  для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) лучшими электрохимическими свойствами обладает состав  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC-111), превосходящий  $\text{LiCoO}_2$  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 в реакциях горения из растворов – новый и перспективный метод. 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 простых и сложных оксидов, в том числе NMC-111, т.к. позволяет получать высоко гомогенизированные порошки, легко регулировать морфологию, удельную поверхность, дисперсность получаемых материалов, влиять на температуру синтеза сложных оксидов. Достоинствами синтеза в реакциях горения является простота аппаратного оформления процесса, низкое энергопотребление, отсутствие сточных вод.

### Степень разработанности темы исследования

В научной литературе представлены лишь хаотичные и не системные описания синтеза в реакциях горения оксидов никеля, кобальта, марганца и NMC-111. Эксперименты ориентированы на получение малых масс материалов (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.

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, в том числе 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  $\text{Li}_3\text{VO}_3$  на структуру, морфологию, дисперсность и оценка перспектив производства NMC-111.

5. Электрохимические испытания материалов положительного электрода из NMC-111 и NMC-111/LVO, полученных в различных условиях реакций горения.

#### **Научная новизна работы.**

1. Экспериментально определены условия получения и характеристики оксидов никеля, кобальта и марганца 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  $\text{NiMnCoO}_x$  для получения NMC-111 и подобных катодных материалов ЛИА.

4. Разработаны вариантные методики одно- и двухступенчатого синтеза NMC-111, 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,  $\text{Li}_3\text{VO}_3$ , позволяет улучшить электрохимические характеристики NMC-111.

6. Проведены электрохимические и ресурсные испытания опытных партий катодного материала  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ .

#### **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 и NMC-111/LBO.

**Личный вклад автора.** Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Автором выполнены синтез исследуемых соединений и материалов, их анализ с помощью методов 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 хозяйственных договоров:

1. № 16/2008 от 01.10.2008 г. НИОКР «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 г. НИР «Разработка технологии производства материала положительного электрода с высокими удельными энергетическими характеристиками для литий - ионных аккумуляторов»;

3. № 107 от 01.10.2014 г. 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 г. СЧ НИР «Синтез и исследование электродных материалов для создания высокоэнергетического литий-ионного аккумулятора».

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 35 работ, в том числе 8 статей в изданиях, входящих в отечественные и международные системы цитирования и рекомендованных ВАК, получено 3 патента РФ.

**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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность исследования, определены цели и задачи работы, указана научная новизна полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту. Также приведена информация о структуре и объеме работы, публикациях и апробации.

**Первая глава** представляет собой литературный обзор, в котором рассмотрены и проанализированы публикации по принципу работы и основным характеристикам ЛИА; физико-химические и электрохимические характеристики сложных оксидов со структурой  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  и основные методы их синтеза. Рассмотрены преимущества и недостатки использования  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  в качестве катодных материалов для ЛИА. Обоснован выбор  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  в качестве объекта исследований.

Изучены результаты использования для синтеза NMC-111 реакций горения с внутренним восстановителем, представленные в литературе, и обоснован выбор необходимости подробного исследования метода. Изложены принципы синтеза в реакциях горения.

**Во второй главе** приведены данные о реактивах и реагентах, стандартном и нестандартном оборудовании. Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (излучение  $\text{Cu K}\alpha$ , обработку полученных дифрактограмм вели по программе Peak Find v. 1.03. Удельную поверхность порошков измеряли на приборе Micromeritics Gemini VII Surface Area and Porosity, дисперсность порошков – с помощью прибора Horiba Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950. Микроструктура NMC-111 исследована на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM - 6390LA и просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100.

Регистрацию температуры реакций синтеза выполняли с помощью видеографического регистратора Ш932.9А 29.015/1 с периодом измерений 0.2-0.25 секунды. Определение насыпной массы порошка проводили по ГОСТ 25279-93. Для определения истинной плотности образцов использовали автоматизированный пикнометр газового вытеснения Micrometrics AccuPyc II 1340. Синхронный термический анализ выполнен на приборе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter в интервале температур от комнатной до  $1000^\circ\text{C}$  в воздушной атмосфере при скорости нагрева  $5\text{-}10^\circ\text{C}/\text{мин}$  в платиновых тиглях и анализом состава газов.

Электрохимические свойства образцов NMC-111 были изучены в двух вариантах: 1) в составе двухэлектродных электрохимических ячеек типа «pouch» (совместно с ИПФХ РАН, г. Черноголовка) и 2) при проведении ускоренных ресурсных испытаний (УРИ) в составе аккумуляторов в виде моноблока с плотно упакованными литий-ионными герметичными призматическими аккумуляторами (далее – ЛИГП-50) (на базе ПАО «Сатурн», г. Краснодар). Методика испытаний приведена в гл. 4 диссертации.

В третьей главе изложены результаты:

*Исследования условий синтеза и физико-химических характеристик оксидов никеля, марганца, кобальта и лития в реакциях горения*

Результаты эксперимента указывают на существенные потери оксида кобальта и оксида никеля как при синтезе с ПВС (поливиниловый спирт), так и при синтезе с глицином (рис. 1). Реакции горения с глицином более нестабильны по сравнению с процессами с ПВС. Унос продукта возрастает при увеличении  $\phi^1$  до 1, а затем медленно уменьшается.

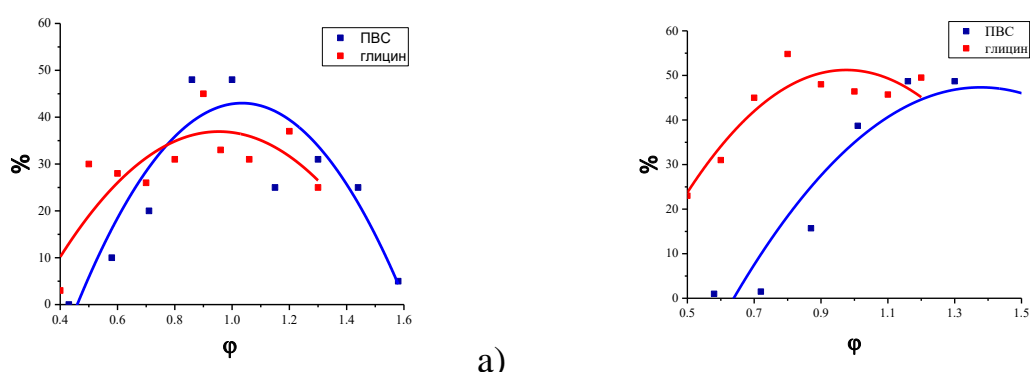


Рисунок 1 – Потери массы прекурсоров оксидов кобальта а) и никеля б) при синтезе с ПВС, глицином

С увеличением  $\phi$  насыпная масса (до смешения) прекурсора  $\text{CoO}_x$ , полученного с ПВС, возрастает, а при синтезе с глицином она близка к линейной зависимости (рис. 2а). Вероятная причина – разница в максимальных температурах горения ксерогелей.

