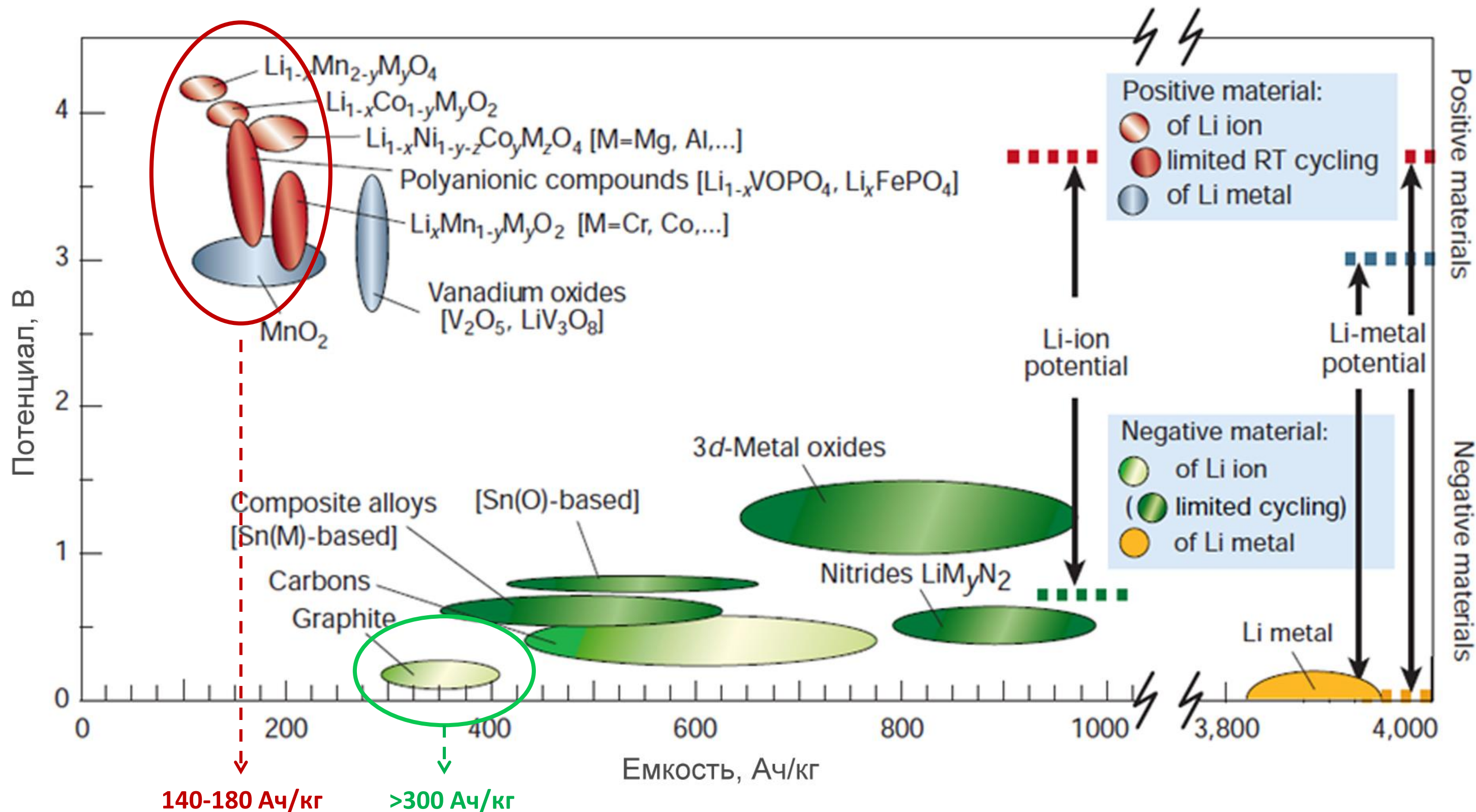


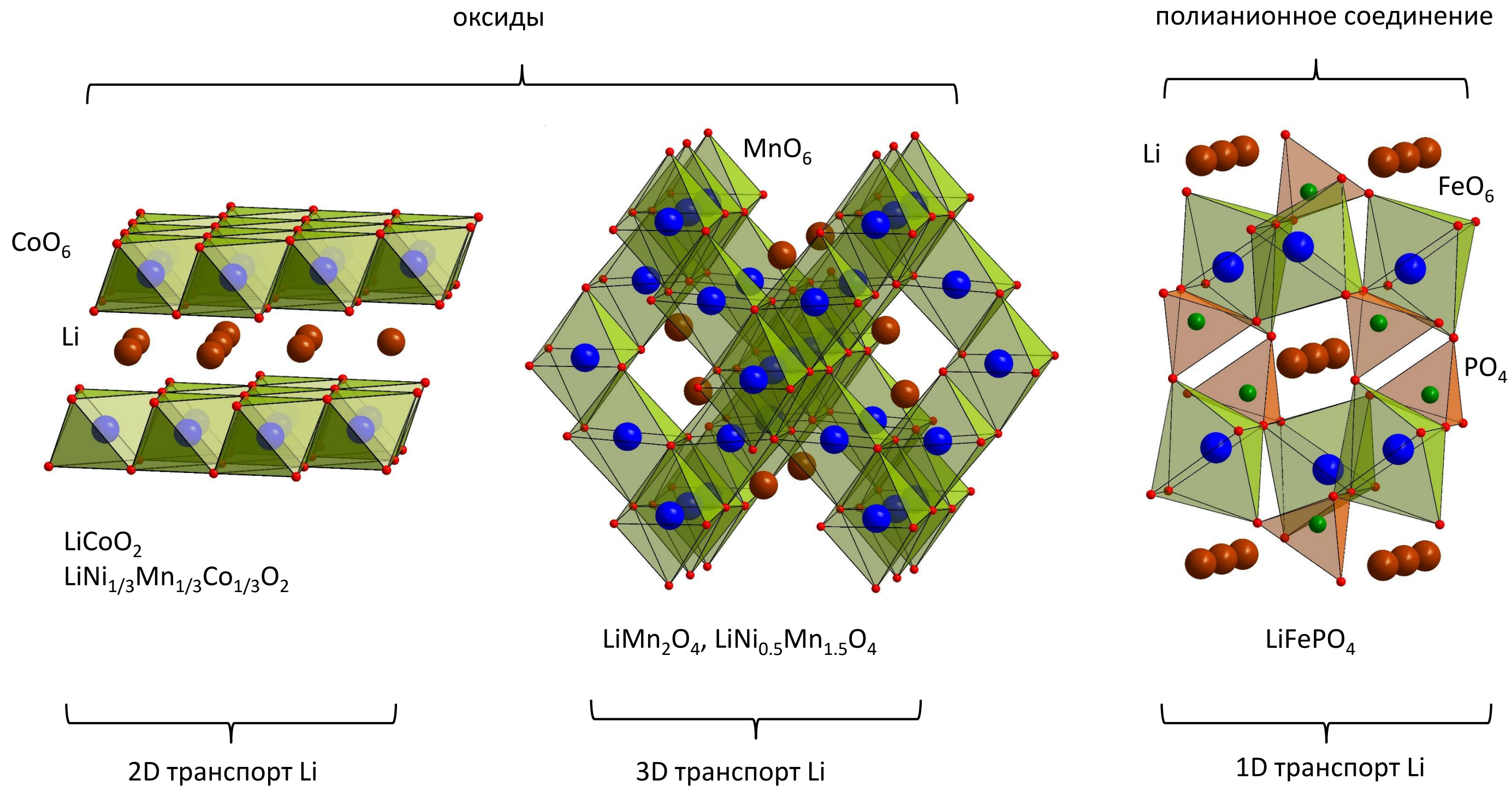
к.х.н., старший научный сотрудник Александра Савина
Сколтех

Соосаждение как метод получения прекурсоров катодных материалов NMC

Почему столько внимания катоду ЛИА?

