



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 4. С. 375–384

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2025, vol. 25, iss. 4, pp. 375–384

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-4-375-384>, EDN: KGCKKD

Научная статья

УДК 541.136+544.643.076.2+620.22

Исследование влияния параметров процесса соосаждения на физико-химические характеристики прекурсора катодного материала NCM811



А. А. Коржаков¹✉, М. В. Ларина¹, В. В. Пакальник¹, С. В. Махов²,
Д. М. Богатырев¹, Е. А. Иванова¹, Л. В. Машьянова¹

¹1000 «Институт Гипроникель», Россия, 195220, г. Санкт-Петербург, Гражданский проспект, д. 11

²АО «Кольская ГМК», Россия, 184505, Мурманская область, г. Мончегорск, территория Промплощадка КГМК

Коржаков Алексей Алексеевич, научный сотрудник лаборатории гидрометаллургии, KorzhakovAA@nornik.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9361-8165>

Ларина Мария Владимировна, старший научный сотрудник лаборатории гидрометаллургии, LarinaMV@nornik.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7205-1734>

Пакальник Владимир Валентинович, научный сотрудник лаборатории гидрометаллургии, PakalnisVV@nornik.ru, <https://orcid.org/0009-0005-7013-5992>

Махов Семён Викторович, кандидат химических наук, начальник гидрометаллургического отдела, MakhovSV@kolagmk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0938-9660>

Богатырев Дмитрий Михайлович, научный сотрудник, BogatyrevDM@nornik.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2297-6608>

Иванова Елена Андреевна, инженер 2-й категории, IvanovaElAn@nornik.ru, <https://orcid.org/0009-0004-6957-5141>

Машьянова Лилия Валерьевна, кандидат химических наук, заведующий сектором лаборатории гидрометаллургии, YafarovaLV@nornik.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7572-2209>

Аннотация. Подбор параметров синтеза прекурсоров катодных материалов состава NCM является одним из превалирующих факторов, оказывающих существенное влияние на химический состав, насыпную плотность, микроструктуру поверхности, электрохимические характеристики и ресурс получаемых впоследствии катодных материалов. В данной работе исследуется варьирование скорости перемешивания, pH, концентрации комплексообразующего агента, мольное соотношение концентраций NH₃/р-р сульфатов. Точный контроль в процессе соосаждения сульфатов переходных металлов позволил получить материал с улучшенными физико-химическими характеристиками в реакторе периодического действия.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, катодные материалы, NCM, прекурсоры, рСАМ, соосаждение

Для цитирования: Коржаков А. А., Ларина М. В., Пакальник В. В., Махов С. В., Богатырев Д. М., Иванова Е. А., Машьянова Л. В. Исследование влияния параметров процесса соосаждения на физико-химические характеристики прекурсора катодного материала NCM811 // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 4. С. 375–384. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-4-375-384>, EDN: KGCKKD

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Study of the influence of co-precipitation process parameters on the physicochemical characteristics of the precursor of the cathode material NCM811

А. А. Коржаков¹✉, М. В. Ларина¹, В. В. Пакальник¹, С. В. Махов²,
Д. М. Богатырев¹, Е. А. Иванова¹, Л. В. Машьянова¹

¹LLC Gipronickel Institute, 11 Grazhdansky Prospect, Saint Petersburg 195220, Russia

²JSC Kola MMC, territory of the Kola MMC industrial site, Monchegorsk 184505, Murmansk region, Russia

Aleksey A. Korzhakov, KorzhakovAA@nornik.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9361-8165>

Mariya V. Larina, LarinaMV@nornik.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7205-1734>

Vladimir V. Pakalnis, PakalnisVV@nornik.ru, <https://orcid.org/0009-0005-7013-5992>

Semen V. Makhov, MakhovSV@kolagmk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0938-9660>



Dmitriy M. Bogatyrev, BogatyrevDM@nornik.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2297-6608>

Elena A. Ivanova, IvanovaElAn@nornik.ru, <https://orcid.org/0009-0004-6957-5141>

Liliya V. Mashyanova, YafarovaLV@nornik.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7572-2209>

Abstract. Selection of parameters for the synthesis of precursors for NMC cathode materials is one of the prevailing factors that have a significant impact on the chemical composition, bulk density, surface microstructure, electrochemical characteristics and service life of the resulting cathode materials. In this paper, we study the variation of the mixing rate, pH, concentration of the complexing agent, and the molar ratio of NH₃/ sulphate solution concentrations. The strict control during co-precipitation has made it possible to obtain a material with obviously preferable physicochemical characteristics.