Насыпная масса оксида никеля возрастает с увеличением  $\phi$ , несмотря на появление металлической фазы Ni (рис. 2б). Появление частиц никеля металлического (рис. 3) также меняет морфологию порошка (рис. 4).

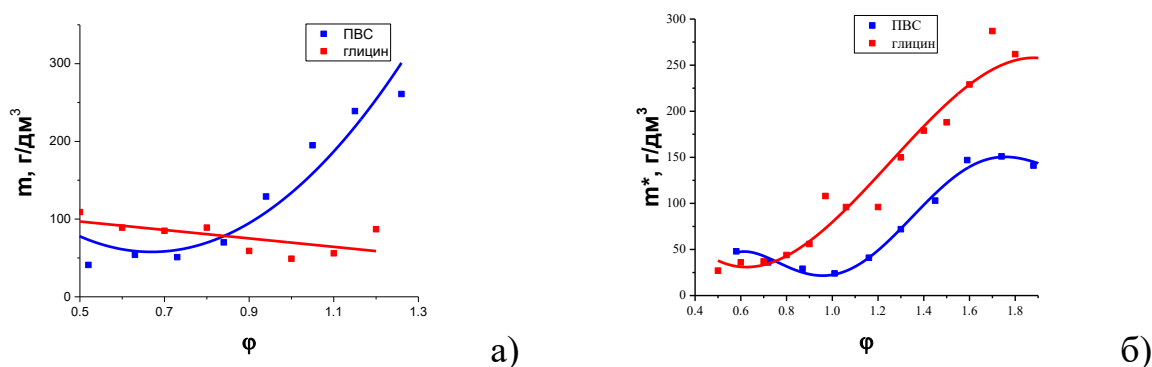


Рисунок 2 - Изменение насыпной массы до смешения порошков прекурсоров: а) оксида кобальта и б) оксида никеля от содержания топлива

<sup>1</sup>  $\phi$  – мольное отношение топливо/окислитель в окислительно-восстановительной реакции.



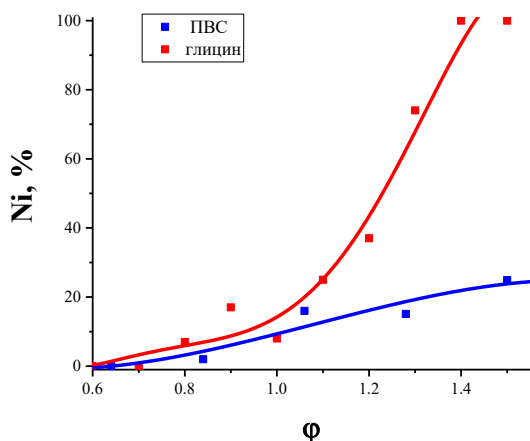


Рисунок 3 - Изменение содержания фазы никеля металлического в составе прекурсора оксида никеля в зависимости от содержания топлива

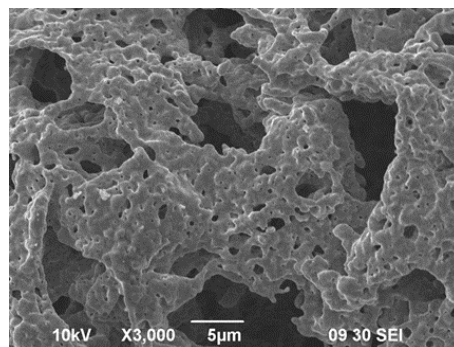


Рисунок 4 - Морфология порошка оксида никеля, полученного с глицином (φ=1.0)

РФА показывает, что формирование никеля металлического с ПВС начинается при  $\phi \sim 0.8-0.9$ , а с глицином – при  $\phi \sim 0.7-0.8$ . Надо отметить, что выбросы диоксида азота прекращаются раньше достижения точки эквивалентности окислительно-восстановительной реакции с глицином, при  $\phi = 0.7$ . Скорее всего это связано с каталитическим эффектом восстановления оксидов азота на частицах никеля металлического.

В прекурсорах оксида кобальта доминирует фаза  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Фаза  $\text{CoO}$  появляется только в образцах, полученных с ПВС при  $\phi > 1$ .

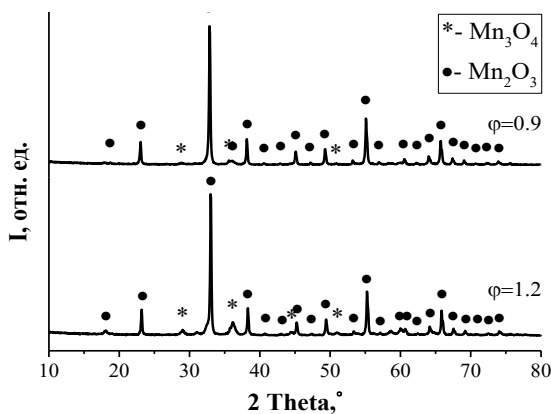


Рисунок 5 - Дифрактограммы образцов оксида марганца, полученных с глицином после 5 ч отжига при 600°C

Реакции синтеза оксида марганца демонстрируют аналогичные тенденции по нарастанию интенсивности горения вблизи точки эквивалентности, когда потери материала с отходящими газами достигают максимума. После синтеза прекурсоры оксида марганца содержат смесь оксидов  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (рис. 5) в виде агрегатов первичных субмикронных кристаллитов (рис. 6).

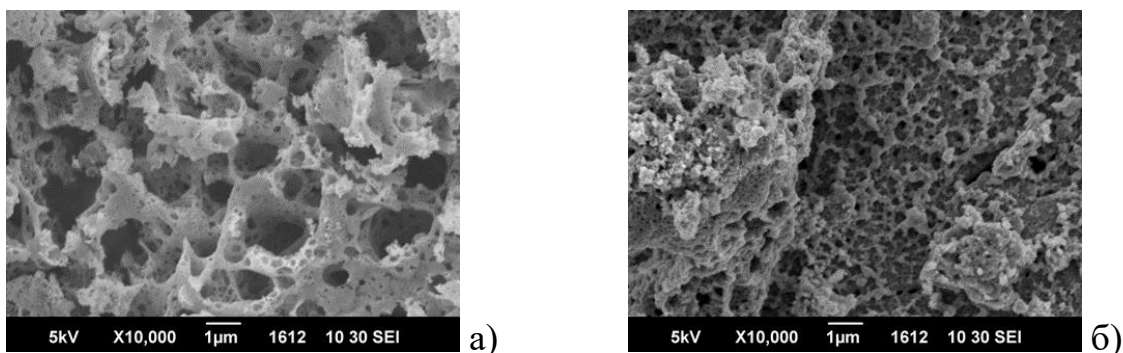


Рисунок 6 - Морфология порошков оксида марганца, полученных с:  
а) ПВС и б) глицином

Эксперимент по синтезу оксида лития ( $2.037 \text{ г Li}_2\text{O}$ ) с глицином проводили при  $\phi=0.5$ . Возгорание начинается до гелирования раствора и сопровождается высоким открытым пламенем и выбросом газов и материала (рис. 7а). Такой характер реакции означает увеличение интенсивности и скорости горения из растворов. Дальнейшее увеличение содержания глицина приближает ее к взрыву.