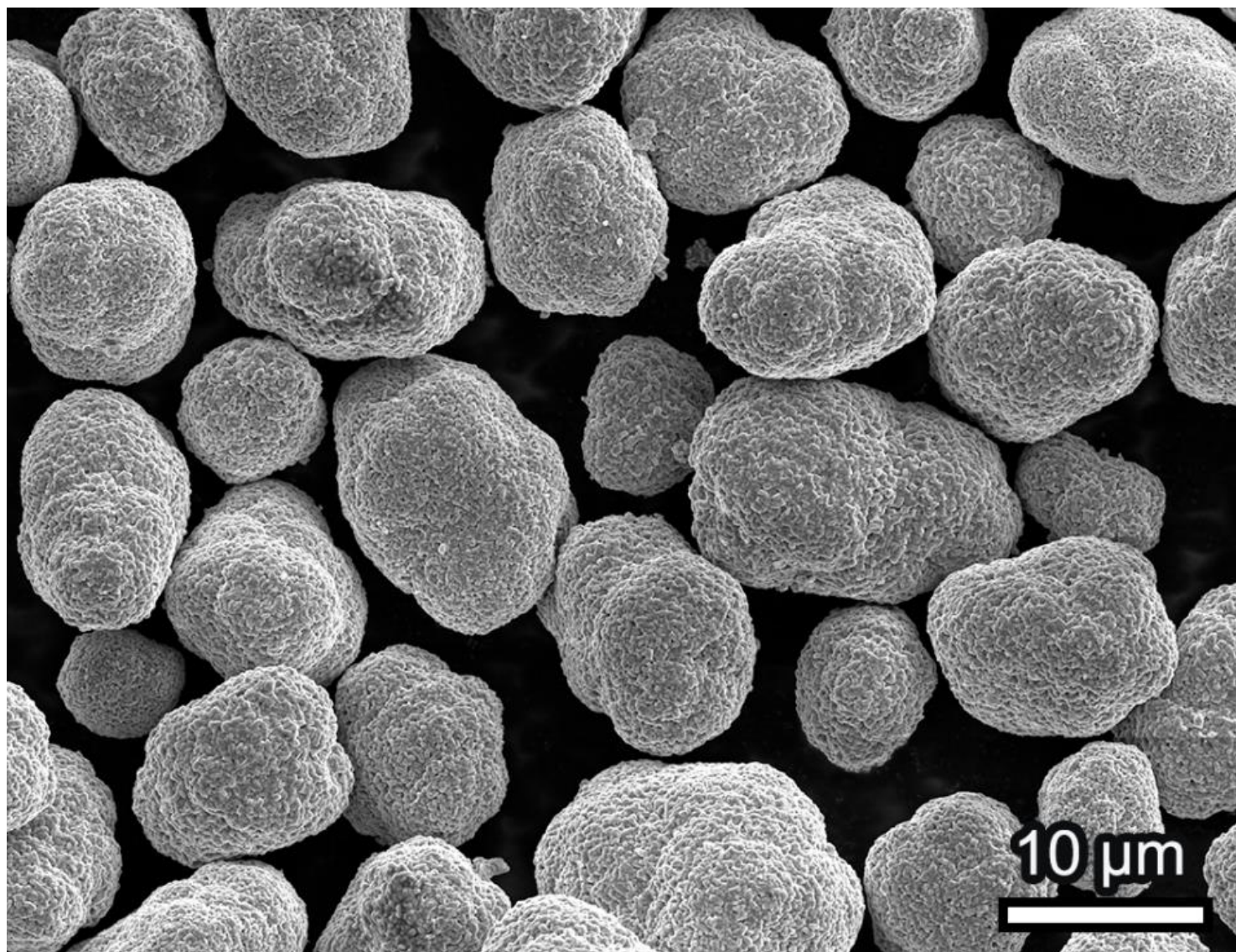


Виды катодов ЛИА



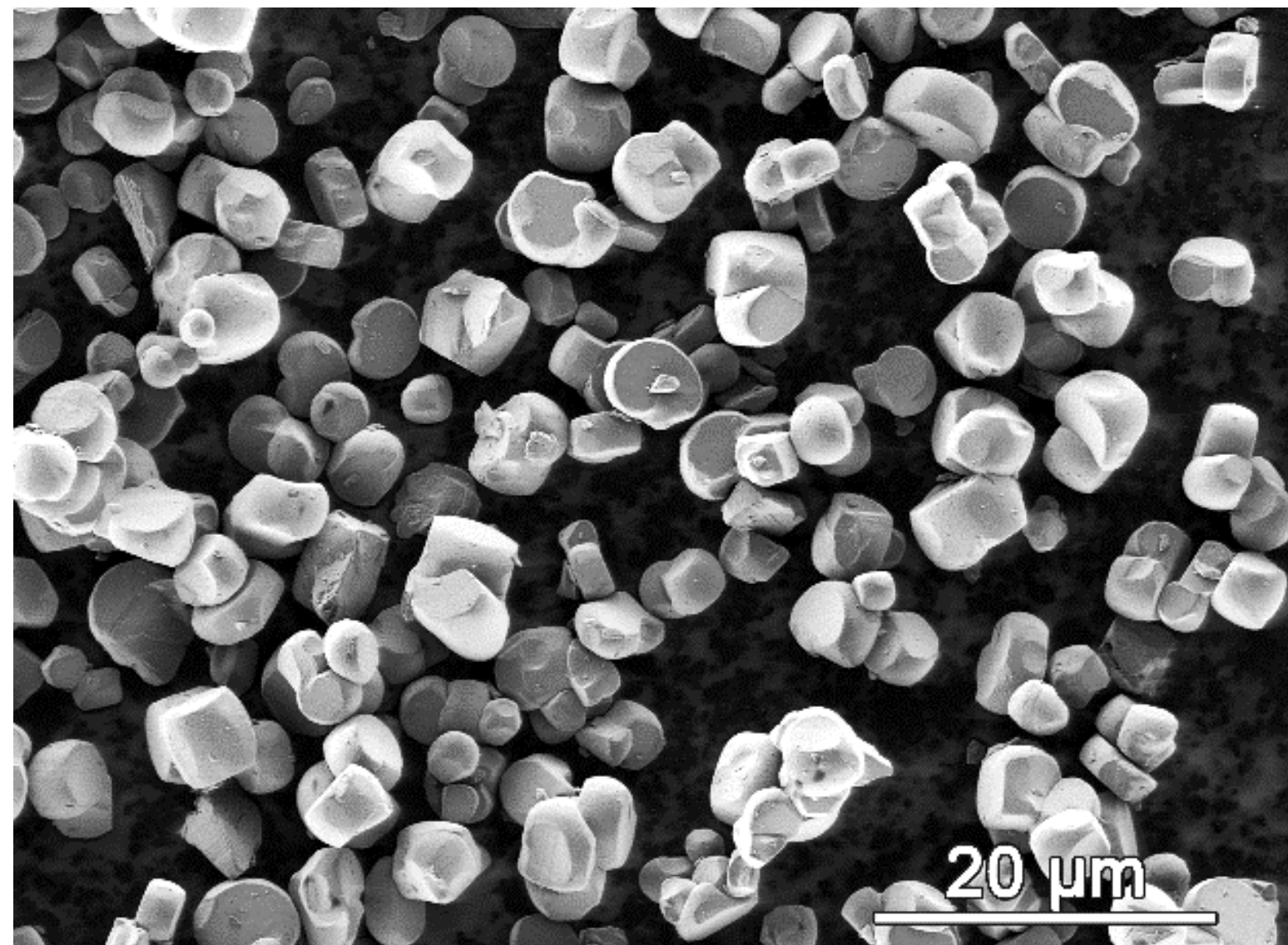
Виды катодов ЛИА

поликристаллические NMC



- ~10-мкм агломераты первичных частиц размером 50-200 нм
- высокая удельная емкость
- высокие мощностные характеристики
- относительно низкий циклический ресурс
- низкая насыпная плотность
- относительно простой синтез