Keywords: lithium-ion batteries, cathode materials, NCM, precursors, pCAM, coprecipitation

For citation: Korzhakov A. A., Larina M. V., Pakalnis V. V., Makhov S. V., Bogatyrev D. M., Ivanova E. A., Mashyanova L. V. Study of the influence of co-precipitation process parameters on the physicochemical characteristics of the precursor of the cathode material NCM811. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 4, pp. 375–384 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-4-375-384>, EDN: KGCKKD

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Производство как самих литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), так и компонентов для изготовления ЛИА является одной из самых стремительно растущих и быстро развивающихся отраслей промышленности [1]. К сегодняшнему времени, начиная с момента коммерциализации в начале 1990-х гг., был достигнут огромный прогресс в повышении функциональных характеристик литий-ионных аккумуляторов, таких как ёмкость, удельная мощность, срок службы и безопасность [2]. Значительную часть этого прогресса можно отнести к постоянному внедрению и усовершенствованию материалов, из всех составляющих компонентов ЛИА катодный материал (САМ) оказывает наибольшее влияние на характеристики аккумуляторов, поэтому он играет решающую роль в развитии отрасли литий-ионных технологий.

На данный момент разработано и внедрено в производство несколько типов катодных материалов, среди которых: фосфат лития-железа (LiFePO₄, LFP), оксид лития-кобальта (LiCoO₂, LCO), оксид лития-марганца (LiMn₂O₄, LMO), литий-никель-кобальт-алюминий-оксид (LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO₂, NCA) и литий-никель-марганец-кобальт-оксид (LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO₂, NCM). Из-за синергетического эффекта Ni, Co, Mn катодные материалы типа NCM являются одной из наиболее успешных комбинаций, обеспечивающих высокую плотность энергии, эффективность заряда/разряда, длительность срока службы и др. Еще одним из важных преимуществ САМ на основе NCM является возможность варьирования (в широких пределах) состава за счет изменения соотношения

Ni:Mn:Co, что позволяет создавать материалы для применения в конкретных областях и направлениях.

Для получения САМ адаптировано большое количество методов синтеза, среди которых: твердофазный, золь-гель, темплатный и гидротермальный синтез, распылительный пиролиз [3–6], однако одним из наиболее высокопроизводительных и широко используемых методов является соосаждение с последующим липирующим обжигом в атмосфере кислорода. В настоящее время до сих пор ведутся исследования по получению частиц катодных материалов различной формы и размеров (от нанометровых листов и даже точек до агломератов микронных размеров), однако в промышленности наиболее часто получают вторичные частицы сферической или приближенной к сферической форме с широким распределением по размерам (от 3 до 30 мкм) в зависимости от целей и области применения конечного аккумулятора.

Последние исследования и опыт промышленных производств подтверждают, что микроструктура поликристаллических САМ в значительной степени формируется на этапе синтеза предшественника катодного материала (pCAM), то есть Ni_{1-x-y}Mn_xCo_y(OH)₂, и оказывает существенное влияние на функциональные характеристики катодного материала. В процессе соосаждения к факторам, которые могут влиять на состав и морфологию частиц, относятся: значение pH, концентрация аммиака, температура и время реакции, скорость перемешивания и др., таким образом, установление влияния и уточнение параметров соосаждения являются важным звеном при разработке материалов с заданными функциональными характеристиками.



Целью исследования является экспериментальная оценка влияния варьируемых параметров: pH, скорость перемешивания, концентрация амиака и соотношения амиак/сульфаты на структуру и характеристики рСАМ типа NCM811.

Материалы и методы

Синтез прекурсора катодного материала рСАМ был получен методом соосаждения в реакторе периодического действия без отражательных перегородок, объем реактора 10 дм³. В качестве исходных реагентов использовали NiSO₄·6H₂O (Nornickel Harjavalta),

CoSO₄·7H₂O (Nornickel Harjavalta), MnSO₄·H₂O (Merck), гидроксид натрия (АО «ЭКОС-1») и гидроксид аммония (ООО «Сигма Тек») в качестве комплексообразующего агента. Молярное соотношение переходных металлов составило Ni : Co : Mn = 8 : 1 : 1. При проведении исследований варьировали следующие параметры: pH, концентрацию комплексообразователя, соотношение гидроксид аммония и скорость перемешивания, условия синтеза представлены в табл. 1. Концентрация смеси сульфатов переходных металлов, скорости подачи, температура и время реакции соосаждения были выбраны в качестве постоянных параметров и не варьировались в рамках данного исследования.

Таблица 1 / Table 1

Условия синтеза прекурсора Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂
Conditions for the synthesis of the precursor Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂

Образец / Sample	Скорость перемешивания, об/мин / Mixing speed, rev/min	pH	C _M NH ₃ , моль/л / mol/l	Соотношение NH ₃ /p-р сульфатов, моль/моль / Ratio of NH ₃ /sulphate solution, mol/mol
Диапазон / Range of variation	300–500	10.8–11.4	4–13.32	1.6–2.1
P-2	300	11.0	13.32	1.6
P-3	400	11.0	13.32	1.6
P-4	450	11.0	13.32	1.6
P-5	500	11.0	13.32	1.6
P-6	450	10.8	13.32	1.6
P-7	450	11.0	13.32	1.6
P-8	450	11.2	13.32	1.6
P-9	450	11.4	13.32	1.6
P-10	450	11.0	4.00	1.6
P-11	450	11.0	6.00	1.6
P-4	450	11.0	13.32	1.6
P-12	450	11.0	6.00	1.6
P-13	450	11.0	6.00	1.8
P-14	450	11.0	6.00	2.0
P-15	450	11.0	6.00	2.1