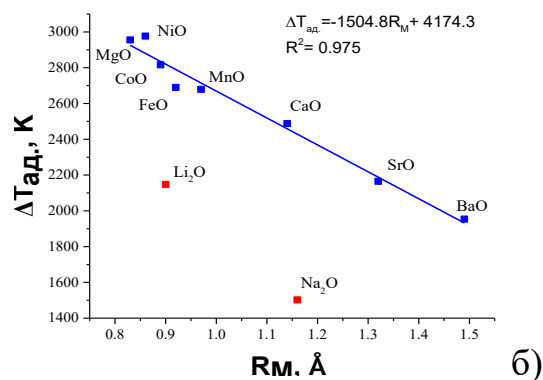


Рисунок 7 – а) Фото процесса синтеза оксида лития с глицином при  $\phi=0.5$ ;  
б) изменение температурного адиабатического эффекта,  $\Delta T_{ад}$ , реакций горения при синтезе оксидов MO (тип NaCl) и  $M_2O$  с глицином от кристаллографического радиуса катиона, M, КЧ=6

Тепловые эффекты реакций синтеза оксидов *d*-металлов можно оценить по температурному эффекту адиабатической реакции,  $\Delta T_{ад}$  (рис. 7б). 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  $\Delta T_{ад}$  рассчитывают по уравнению 1:

$$\Delta T_{ад} = T_{ад} - T_{возг} = \frac{\sum_i \Delta H_i^r - \sum_k \Delta H_k^p}{\sum_j C_j^p} \quad (1)$$

где  $\Delta H_i^r$  и  $\Delta H_k^p$  – энтальпии реагентов и продуктов реакции при стандартных условиях окружающей среды,  $C_j^p$  – изобарные теплоемкости продуктов

реакции при нормальных условиях;  $\Delta T_{ад}$  возрастает с уменьшением ионного радиуса катиона в соответствии с уравнением 2:

$$\Delta T_{ад} = -1504.8R_M + 4174.3 \quad (2)$$

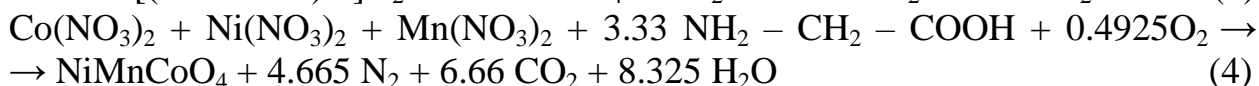
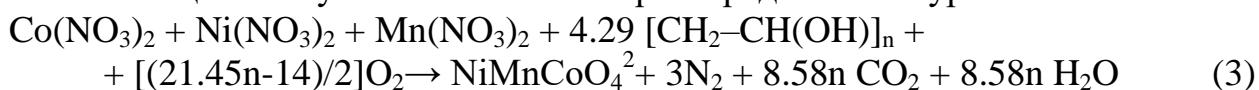
где  $R_M$  – кристаллографический ионный радиус катиона М. Хотя реальные температуры реакций горения существенно ниже их адиабатических температур, зависимость от размера катионов в целом сохраняется.

Эксперименты по синтезу оксидов никеля, кобальта и марганца выявили главные плюсы и минусы синтеза в реакциях горения. Основной проблемой является унос порошка прекурсора из реактора. Как показали предварительные эксперименты, добавление к глицину лимонной кислоты снижает скорость и температуру горения при синтезе оксида кобальта. Этот прием имеет перспективу применения.

Большим «плюсом» при выборе реакций горения при получении NMC-111 является морфология получаемых порошков прекурсоров, их дисперсность, неравновесность химического состава, наличие углеродных примесей. Эти факторы в процессе дальнейшей пропитки растворами соединений лития и отжиге будут обеспечивать быстрое формирование кристаллической структуры электродного материала с сохранением высокой дисперсности, а также дают возможность регулировать удельную поверхность и достигать нужные эксплуатационные характеристики ЛИА.

#### *Синтез NMC-111 с глицином и ПВС (двухстадийная схема)*

Теоретическое описание окислительно-восстановительных реакций с ПВС и глицином в условиях стехиометрии представлено уравнениями 3 и 4:



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  $\text{NiMnCoO}_x$  в режиме окислительного горения ( $\phi=0.5$ ) из растворов с концентрацией  $[\text{NiMnCoO}_x]$  179 - 185 г/дм<sup>3</sup>;

2. в данных условиях максимальная температура горения равна  $220 \pm 11.5^\circ\text{C}$ , несколько повышаясь с увеличением массы получаемого оксида, не создает пожароопасных ситуаций (рис. 8а).

---

<sup>2</sup>Теоретический состав, соответствующий шпинели, взят условно и может быть получен после отжига при  $850^\circ\text{C}$ . Прекурсор после окончания реакции горения не однофазный.

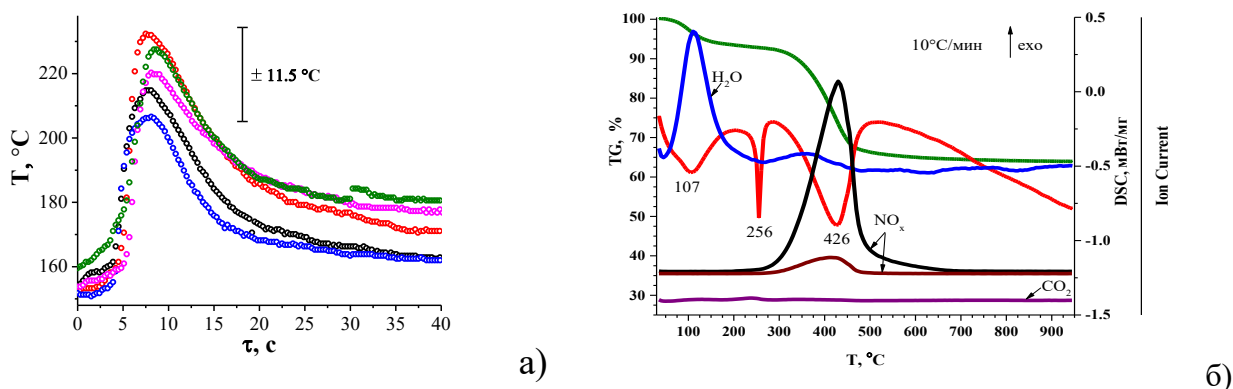


Рисунок 8 - а) Температурный профиль реакции горения  $\text{NiMnCoO}_4$  и б) термограмма прекурсора NMC-111, полученного при синтезе с глицином ( $\varphi=0.5$ )