“монокристаллические” NMC

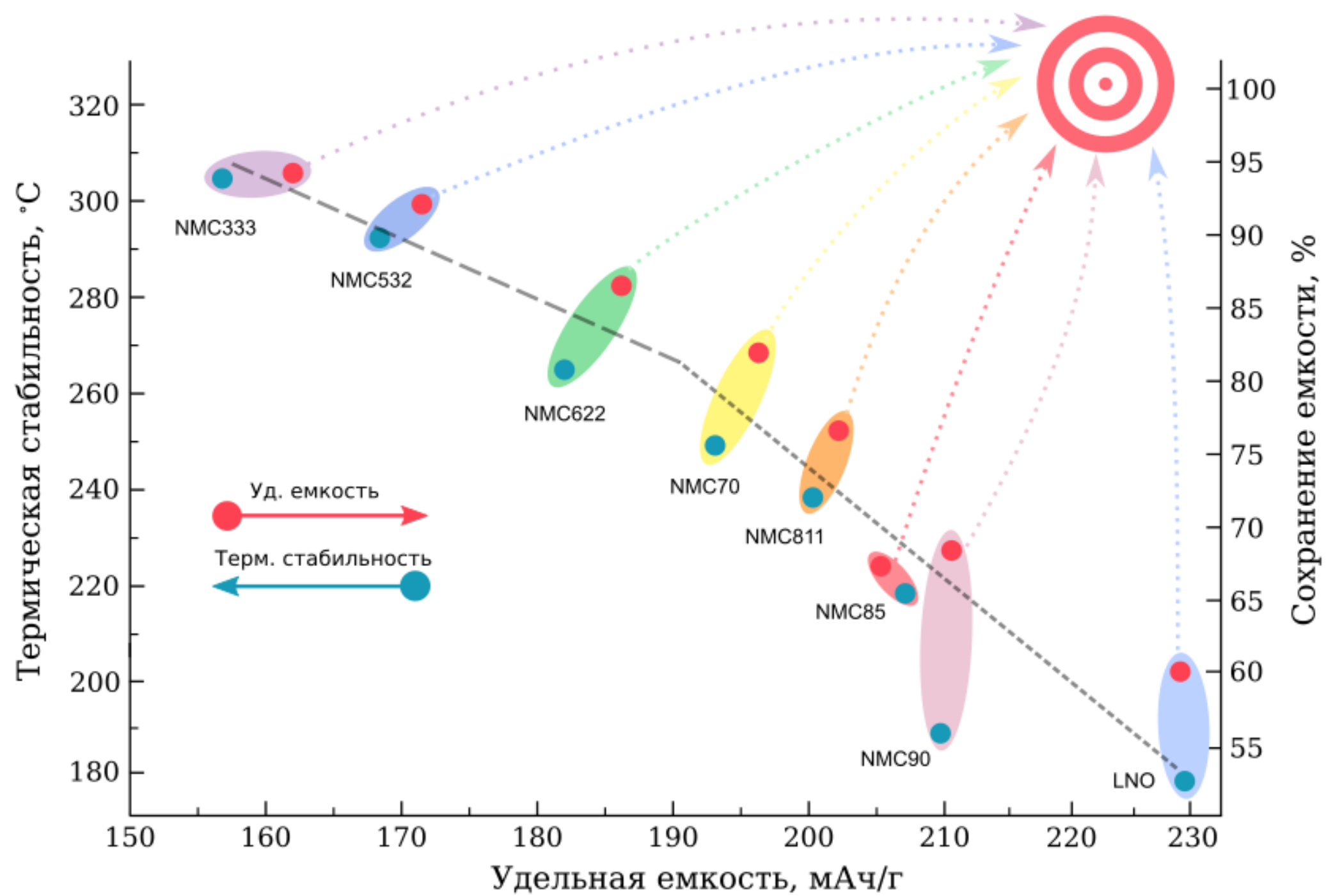


- ~1-5-мкм монокристаллы
- удельная емкость ниже на 5-10%
- средние мощностные характеристики
- высокий циклический ресурс
- высокая насыпная плотность
- более сложный синтез