Исследование физико-химических характеристик

Рентгенофазовый анализ осуществлялся посредством использования многофункционального рентгеновского дифрактометра ДРОН-8 (АО «ИЦ «Буревестник») с применением рентгеновской трубки типа 1,5 БСВ-29Си. Условия съёмки: напряжение – 40 кВ, анодный ток – 20 мА, температура – 24°C, диапазон углов – 4–100°, шаг – 0.2°, экспозиция – 5 с. Морфология поверхности исследована методом растровой электронной микроскопии (сканирующий

двулучевой электронно-ионный микроскоп LYRA3 GMH, TESCAN), распределение частиц по размерам определялось методом лазерной дифракции (ANALYSETTE 22 NeXT, FRITSCH). Насыпная плотность (НП) порошков после утряски была определена на приборе ETD-1020x (Electrolab). Химический состав реагентов и всех продуктов исследовался методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанный плазмой на спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) EXPEC 6500.



Результаты и их обсуждение

Поскольку варьирование различных параметров синтеза не должно было оказывать существенного влияния на фазовый состав получаемых прекурсоров вследствие единой химической природы процесса, полученные данные рентгеновской дифракции близки для всех полученных образцов. На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы для образцов, полученных при варьировании различных параметров: pH раствора в реакторе, концентрации

раствора аммиака и соотношения концентраций аммиака и смеси сульфатов. Видно, что все полученные материалы демонстрируют идентичную дифрактограмму, которая соответствует $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (ICCD № 00-059-0463), при этом наблюдается незначительное смещение максимумов в положениях (0,0,1), (0,1,1) и (0,1,2) в сторону меньших углов, что говорит о присутствии ионов других металлов (cobальта, марганца) в решётке гидроксида. Незначительные уширение пиков могут быть следствием присутствия следовых количеств гетерогенита CoOOH .

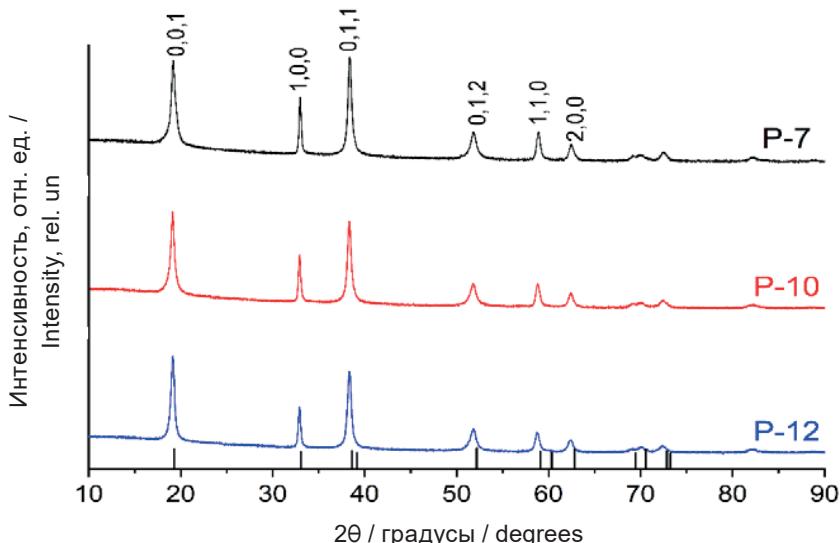


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных при варьировании различных условий синтеза: значения pH раствора (P-7), концентрации аммиака (P-10) и соотношения $\text{NH}_3/\text{p-p}$ сульфатов (P-12)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of samples obtained with varying of different synthesis conditions: pH solution value (P-7), ammonia solution concentration (P-10) and different ratios of $\text{NH}_3/\text{sulfates}$ (P-12)

Таким образом, основное влияние изменение условий синтеза будет оказывать на морфологию получаемых вторичных частиц и на их распределение по размерам.

Влияние скорости перемешивания

Интенсивное перемешивание в процессе соосаждения способствует более быстрому распределению ионов металлов и позволяет избежать избыточной локальной концентрации компонентов, что, в свою очередь, способствует образованию гомогенных по химическому составу частиц. Выбор оптимальной скорости перемешивания позволяет получить игольчатые частицы, толщиной 1–2 нм, которые в дальнейшем упаковываются в плотную гладкую сферу вторичных частиц [7]. Для таких частиц характерно высокое значение насыпной плотности после утряски ($\geq 1.5 \text{ г}/\text{см}^3$), что необходимо для

получения рСАМ с заданными характеристиками и достижения высоких электрохимических показателей катодного материала.