3. недостатком данного варианта реакции горения с глицином является выделение оксидов азота. Как показали результаты термического анализа, в составе прекурсора  $\text{NiMnCoO}_x$  сохраняется до 28% нитратных групп, разлагающихся в области  $425^\circ\text{C}$  (рис. 8б). В прекурсор обнаружены фазы  $\text{CoMnO}_3$ ,  $\text{CoNiO}_2$  и  $\text{Ni}$ .

Порошки опытных партий NMC-111 после помола, представляли овальные нано- и субмикронные частицы, собранные в агрегаты (рис. 9), с пиком распределения 2-4 мкм и удельной поверхностью равной  $0.21 \text{ м}^2/\text{г}$  (синтез с глицином) и  $1.78 \text{ м}^2/\text{г}$  (синтез с ПВС).

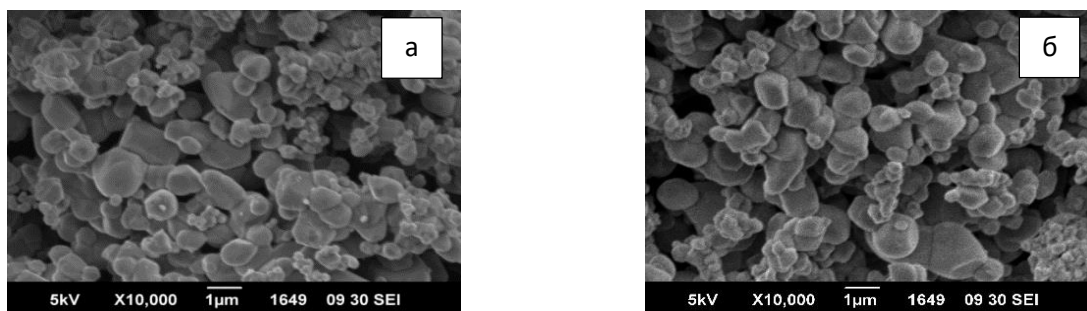


Рисунок 9 - Микрофотографии опытных образцов  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , полученных: а) с ПВС, б) с глицином

Опытные образцы имеют хорошо сформированную кристаллическую решетку с высоким фактором  $R_2$ , что указывает на незначительное смешение никеля и лития (табл. 1). Методика с глицином более удобна для применения, поэтому она была защищена патентом РФ № 2451369 от 20.05.2012.

Таблица 1 – Параметры кристаллических ячеек опытных образцов NMC-111

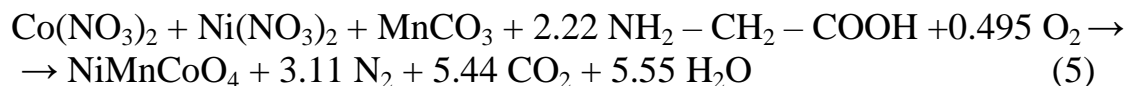
Топливо	Параметры кристаллической решетки				
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$R_1$	$R_2$
ПВС	$2.8586 \pm 0.0005$	$14.2157 \pm 0.0002$	$100.60 \pm 0.0179$	0.53	1.47
Глицин	$2.8518 \pm 0.0016$	$14.1806 \pm 0.0008$	$99.87 \pm 0.0568$	0.50	1.56

Нами для ПАО Сатурн (г. Краснодар) с целью проведения стендовых испытаний ЛИА была наработана опытная партия материала NMC-111 массой 10 кг, разработано ТУ 2123-005-04683390-2010, зарегистрирован паспорт безопасности химической продукции и получено экспертное заключение о токсичности и опасности вещества под номером ВТ №003343. Физико-химические характеристики NMC-111 полностью соответствуют ТУ 2123-005-04683390-2010.

*Синтез и характеристики  $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ , в реакциях горения с глицином и карбонатом марганца (двухстадийная схема)*

Подавление образования диоксида азота возможно за счет увеличения количества топлива в реакционной среде. Однако, в случае тройного смешанного оксида это повышает скорость реакции горения и количество газообразных продуктов горения. Поэтому был разработан вариант синтеза с заменой нитрата марганца на карбонат марганца. В результате уменьшения относительного содержания топлива (глицина), рассчитываемого на содержание в исходном растворе нитратов, скорость реакции снижалась, т.к. часть тепла реакции горения расходовалась на термолиз балластного компонента (карбонат марганца). Затем прекурсор смешанного оксида смешивали с карбонатом лития и отжигали при температурах до 900°C.

Получение  $NiMnCoO_4$  с глицином и карбонатом марганца протекает с полным восстановлением оксидов азота, если соотношение компонентов отвечает требованиям стехиометрии окислительно-восстановительной реакции (5), т.е. при  $\varphi=1$ :



После предварительных экспериментов наиболее приемлемыми режимами синтеза смешанного оксида  $NiMnCoO_x$ , признаны стехиометрический и восстановительный. Измерение температуры реакции горения  $NiMnCoO_x$  с глицином ( $\varphi=1.5$ ) и карбонатом марганца показало, что среднее значение максимальной температуры горения (рис. 10а) достигло  $615 \pm 29^\circ C$ , время реакции возросло до 50-70 с. Примеси углеродный компонент из прекурсора удаляются при  $295^\circ C$  и  $500^\circ C$  (рис. 10б).