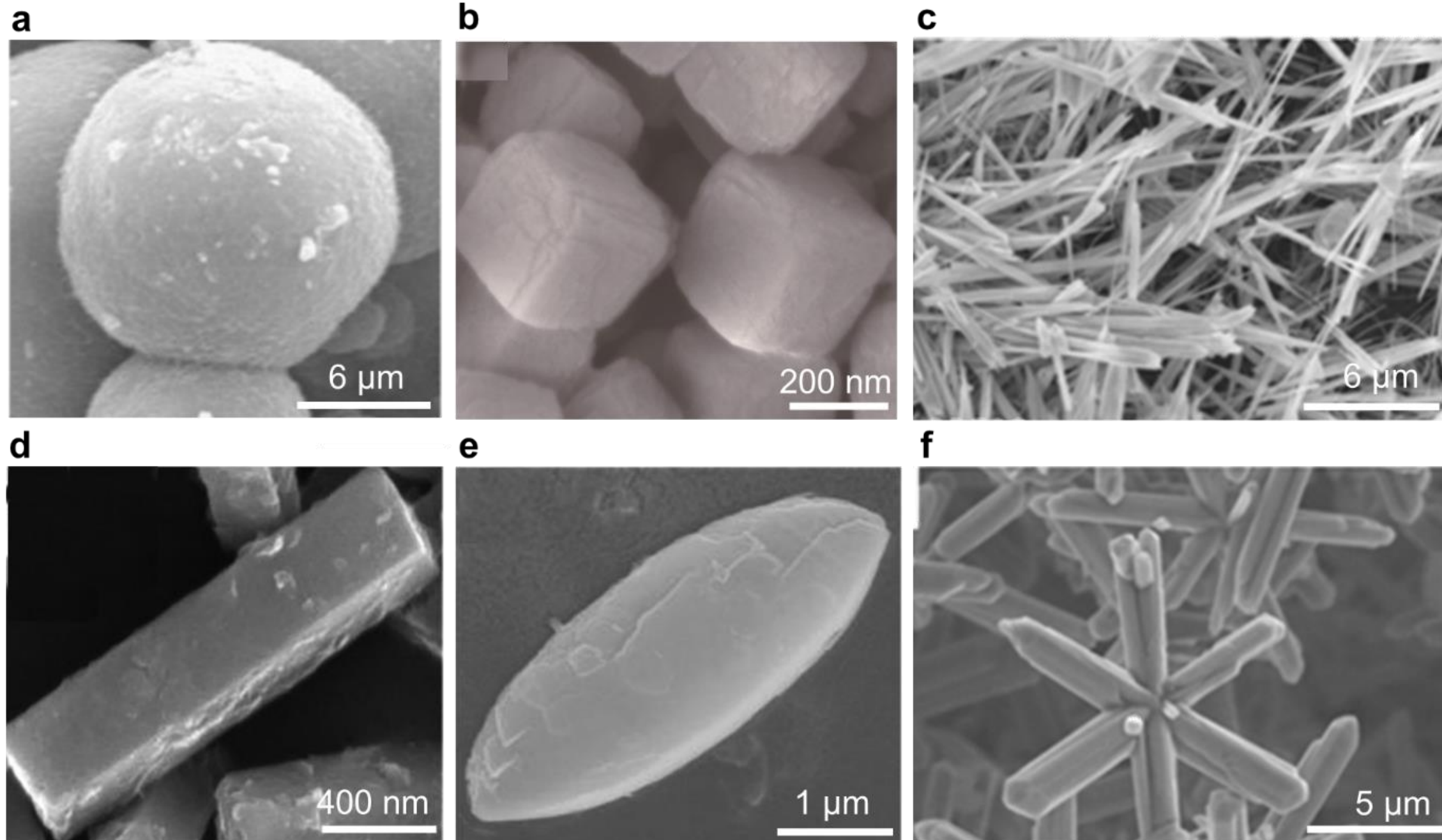
Виды катодов ЛИА

Обозначение	Химическая формула	Поколение	Материал	Энерго-емкость, Втч/кг	Доступность
LCO	LiCoO_2	#1	LiCoO_2 (LCO)	520	на рынке
NCA	$\text{LiNi}_{0.84}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$	#2	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC532) $\text{LiNi}_{0.84}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ (NCA)	590-670	на рынке
LFP, LFMP	LiFePO_4 , Li(Fe,Mn)PO_4	#3	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622) $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811)	670-810	ограниченная доступность
LMO	LiMn_2O_4	#4	высоковольтный LCO $\text{LiNi}_{0.95}\text{Mn}_{0.025}\text{Co}_{0.025}\text{O}_2$ (NMC952525)	890-920	в разработке
NMC	$\text{Li(Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{)O}_2$, $x + y + z = 1$	#5	монокристаллические NMC622, NMC811, NMC952525	630-815	в разработке
NMC111	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	#6	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ (Li-rich NMC)	>1000	в разработке
NMC532	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$				
NMC811	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$				