Экспериментально было проверено влияние скорости перемешивания в диапазоне 300–500 об/мин, результаты распределения частиц по размерам (табл. 2, рис. 2, 3) показывают, что наблюдается четкая корреляция между увеличением скорости перемешивания и уменьшением размера частиц (D_{10}, D_{50}, D_{90}), в то же время, согласно результатам сканирующей электронной микроскопии, увеличение скорости перемешивания приводит к образованию частиц с более регулярной сферической морфологией и более узкому распределению частиц по размерам, что коррелирует с результатами насыпной плотности после утряски (см. табл. 2).

Таблица 2 / Table 2

Результаты исследований прекурсоров
The results of precursor studies

Образец / Sample	Параметры синтеза / Synthesis parameters			Распределение частиц по размерам, мкм / Particle size distribution, microns			НП / Tap density
	pH	C _M NH ₃ , mol/l	Скорость перемешивания, об/мин / Mixing speed, rev/min	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	
P-2	11.0	13.32	300	6.2 ± 0.4	13.4 ± 0.1	25.6 ± 0.3	1.45
P-3			400	5.7 ± 0.5	11.4 ± 0.1	19.2 ± 0.1	1.66
P-4			450	5.9 ± 0.4	10.4 ± 0.2	16.9 ± 0.2	1.68
P-5			500	4.6 ± 0.3	8.4 ± 0.1	13.9 ± 0.2	1.72

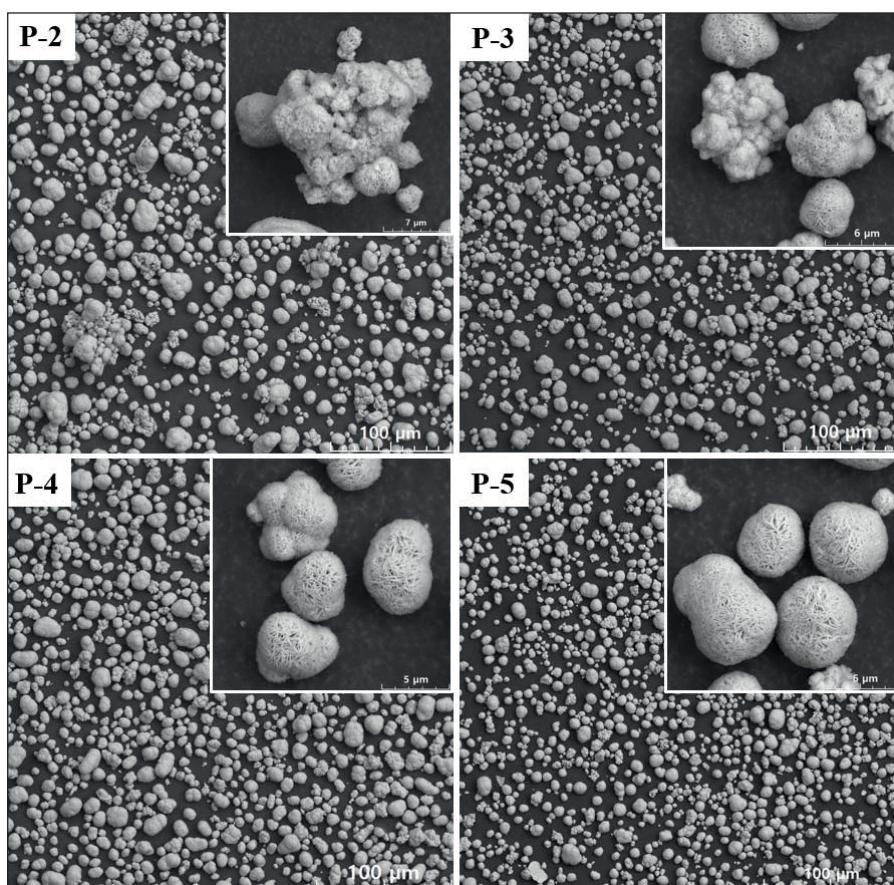


Рис. 2. Микрофотографии рСАМ, полученные при разных скоростях перемешивания, об/мин: Р-2 – 300, Р-3 – 400, Р-4 – 450, Р-5 – 500

Fig. 2. pCAM micrographs obtained at different mixing speeds, rpm: P-2 – 300, P-3 – 400, P-4 – 450, P-5 – 500

Таким образом, на основании полученных результатов оптимальная скорость вращения одноуровневой мешалки пропеллерного типа для реактора периодического действия без отражательных перегородок объемом 10 дм³ была определена на уровне 450 об/мин. При этом важ-

но отметить, что увеличение скорости перемешивания выше указанного значения приводит к получению вторичных частиц с более плотной морфологией, что, в свою очередь, может оказать негативное влияние на электрохимические характеристики катодного материала.