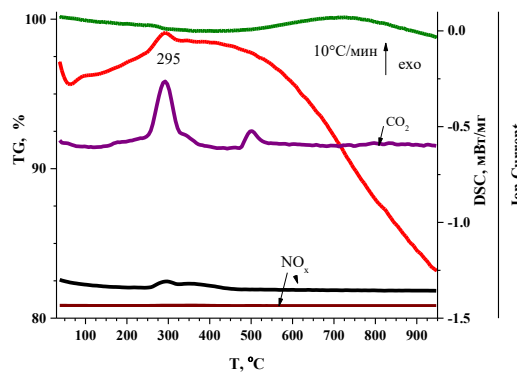
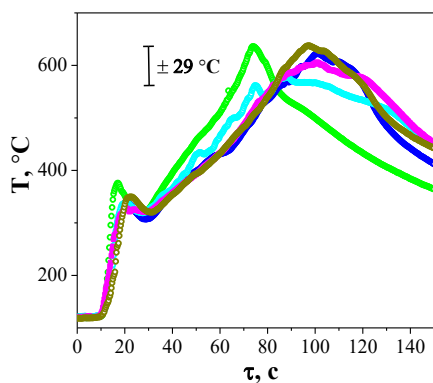


Рисунок 10 – а) Температурный профиль реакции горения и б) термограмма NiMnCoO<sub>x</sub> с глицином ( $\varphi=1.5$ ) и «MnCO<sub>3</sub>»

Для ПАО «Сатурн» была синтезирована укрупненная партия NMC-111 массой 1.5 кг. После наработки тройной оксид тщательно усредняли, определяли содержание NiMnCoO<sub>4</sub> (ППП при 850°C), пропитывали раствором нитрата лития и выдерживали 10-12 часов, после чего сушили при температуре 200-250°C. Далее полупродукт отжигали при 600-650°C в течение 6-8 ч. После отжига порошок усредняли помолом в течение 1 ч с нагрузкой 1:3. Синтез NMC-111 вели отжигом при температурах 850 - 890°C. Отжиг придает образцам монофазность с  $R_2=1.54-1.56$  (рис. 11), материалы представляют собой агломераты частиц размером 4-12 мкм (рис. 12).

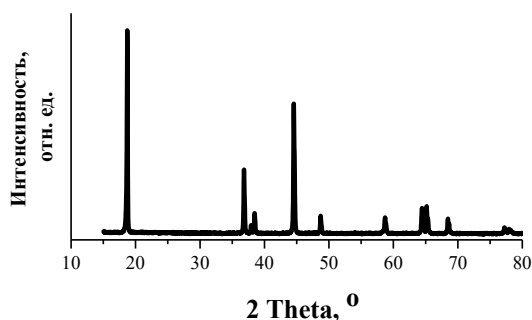


Рисунок 10 - Дифрактограмма NMC-111 после 890°C

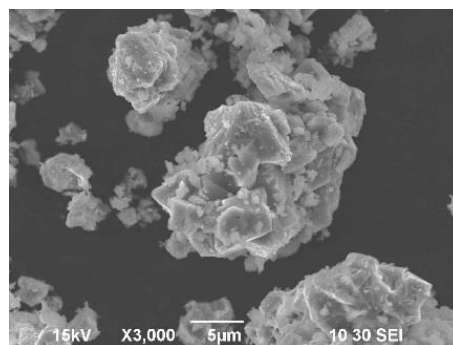


Рисунок 11 - Морфология NMC-111 890°C

*Синтез LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>, в реакциях со смесью топлив – глицин и лимонная кислота (двухстадийная схема)*

С целью снижения интенсивности процесса, гарантированного исключения образования диоксида азота и уменьшения температуры реакции горения, было проведено исследование эффекта замены части глицина на менее энергичный компонент внутреннего топлива – лимонную кислоту. Установлено, что оптимальное соотношение «топливо: окислитель» равно 1.90–2.36 г на 1 г получаемого оксида NiMnCoO<sub>4</sub>; соотношение лимонная кислота: глицин ~2:1 (по массе); максимальная расчетная масса получаемого оксида для реактора на 5 дм<sup>3</sup> равна 54 г.



Перевод реакции образования смешанного оксида  $\text{NiMnCoO}_x$  в область восстановительного горения ( $\sum\varphi=1.72-1.80$ ) позволяет вести синтез без образования диоксида азота и потерь порошка оксида. Исследование профиля горения 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. 13а). Данной температуры и времени горения недостаточно для формирования однофазного оксида  $\text{NiMnCoO}_4$ , но она технологична для синтеза химически активного и тонкодисперсного прекурсора сложного оксида. Согласно данным РФА (рис. 13б) в составе прекурсора присутствуют  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ,  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoNiO}_2$  и  $\text{Ni}$ .

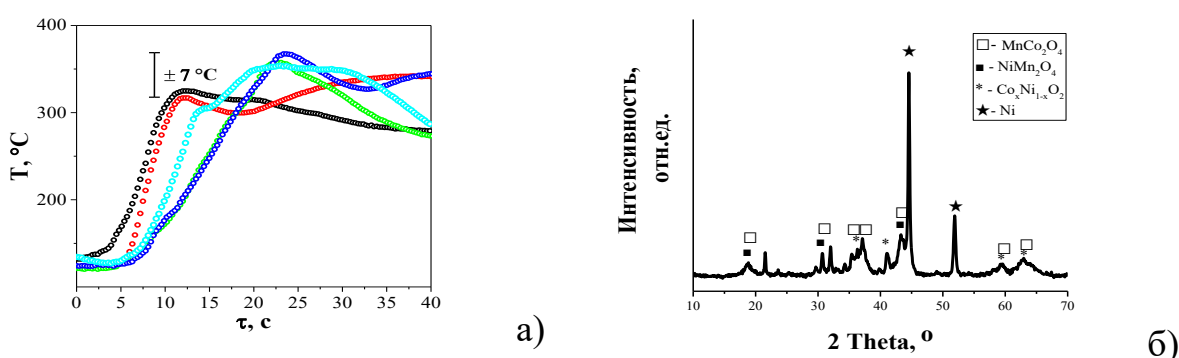


Рисунок 13 - а) Температурный профиль реакции получения и б) дифрактограмма прекурсора  $\text{NiMnCoO}_4$ , синтезированного с глицином ( $\varphi = 0.72$ ) и лимонной кислотой ( $\varphi = 1.08$ )

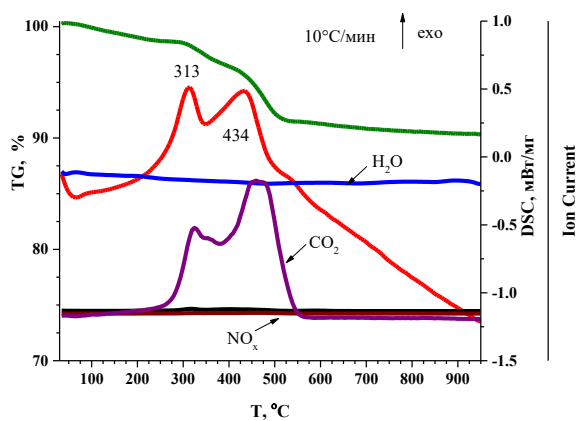


Рисунок 14 – Термограмма прекурсора  $\text{NiMnCoO}_4$ , полученного при синтезе со смесью топлив: лимонная кислота и глицин

составила 9.67% и, очевидно, соответствует содержанию углерода в прекурсоре.