Ni-обогащенные NMC

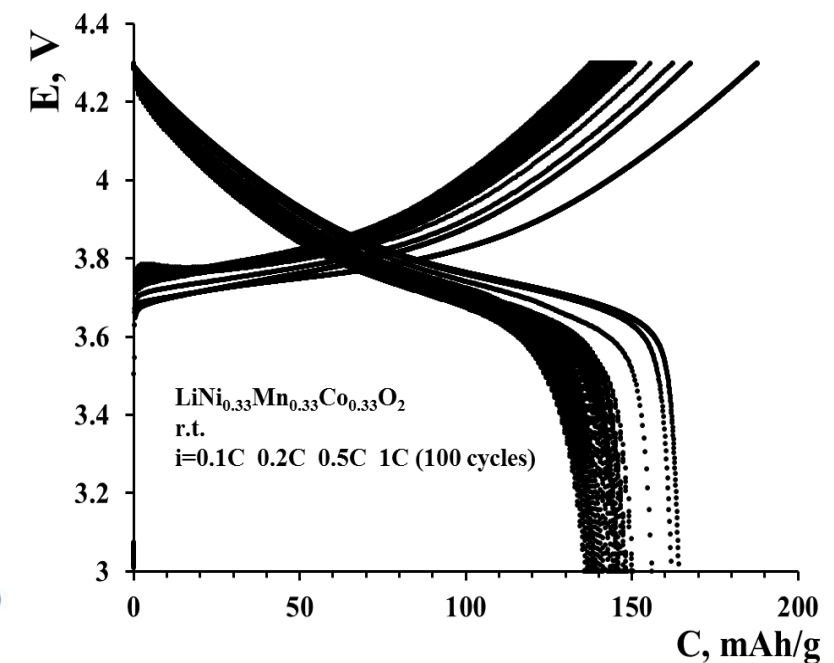
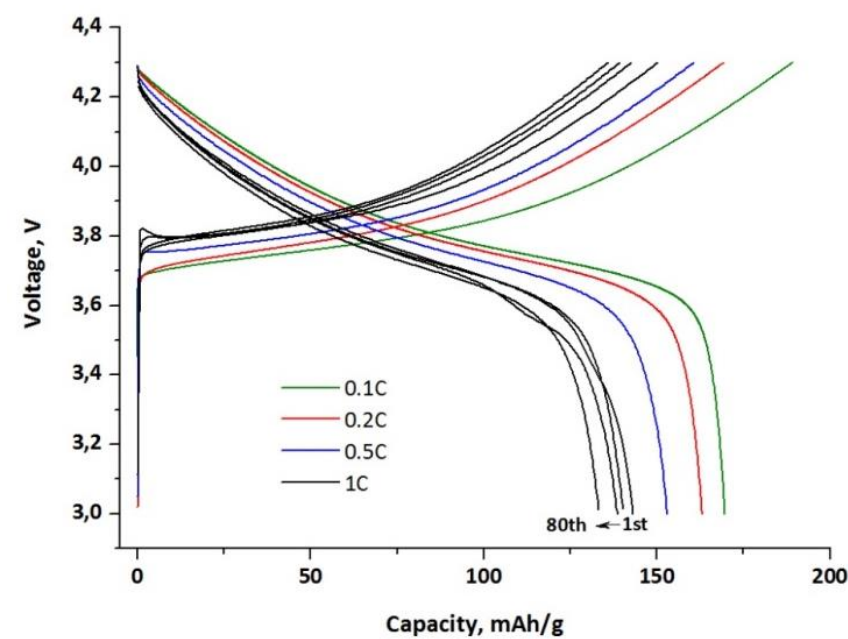
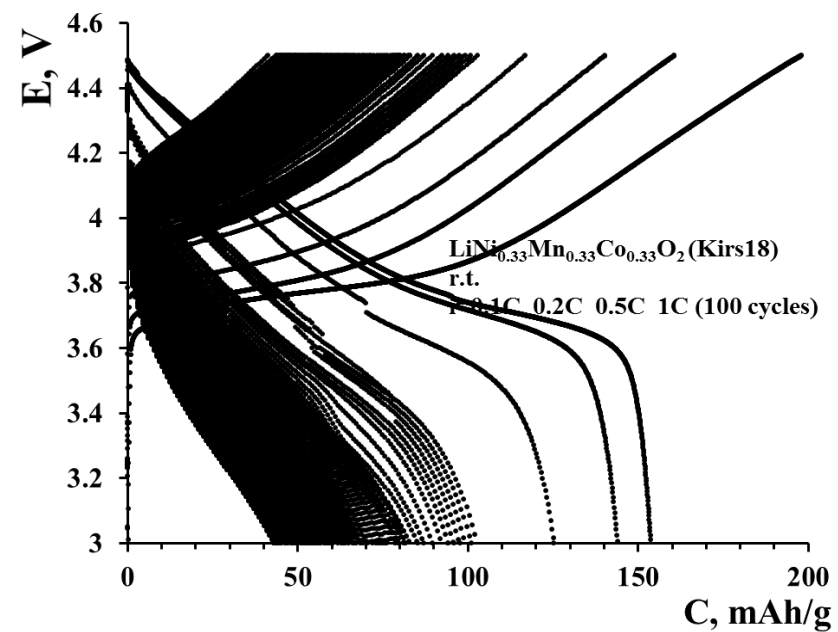
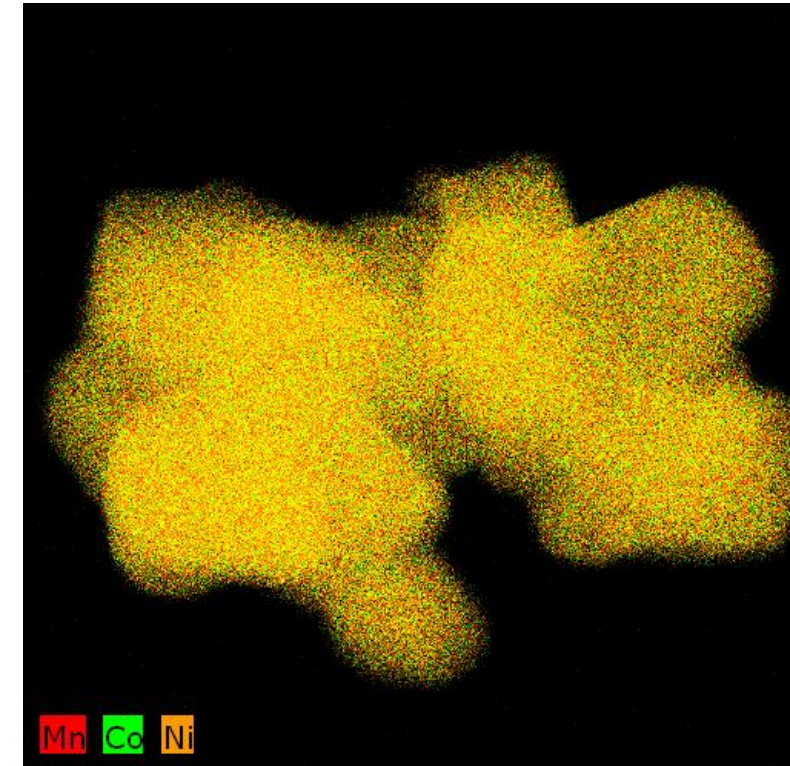
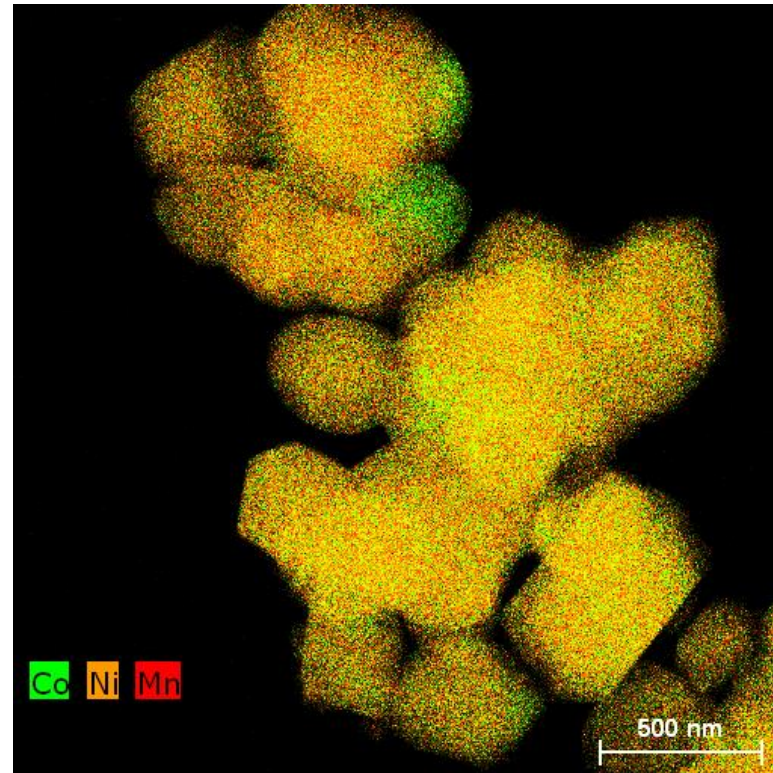
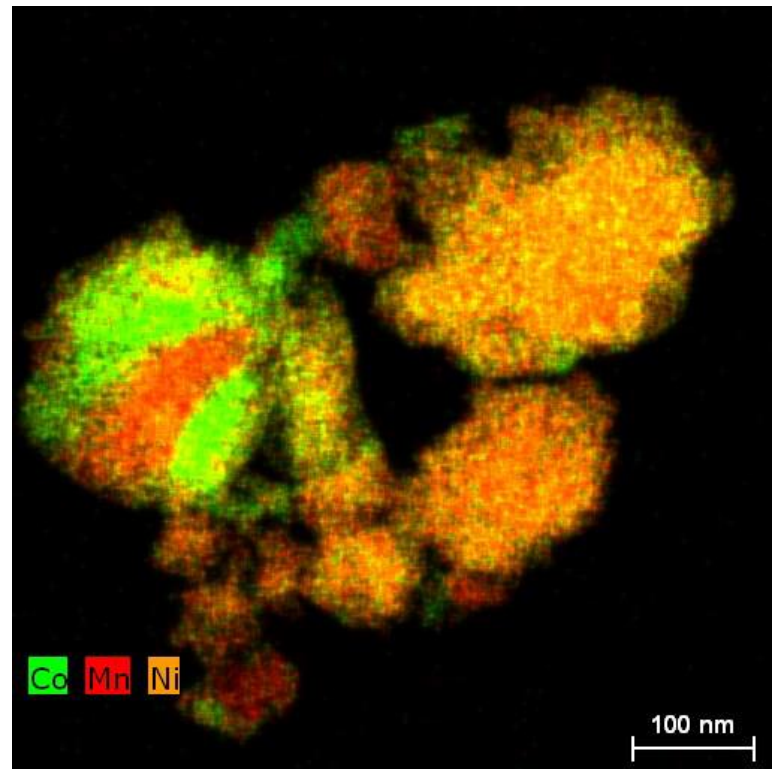