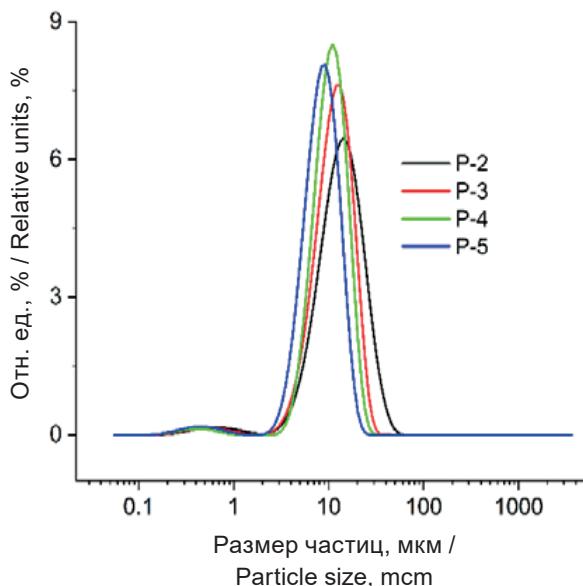


Рис. 3. Результаты исследования распределения частиц по размерам материалов, полученных в различных условиях, об/мин: Р-2 – 300, Р-4 – 400, Р-5 – 450, Р-3 – 500 (цвет онлайн)

Fig. 3. Results of a study of particle size distribution of materials obtained under various conditions, rpm: Р-2 – 300, Р-4 – 400, Р-5 – 450, Р-3 – 500 (color online)

Влияние значения pH

Значение pH реакции соосаждения является одним из наиболее важных параметров, влияющих на образование, рост и свойства рСАМ. В данном исследовании был выбран диапазон pH между 10.8 и 11.4 (табл. 3).

Низкие значения pH не обеспечивают полноты осаждения переходных металлов [8], нарушая стехиометрию получаемого материала (см. табл. 3), в то же время с ростом значения pH, в связи с увеличением концентрации OH-анионов, увеличивается скорость зародыше-

образования и роста кристаллов, при этом размер первичных частиц становится меньше. Существует максимально допустимое значение pH, выше него в реакции будет преобладать зародышобразование. При мгновенном образовании большого количества зародышей образовываются дополнительные нерегулярные скопления, что приводит к чрезмерной агломерации и плохой сферичности гидроксида в процессе последующего роста (рис. 4).

Согласно микрофотографиям (см. рис. 4) прослеживается различие структуры и формы получаемых рСАМ. При значении pH 11.4 наблюдается сильная агрегация зародышей с формированием частиц неровной формы – отчетливо видны стыки слипания агрегатов. При pH 11.0 морфология вторичных частиц характеризуется более сферичной формой, не-плотной укладкой первичных частиц. При таком значении возможно достичь геометрическую симметрию получаемого материала, что в дальнейшем положительно скажется при литировании материала и, как результат, на ключевых характеристиках катодного материала.

Влияние концентрации комплексообразующего агента

Произведения растворимости $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Mn}(\text{OH})_2$ равны $2.0 \cdot 10^{-15}$ (25°C), $1.9 \cdot 10^{-15}$ (25°C) и $1.6 \cdot 10^{-13}$ (25°C) соответственно, это означает, что указанные соединения имеют низкую растворимость и высокую скорость седиментации, при этом для $\text{Mn}(\text{OH})_2$ скорость осаждения более медленная, чем для $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, все это приводит к неоднородному осаждению гидроксидов и образованию коллоидов, что не позволяет контролировать морфологию образующихся осадков и негативно сказы-

Таблица 3 / Table 3

Условия проведения синтеза, результаты анализа химического состава и распределения частиц

по размерам получаемых рСАМ

Synthesis conditions, results of analysis of the chemical composition and particle size distribution of the obtained pCAM

Образец / Sample	pH	% (масс.) / % (mass.)			Соотношение, % / Ratio, %			Распределение частиц по размерам, мкм / Particle size distribution, microns		
		Ni	Co	Mn	Ni	Co	Mn	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
P-6	10.8	45.50	5.85	7.34	76.90	9.85	13.25	2.0 ± 0.1	5.8 ± 0.2	16.0 ± 3.1
P-7	11.0	48.70	6.73	5.85	78.99	10.87	10.14	6.9 ± 0.1	11.4 ± 0.1	17.6 ± 0.1
P-8	11.2	46.80	6.64	8.06	75.45	11.18	14.55	5.2 ± 0.1	8.8 ± 0.0	13.9 ± 0.1
P-9	11.4	48.60	6.74	5.85	78.94	10.90	10.15	8.3 ± 0.1	14.4 ± 0.1	22.8 ± 0.1