По результатам синхронного термоанализа (рис. 14) установлено, что при  $313^\circ\text{C}$  и  $432^\circ\text{C}$  происходит окисление примеси углерода с выделением  $\text{CO}_2$ . Поскольку в газовой смеси не зафиксированы следы  $\text{NO}_x$ , можно сделать вывод о полной конверсии нитратных групп в процессе окислительно-восстановительной реакции. В отходящих газах нет следов воды, что означает полное окисление углеводородных цепочек топлива при горении. После  $600^\circ\text{C}$  масса образца стабилизируется. Убыль массы от 25 до  $950^\circ\text{C}$

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

Цель разработки одностадийного процесса – достижение сокращения числа операций и повышение точности дозировки и выбранной стехиометрии. Однако, синтез из растворов с нитратами лития, никеля, кобальта и марганца, представляют собой весьма бурные реакции горения. Поэтому первоначально были проверены приемы уменьшения интенсивности процесса, установленные для двухстадийных схем.

В реализации этой задачи можно комбинировать уже найденные приемы управления интенсивностью реакций горения из растворов, а именно:

- 1) замедление скоростей реакции горения за счет формирования глицин-цитратных и цитрат-нитратных комплексов;
- 2) уменьшение скорости реакции горения за счет снижения удельной доли окислителя в реакционном растворе,
- 3) использование в качестве балластных компонентов карбонатов марганца (никеля или кобальта), лития, образующих цитраты, разлагающиеся при окислении глицин-нитратных ксерогелей.

Одноступенчатый синтез материала положительного электрода NMC-111 в реакции горения, вели:

1. вводя одновременно в исходный реакционный раствор нитратов соответствующих металлов два хелатирующих агента – глицин и лимонную кислоту в количествах 0.4-0.8 г и 1.0-2.0 г на 1 г NMC-111, 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 добавляли стехиометрическое количество карбоната лития (уравнение 6).

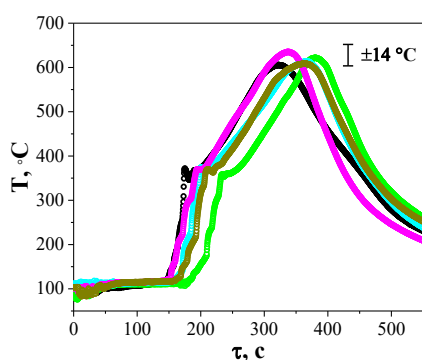
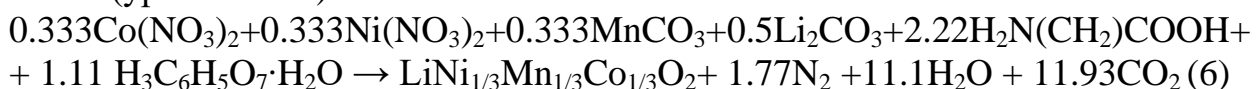


Рисунок 15 – Изменение температуры горения ксерогеля при синтезе NMC-111

Установлено, что максимальная температура реакции горения при синтезе 5 г NMC-111 по одноступенчатой методике равна  $617 \pm 14^\circ\text{C}$  (рис. 15). Температура начала горения составляет  $120-130^\circ\text{C}$ , происходит возгорание хелатных комплексов глицина с нитратами никеля и/или кобальта. Разложение цитратных комплексов протекает при  $370-380^\circ\text{C}$ . Увеличение массы загрузки незначительно увеличивает температуру и скорость превращения, 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  $\sum\varphi > 1$ , 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.

Для образца, полученного по одноступенчатой технологии в интервале 80-220°C, фиксируется потеря 1.79% сорбированной воды (рис. 16а). Экзо-эффект при 320.5°C указывает на окисление свободного углерода ( $\Delta m = 5.91\%$ ) а не фрагментов топлива, т.к. характерного для них параллельного выделения воды нет. По данным масс-спектрометрии литий из образца не улетучивается. Нет выделения и оксидов азота, что свидетельствует о полной конверсии нитрат-ионов.

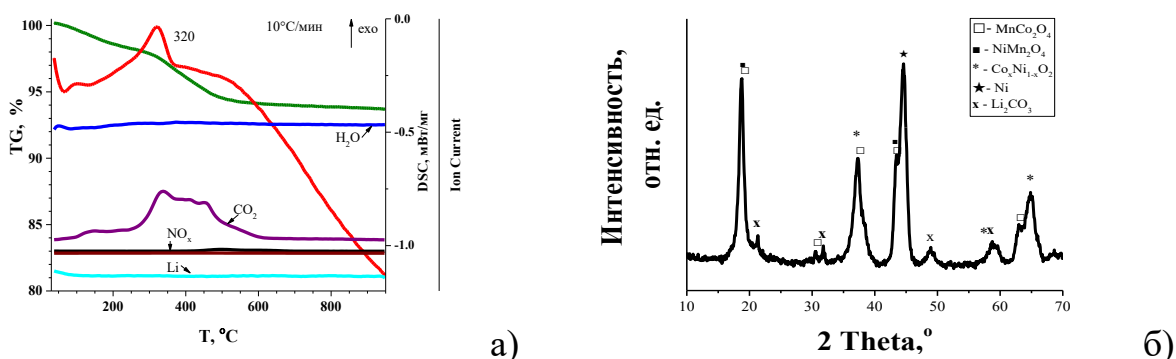


Рисунок 16 - а) Термограмма и б) дифрактограмма прекурсора NMC-111, полученного по одноступенчатой методике.

Прекурсор NMC-111 содержит  $MnCo_2O_4$ ,  $NiMn_2O_4$ ,  $Co_xNi_{1-x}O_2$  и  $Li_2CO_3$  (рис. 16б). После отжига при 900-950°C образцы становились монофазными (табл. 2), морфология образцов представлена на рис. 17.