Синтез НМС: морфология

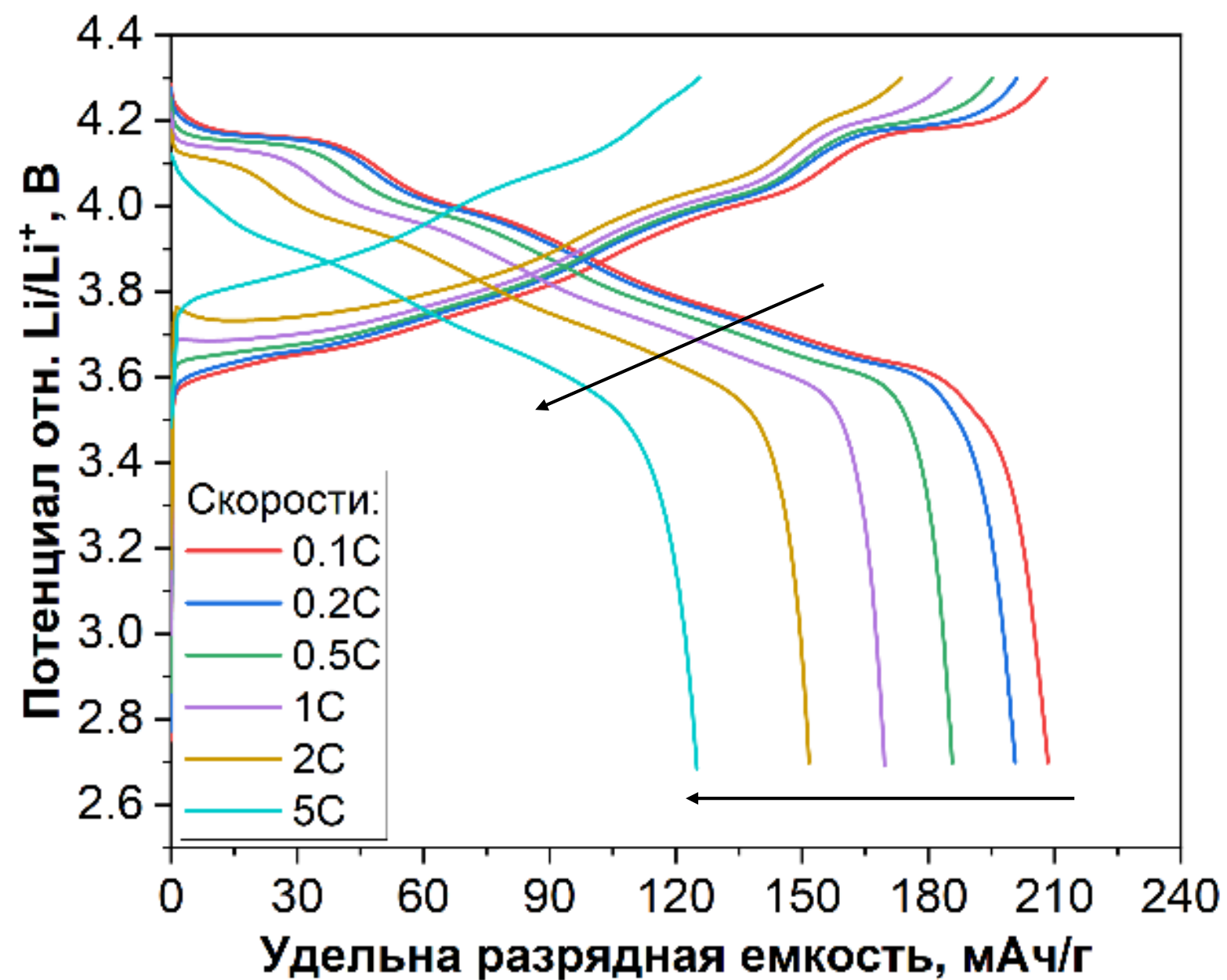
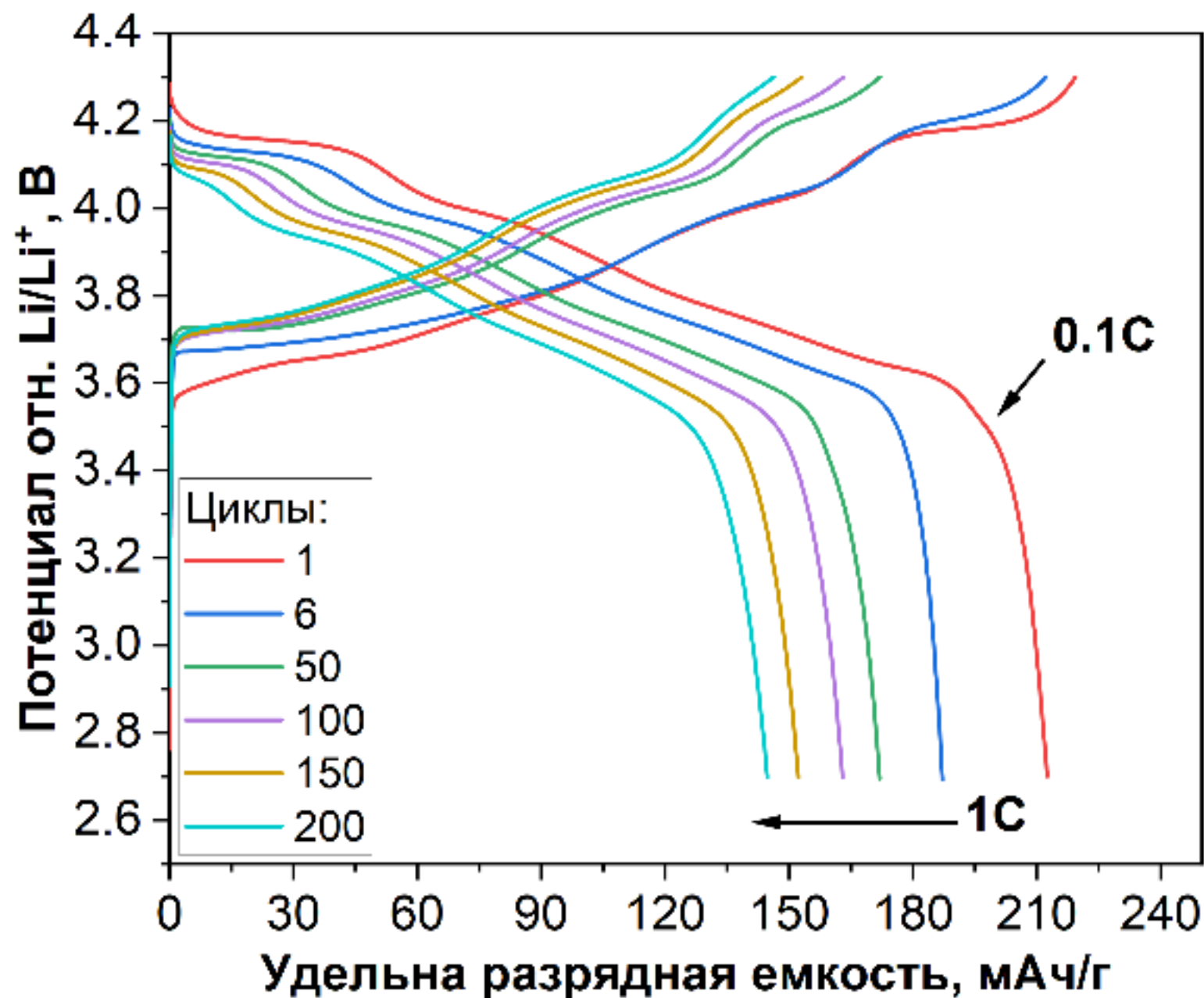