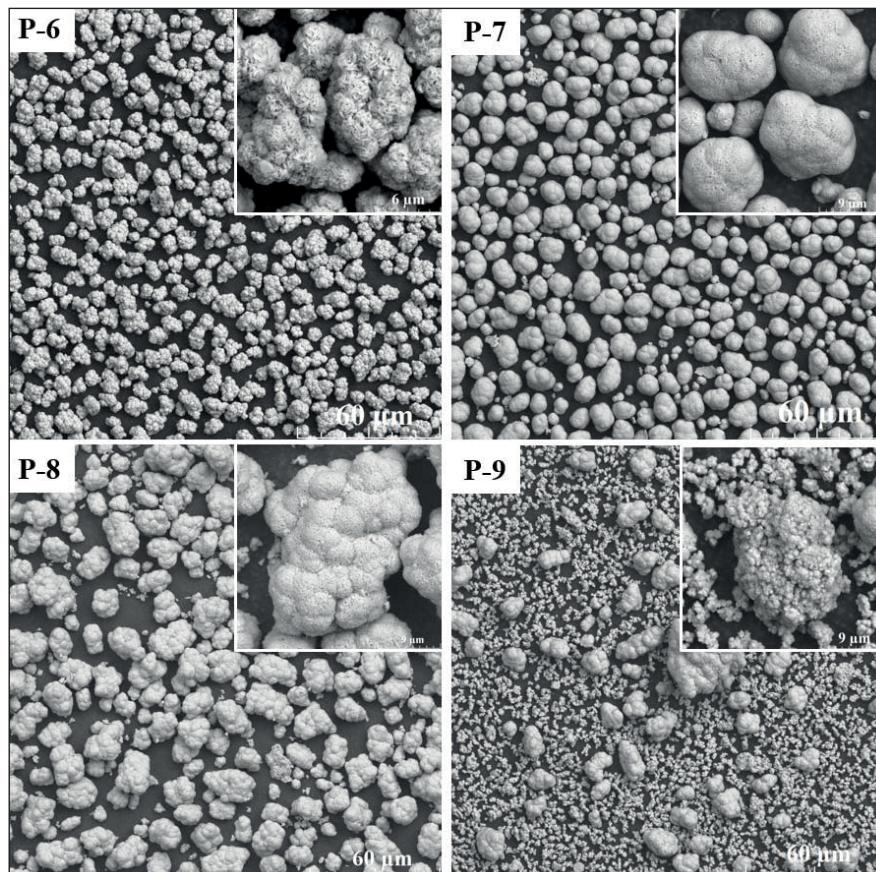


Рис. 4. Микрофотографии pCAM, полученные при pH реакции: Р-6 – 10.8, Р-7 – 11.0, Р-8 – 11.2, Р-9 – 11.4

Fig. 4. pCAM micrographs obtained with the pH of the reaction: P-6 – 10.8, P-7 – 11.0, P-8 – 11.2, P-9 – 11.4

вается на характеристиках САМ [9]. Однако при использовании комплексообразующего агента ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) за счет образования комплексных соединений переходных металлов реакция осаждения протекает более «равномерно» и снижается скорость зародышеобразования в начале реакции, что позволяет достичь более высокой ориентации и степени кристаллизации осадков.

Условия проведения синтеза, а также результаты распределения частиц по размерам

представлены в табл. 4. Наименьшей начальной концентрацией NH_3 выбрано значение 4 моль/л на основании наших предыдущих исследований, так как при концентрации ниже этого значения образуются сферические частицы с нерегулярной и сложно контролируемой морфологией. Согласно результатам микроскопии (рис. 5) было обнаружено, что основу всех вторичных частиц полученных образцов составляют первичные наноразмерные пластины. Формы

Таблица 4 / Table 4

Условия проведения синтеза, результаты распределения частиц по размерам получаемых pCAM
Synthesis conditions, results of particle size distribution of the resulting pCAM

Образец / Sample	Параметры синтеза / Synthesis parameters		Распределение частиц по размерам, мкм / Particle size distribution, microns		
	pH	$C_M \text{ NH}_3$, моль/л / mol/l	D_{10}	D_{50}	D_{90}
P-10	11.0	4.00	8.0 ± 0.1	12.6 ± 0.1	19.3 ± 0.1
P-11		6.00	7.7 ± 0.1	12.2 ± 0.1	18.3 ± 0.2
P-4		13.32	5.9 ± 0.4	10.4 ± 0.2	16.9 ± 0.2

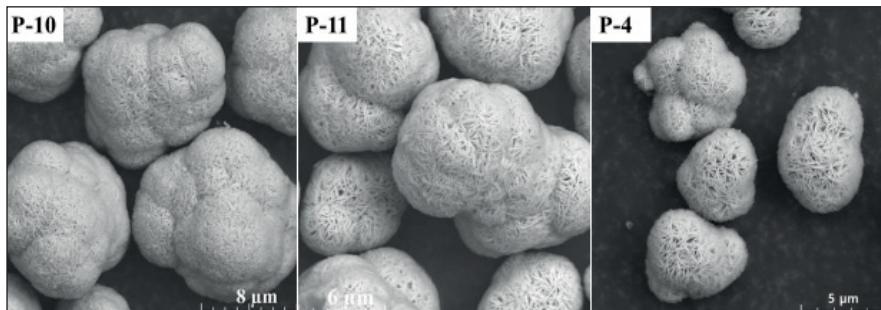


Рис. 5. Микрофотографии pCAM, полученные при различной концентрации комплексообразующего агента, моль/л: Р-10 – 4, Р-11 – 6, Р-4 – 13,32

Fig. 5. pCAM micrographs obtained at different concentrations of the complexing agent, mol/l: P-10 – 4, P-11 – 6, P-4 – 13.32

частиц идентичные, распределение частиц по размеру равномерное. По мере увеличения концентрации аммиака границы первичных частиц становятся более выраженным и плотноупакованными. Подобная вторичная структура сохраняется после высокотемпературного обжига.