Таблица 2 – Параметры элементарных кристаллических ячеек образцов NMC, полученных по одностадийной методике

№ образца	T, °C отжига	a, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>	R <sub>2</sub>
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

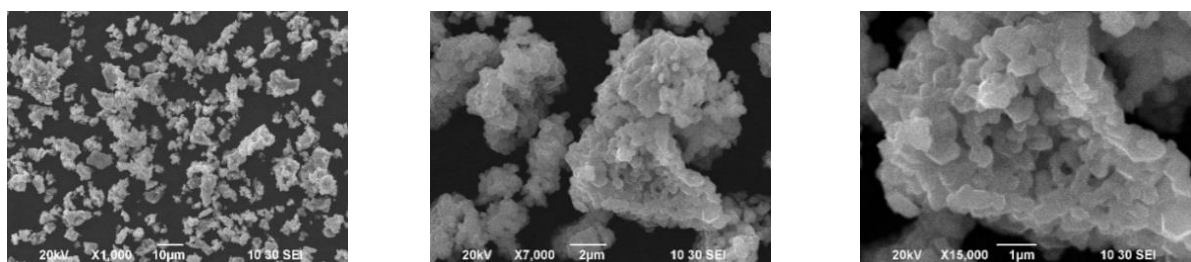


Рисунок 17 – Морфология NMC-111, полученного по одностадийной методике (1 образец) при разных увеличениях

### Получение NMC с боратным покрытием

Одна из нерешенных до конца проблем при производстве катодных материалов ЛИА – это химическое взаимодействие с электролитом.  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  (LBO) – перспективный материал для создания эффективного защитного покрытия. 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 ( $715^\circ\text{C}$ ) обеспечит растекание расплава микроэвтектики по поверхности агрегатов частиц.

Смешением в мельнице NMC-111 и LBO в течение 2 ч были получены три образца композитов: NMC-111 с 0, 1 и 3 масс. % LBO. 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  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ , для покрытия расплавом эвтектики температура обработки выбрана равной  $750^\circ\text{C}$ . Первую термообработку катодного порошка проводили в течение 5 ч при  $750^\circ\text{C}$ . После отжига образцы подвергали помолу, а затем термообработку при  $750^\circ\text{C}$  в течение 5 ч повторяли. Повторный отжиг нужен для лучшего растекания микроэвтектики, обогащенной боратом лития, и повышения качества покрытия. 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 (табл. 3).

Из значения плотности LBO ( $2.15 \text{ г/см}^3$ ) и удельной поверхности порошка NMC-111 ( $\approx 4.6 \text{ м}^2/\text{г}$ ) была рассчитана ожидаемая толщина защитного покрытия. Для композита NMC-111/1%LBO она составляет 1.7 нм, а для NMC-111/3%LBO – 5.2 нм. Анализ ПЭМ-изображений дал значение толщины покрытия 8-10 нм для 1% LBO.

Таблица 3 - Характеристики исследованных образцов NMC-111 до и после покрытия

% LBO	Параметры решетки				$S_{\text{уд.}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$\rho, \text{ г/см}^3$
	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$R_1$	$R_2$		
NMC-111	$2.858 \pm 0.001$	$14.233 \pm 0.001$	0.49	1.4	$2.69 \pm 0.12$	$4.650 \pm 0.004$
1%	$2.858 \pm 0.001$	$14.234 \pm 0.001$	0.47	1.3	$2.87 \pm 0.24$	$4.620 \pm 0.007$
3%	$2.857 \pm 0.001$	$14.224 \pm 0.001$	0.46	1.6	$1.58 \pm 0.04$	$4.473 \pm 0.003$

**В четвертой главе:** изложены результаты электрохимических испытаний полученных катодных материалов, обсуждаются причины, определяющие значения удельной разрядной емкости и ее падения при продолжительном циклировании.

### Результаты испытаний NMC-111 (методика 1)

Длительные циклические испытания нескольких батарей ЛИГП-50, положительные электроды которых были изготовлены из опытной партии, полученной по методике 1 показали высокую сохранность разрядной емкости (рис. 18).

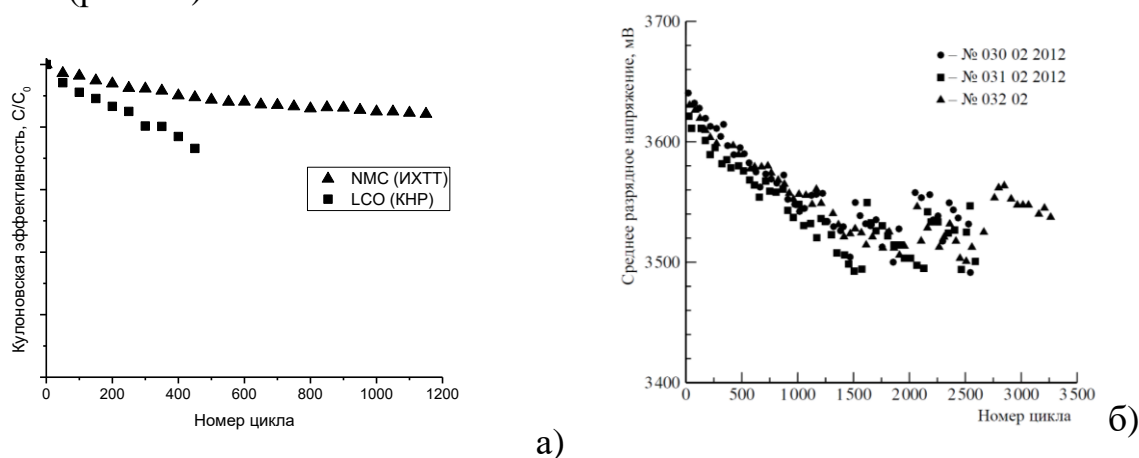


Рисунок 18 – Результаты стендовых циклических испытаний ЛИА с NMC-111: а) Изменение кулоновской эффективности при циклировании в сравнении с ЛИА (LCO (KHP) при ресурсных испытаниях батареи ЛИГП-50 в течение 3 лет: б) зависимость среднего разрядного напряжения

Потери энергии не превышали 30% после 2000 циклов с глубиной разряда 70%, что отвечает требованиям по циклическому ресурсу для аккумуляторов космического назначения, функционирующих на геостационарных орбитах.

### Электрохимические характеристики электродов из NMC-111 (одностадийный процесс)

Максимальная разрядная емкость на 3-м цикле составила 150.5 мА·ч/г, минимальная разрядная емкость на 3-м цикле формирования равна 131.1 мА·ч/г (рис. 19а). Кулоновская эффективность составляет 96.0-99.8% (рис. 19б).

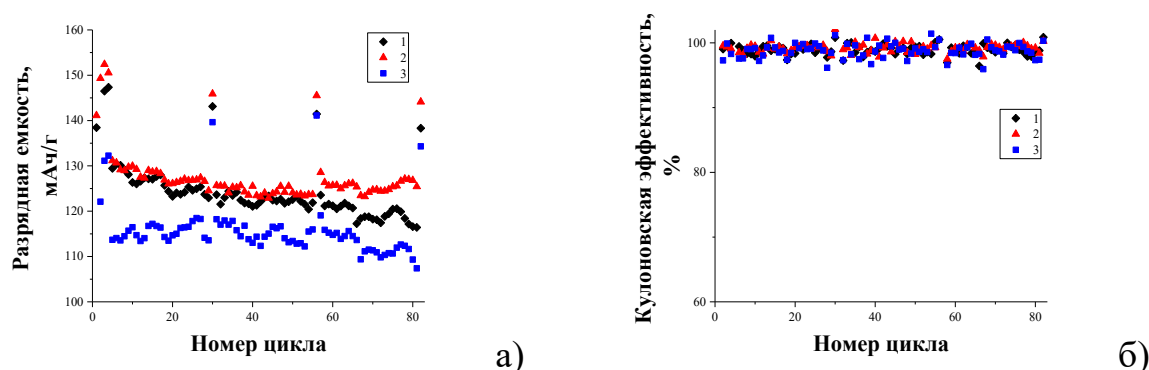


Рисунок 19 - а) Результаты гальваностатического циклирования образцов 1, 2 и 3 для контрольных циклов (4, 30, 56, 82 циклы) при  $I_{зар} = I_{раз} = C/10$  ( $C$  – разрядная емкость 3-го цикла), для ускоренного циклирования (5-29, 31-55, 57-81 циклы) при  $I_{зар} = C/5$ ,  $I_{раз} = C/2$  и напряжении конца заряда  $U_{EOC} = 4.23$  В; б) зависимость кулоновской эффективности от номера цикла

Электрохимические характеристики образцов NMC-111, с боратным покрытием,  $\text{Li}_3\text{BO}_3$

Циклирование проводили в диапазоне потенциалов 2.5–4.2 В (отн.  $\text{Li}^0/\text{Li}^+$ ) при значениях нормированного тока заряда и разряда 0.1С, 0.2С и 0.5С с возвратом к скорости 0.1С (рис. 20), после чего ячейки подвергали длительному циклированию в режиме 0.5С (рис. 21). Как видно из рис. 20, разрядная емкость электрода на основе композита NMC-111/LBO (1%) на протяжении всех 40 циклов превышает значения других образцов.

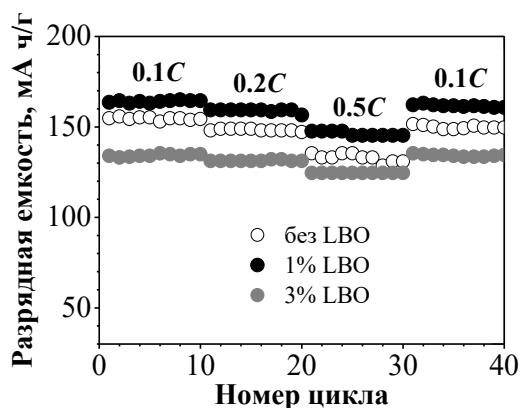


Рисунок 20 - Зависимость разрядной емкости от номера цикла при различных значениях нормированного тока разряда для электрохимических ячеек  $\text{Li} | \text{Li}^+ | \text{NMC-111}$

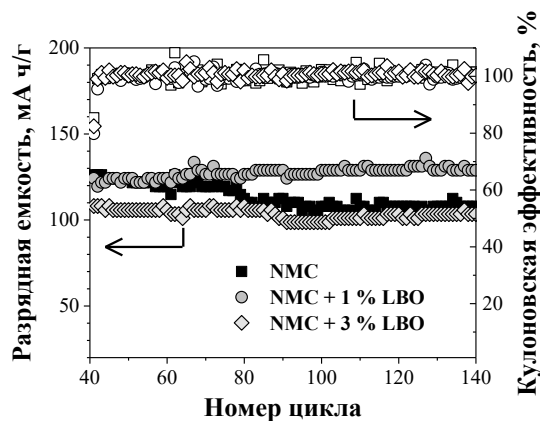


Рисунок 21 - Зависимость разрядной емкости и кулоновской эффективности от номера цикла для электрохимических ячеек  $\text{Li} | \text{Li}^+ | \text{NMC-111}$  (нормированная плотность тока разряда 0.5С)

Образцы NMC-111 без покрытия и с 3% LBO обладают очень хорошей обратимостью процессов внедрения-экстракции лития (кулоновская эффективность 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 ( $\approx 160$  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. Интересно, что для всех образцов снижение разрядной емкости при увеличении нормированного тока разряда сопровождается, тем не менее, ростом кулоновской эффективности.

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 (рис. 20). Это подтверждается дальнейшим длительным циклированием тех же ячеек в режиме 0.5С (рис. 21, циклы от 40-го до 140-го). 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. 21).

Покрытый LBO 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 основы получения положительного электродного материала NMC-111 для ЛИА в реакциях горения. Они представляют собой единую методологическую платформу для всей линейки электродов на основе литий-никель-марганец-кобальт оксидных материалов.

Как показали исследования и испытания укрупненных партий NMC-111 разработанные методики синтеза в реакциях горения позволяют регулировать такие важные характеристики порошков положительных электродов ЛИА, как морфология, дисперсность и насыпная плотность, а также варьировать размеры частиц, удельную поверхность, форму частиц и агломератов порошков для выбора оптимальных сочетаний физико-химических и эксплуатационных характеристик.

Полученные экспериментальные данные по синтезу в реакциях горения показывают, что все они, в отличие от 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 NMC-111, но и других материалов для положительных электродов ЛИА типа  $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiMO}_2$ ;  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ,  $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiM}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiM}_2\text{O}_4$ , где  $\text{M}=\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$  и т.п. Методики синтеза подобных материалов могут быть реализованы на простом и типовом технологическом оборудовании. Ожидаемые затраты электроэнергии будут ниже, чем по твердофазной технологии и/или технологии осаждения из растворов за счет экономии от использования энергии окислительно-восстановительных реакций при взаимодействии компонентов.

### **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 м<sup>2</sup>/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  $367\pm 7^\circ\text{C}$  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  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  в качестве защитного слоя, нанесенного на поверхность NMC-111: нанесение 1 масс. %  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  значительно повышает стабильность циклирования положительного электрода, разрядная емкость сохранялась практически неизменной на протяжении 140 циклов при 0.5C.

В приложении приведены зарегистрированные в РФ документы по  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , полученному в ИХТТ УрО РАН, а именно: ТУ 2123-005-04683390-2010, паспорт безопасности химической продукции и экспертное заключение о токсичности и опасности вещества под номером ВТ №003343.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

**Статьи в рецензируемых 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.
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.
8. Effect of lithium borate coating on the electrochemical properties of  $\text{LiCoO}_2$  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.

#### 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.

#### Тезисы конференций:

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  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ / **К.В. Нефедова**, О.В. Сивцова, В.Д. Журавлев и др.// Порядок, беспорядок и свойства оксидов ODPO-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  $\text{NiMnCoO}_x$  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.