Изменение концентрации подаваемого аммиака в процессе синтеза pCAM не оказывает существенного влияния на среднюю крупность

получаемых частиц. Среднеквадратичное отклонение достаточно узкое, а размер частиц D_{50} на уровне 12.2 мкм (см. табл. 4).

Мольное отношение аммиак/сульфаты переходных металлов

В табл. 5 представлены условия синтеза материалов Р-12 – Р-15, результаты анализа химического состава, а также распределение полученных частиц по размерам.

Таблица 5 / Table 5

**Условия проведения синтеза, результаты распределения частиц по размерам получаемых pCAM
Synthesis conditions, results of particle size distribution of the resulting pCAM**

Образец / Sample	Соотношение $\text{NH}_3/\text{p-р сульфатов, моль/моль} / \text{NH}_3/\text{sulfate solution ratio, mol/mol}$	% (масс.) / % (mass.)			Соотношение, % Ratio, %			Распределение частиц по размерам, мкм / Particle size distribution, microns		
		Ni	Co	Mn	Ni	Co	Mn	D_{10}	D_{50}	D_{90}
P-12	1.6	50.30	6.21	5.58	80.55	9.90	9.55	7.7 ± 0.1	12.5 ± 0.1	19.0 ± 0.1
P-13	1.8	48.90	6.46	5.92	79.31	10.43	10.26	7.0 ± 0.1	11.2 ± 0.1	17.0 ± 0.1
P-14	2.0	52.20	7.04	5.85	79.74	10.71	9.55	7.8 ± 0.2	12.4 ± 0.1	18.9 ± 0.1
P-15	2.1	49.50	6.78	5.95	79.06	10.79	10.15	6.9 ± 0.2	11.3 ± 0.1	17.3 ± 0.1

Согласно данным элементного состава анализируемых проб (см. табл. 5) можно сделать вывод, что наиболее равномерный процесс соосаждения основных металлов происходит при соотношении $M_{\text{NH}_3}/M_{\text{Me}} \sim 1.6$. Увеличение соотношения приводит к связыванию никеля, параллельно процессу соосаждения комплекса.

Правильный подбор параметра мольного соотношения влияет на структуру первичных и форму вторичных частиц. Исходя из микрофотографий можно сделать вывод, что наиболее пористыми, вытянутыми и сферичными полу-

чились частицы при соотношении ~ 1.6 . Данная форма является предпочтительной, поскольку она обеспечивает высокую удельную площадь поверхности, что улучшает кинетику последующей твердофазной реакции.

При более высоких соотношениях (2.1) получаются плотные частицы с мелкими кристаллитами. Форма самих частиц не зависит от исследуемого параметра (рис. 6).

Данные по распределению частиц по размерам представлены в табл. 5, гистограмма распределения имеет узкий пик на уровне 10–12 мкм.

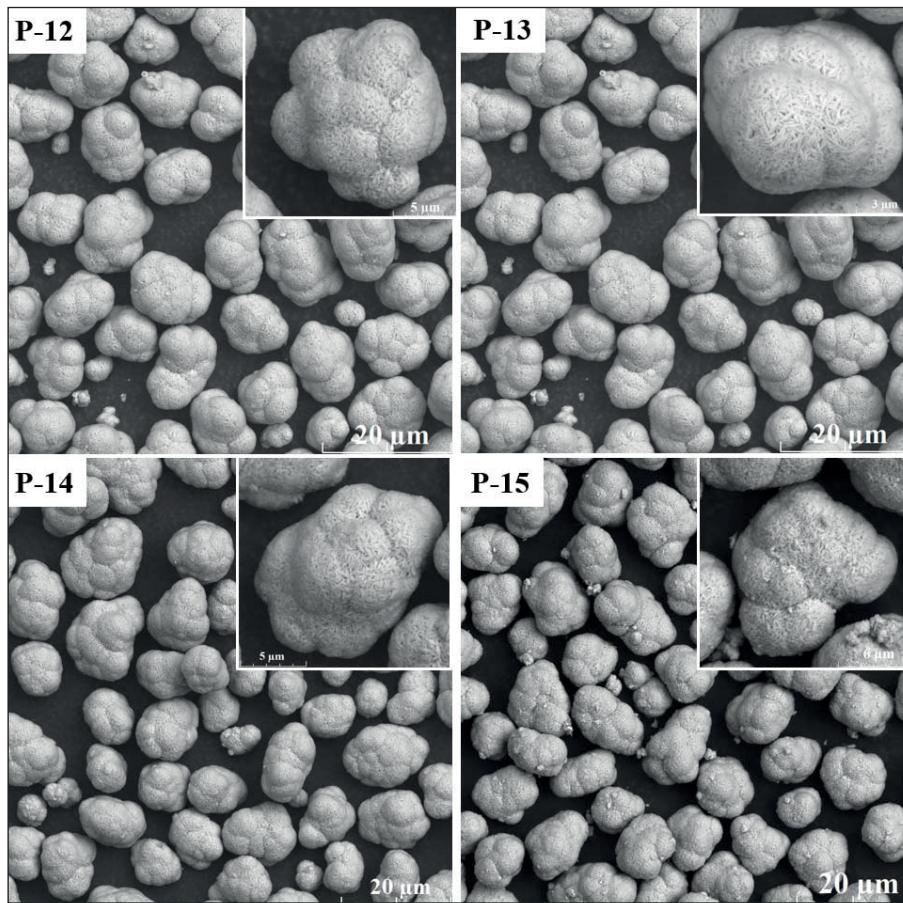


Рис. 6. Микрофотографии образцов, полученные при различном соотношении $\text{NH}_3/\text{p-р}$ сульфатов, моль/моль: P-12 – 1.6, P-13 – 1.8, P-14 – 2.0, P-15 – 2.1

Fig. 6. Micrographs of samples obtained with different ratios of $\text{NH}_3/\text{solution of sulfates}$, mol/mol: P-12 – 1.6, P-13 – 1.8, P-14 – 2.0, P-15 – 2.1

Заключение

Прекурсоры катодного материала состава NCM811 были синтезированы в реакторе периодического режима методом совместного соосаждения. Проведено исследование полученных образцов современными физико-химическими методами анализа. На основании вышеописанных результатов установлено, что оптимальными ключевыми параметрами синтеза рСАМ типа NCM811 являются: pH – 11.0, концентрация комплексообразующего агента – 13.32 моль/л, соотношение $\text{NH}_3/\text{p-р}$ сульфатов – 1.6 моль/моль и скорость перемешивания – 450 об/мин. Указанные параметры позволяют получать прекурсор катодного материала, частицы которого имеют форму, наиболее приближенную к сферической со средним (воспроизводящимся) размером 12 мкм и насыпной плотностью на уровне 1.8.

Список литературы / References

- Chen M., Zheng Z., Wang Q., Zhang Y., Ma X., Shen Ch., Xu D., Liu J., Liu Ya., Gionet P., O'Connor I., Pinnell L., Wang J., Gratz E., Arsenault R., Wang Ya. Closed Loop Recycling of Electric Vehicle Batteries to Enable Ultra-high Quality Cathode Powder. *Sci. Rep.*, 2019, vol. 9, no. 1, pp. 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-38238-3>
- Broussely M., Biensan P., Simon B. Lithium insertion into host materials: The key to success for Li ion batteries. *Electrochim. Acta*, 1999, vol. 45, no. 1, pp. 3–22.
- Li B. M., Lu J. Cobalt in lithium-ion batteries. *J. Science*, 2020, vol. 367, no. 6481, pp. 979–980. <https://doi.org/10.1126/science.aba9168>
- Bensalah N., Dawood H. Review on synthesis, characterizations, and electrochemical properties of cathode materials for lithium ion batteries. *J. Mater. Sci. Eng.*, 2016, vol. 5, no. 4. <https://doi.org/10.4172/2169-0022.1000258>



5. Liu H., Wu Y. P., Rahm E., Holze R., Wu H. Q. Cathode materials for lithium ion batteries prepared by sol-gel methods. *J. Solid State Electrochem.*, 2004, vol. 8, no. 7, pp. 450–466.
6. Ju S. H., Kang Y. C. The characteristics of Ni-Co-Mn-O precursor and Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ cathode powders prepared by spray pyrolysis. *Ceram. Int.*, 2009, vol. 35, no. 3, pp. 1205–1210.
7. Wang D., Belharouak I., Koenig G. M., Zhou G., Amine K. Growth mechanism of Ni_{0.3}Mn_{0.7}CO₃ precursor for high capacity Li-ion battery cathodes. *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, no. 25, pp. 9290–9295.
8. Li H., Xu Q., Shi X. X., Song D. W., Zhang L. Q. Electrochemical performance of LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ with different synthesis methods. *Rare Met.*, 2015, vol. 34, no. 8, pp. 580–585.
9. Kong J. Z., Zhou F., Wang C-B., Yang X-Y., Zhai H-F., Li H., Li J-X., Tang Z., Zhang S. Q. Effects of Li source and calcination temperature on the electrochemical properties of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ lithium-ion cathode materials. *J. Alloys Compd.*, 2013, vol. 554, pp. 221–226.

Поступила в редакцию 23.05.2025, одобрена после рецензирования 05.09.2025, принятая к публикации 08.09.2025
The article was submitted 23.05.2025, approved after reviewing 05.09.2025, accepted for publication 08.09.2025