Синтез NMC: гомогенность химического состава

Негомогенное распределение Mn, Co и Ni на нанометровом масштабе



Типичные зарядно-разрядные кривые NMC



Причины ухудшения функциональных характеристик

Явление	Причина	Факторы
низкая электрохимическая емкость	<ul style="list-style-type: none"> - изменения кристаллической структуры - пассивация поверхности - нарушение химического состава - наличие неактивного материала - неправильное хранение 	<ul style="list-style-type: none"> - большое количество антиструктурных дефектов - карбонат/гидроксид лития на поверхности - неомогенность распределения Ni, Mn, Co - слишком низкая пористость - деградация поверхности
падение емкости с ростом числа циклов	<ul style="list-style-type: none"> - побочные реакции с электролитом - механическое разрушение - изменения кристаллической структуры 	<ul style="list-style-type: none"> - высокая площадь поверхности - структурные фазовые переходы с изменением объема ячейки - структура и стабильность межзеренных границ - трансформация структуры из слоистой в каркасную (типа шпинели)
низкая кулоновская эффективность	<ul style="list-style-type: none"> - образование пассивирующих слоев на поверхности 	<ul style="list-style-type: none"> - высокая площадь поверхности - высокая реакционная способность по отношению к электролиту
падение емкости и напряжения на высоких плотностях тока	<ul style="list-style-type: none"> - омические потери (IR) - диффузионные ограничения - кинетика переноса заряда - кинетика нуклеации - изменения кристаллической структуры 	<ul style="list-style-type: none"> - высокое сопротивление - малый коэффициент диффузии лития - организация границы раздела электрод/электролит - большой размер частиц - пористость агломератов - невыгодная ориентация кристаллитов в агломератах - образование новых позиций лития с меньшей энергией

Техническая спецификация катодного материала NMC900505

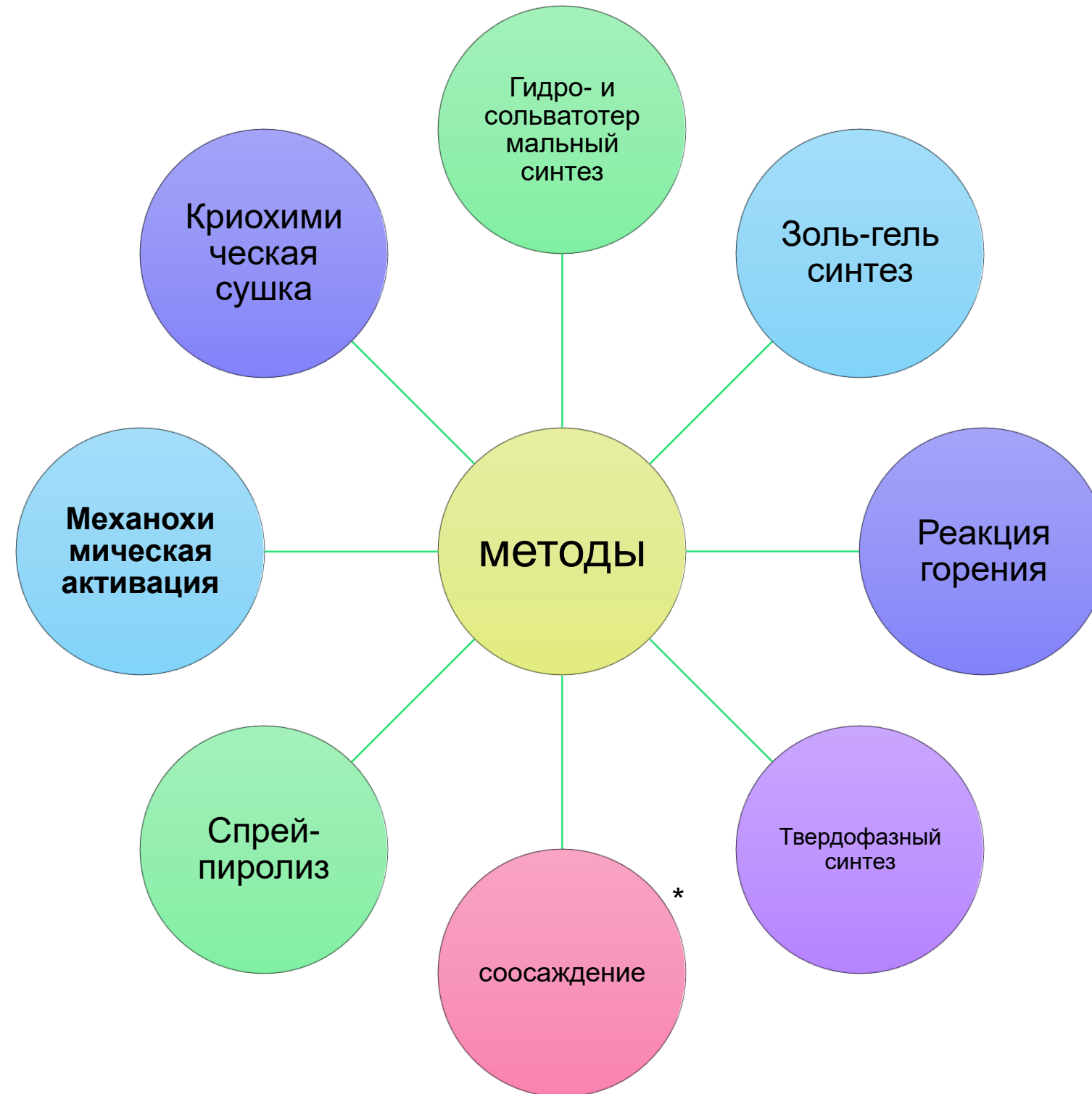
№	Параметр	Значение
1.	Внешний вид	Пепельно-черный порошок
2.	Удельная разрядная емкость, при токах заряда/разряда 0.1C/0.1C, мАч/г, не менее	210
3.	Удельная разрядная емкость, при токах заряда/разряда 0.5C/0.5C, мАч/г, не менее	190
4.	Удельная поверхность, м ² /г, в пределах	0.3–2.5
5.	Плотность утряски, г/см ³ , в пределах	2.1
6.	Распределение размеров частиц: -D ₁₀ -D ₅₀ -D ₉₀ -D _{макс}	≥ 5 мкм; 9 - 15 мкм; ≤ 25 мкм; ≤ 50 мкм
7.	Идентификация порошка рентгенофазовым анализом с приложением: - дифрактограммы; - фазового состава; - параметров решетки	Соответствие рентгенографическим данным PDF-4 #056-0147) с отклонением в объеме элементарной ячейки не выше 1%.
8.	Содержание влаги, вес.%, не более	0.2
9.	pH водной вытяжки, не более	11.7
10.	Деградация удельной емкости за цикл, %, не более	0.09

Важно для:

Зависит от:



Методы синтеза, используемые для производства электродных материалов



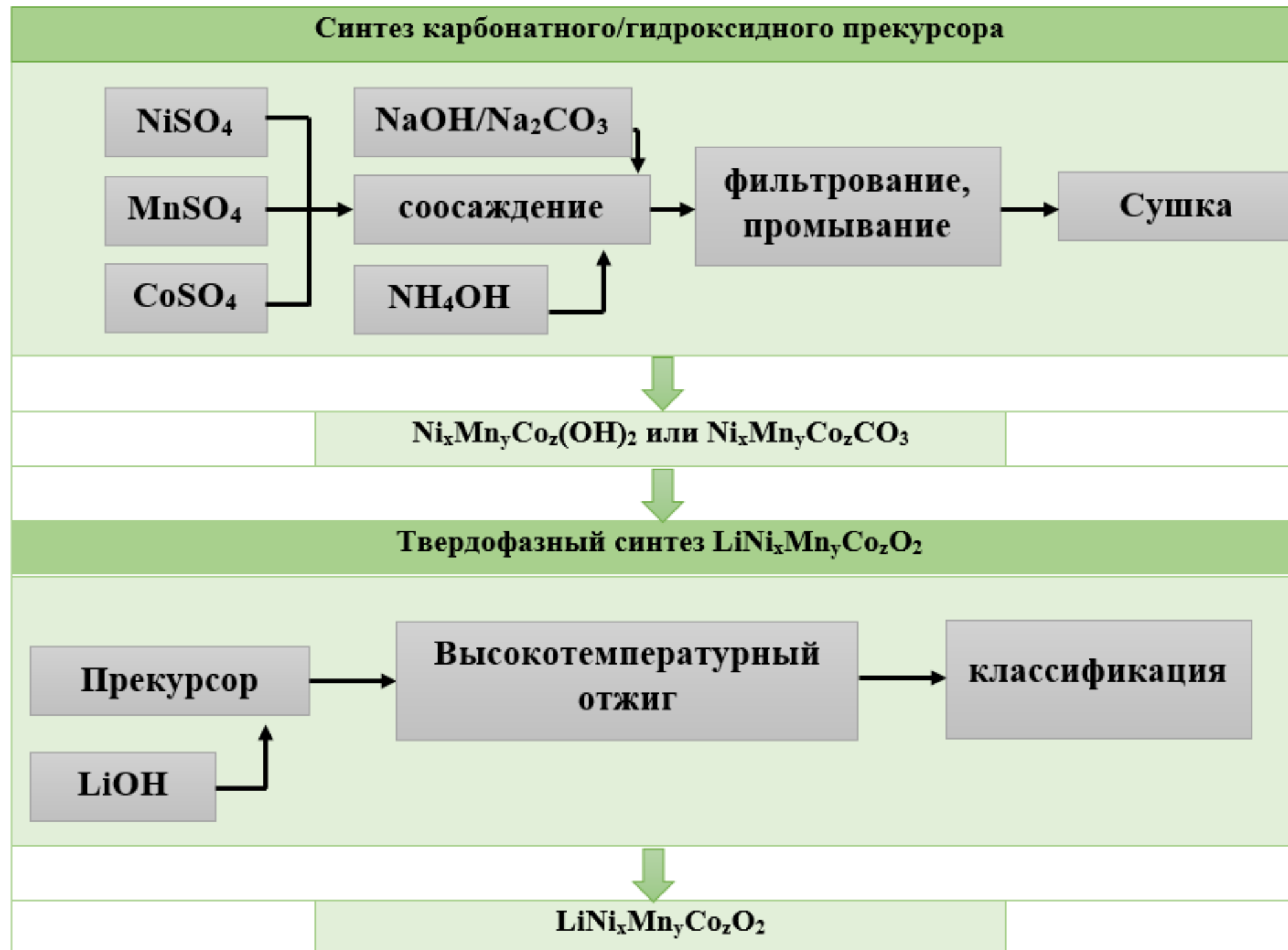
Преимущества и недостатки некоторых методов синтеза катодных материалов

Метод синтеза	Преимущества	Недостатки
Золь-гель	Низкая температура синтеза. Частицы малого диаметра с однородным размером и хорошей кристалличностью.	Сложный операционный процесс, требующий длительного времени подготовки. Высокое энергопотребление и воздействие на окружающую среду.
Гидротермальный/сольвотермальный	Низкое энергопотребление. Не требует контроля pH, температуры, скорости добавления реагентов и т.д. Высокая кристалличность оксида переходного металла, лучшая производительность.	Считается методом обработки, а не традиционным методом
Спрей пиролиз	Короткое время пребывания в реакторе с более высокой производительностью	Образование полых вторичных частиц, низкая плотность утряски
Твердофазный синтез	Простой одношаговый процесс, не требующий сложного оборудования	Требуется значительное время механического перемешивания. Требуется длительного времени выдержки при высокой температуре.
Горение	Простой метод с минимальным потреблением энергии. Размер кристалла можно легко контролировать и оптимизировать.	Наличие примесей при неполном сгорании

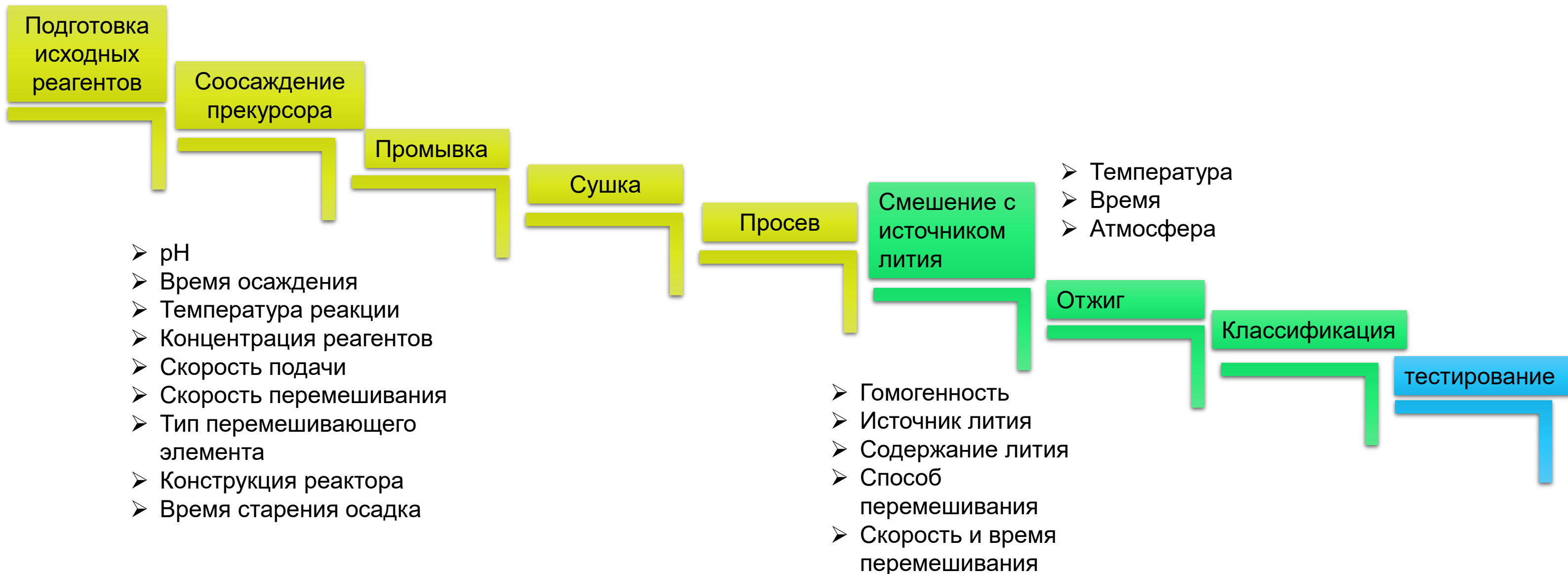
Преимущества и недостатки разновидностей метода соосаждения

Метод синтеза	Преимущества	Недостатки
Соосаждение смешанного гидроксида	Наиболее эффективен и экономичен для получения частиц с высокой плотностью утряски. Мягкие условия спекания	Могут образовываться примеси $MnOOH$, MnO_2 , Mn_3O_4 . Требуется инертная атмосфера.
Соосаждение смешанного карбоната	Более экологичный Нет необходимости в инертной среде для осаждения	Высокая пористость частиц.
Соосаждение смешанных оксалатов	Дешевле и экологичнее. Нет необходимости в инертной среде и хелатирующем агенте для осаждения.	Низкая растворимость оксалатных солей ограничивает производительность

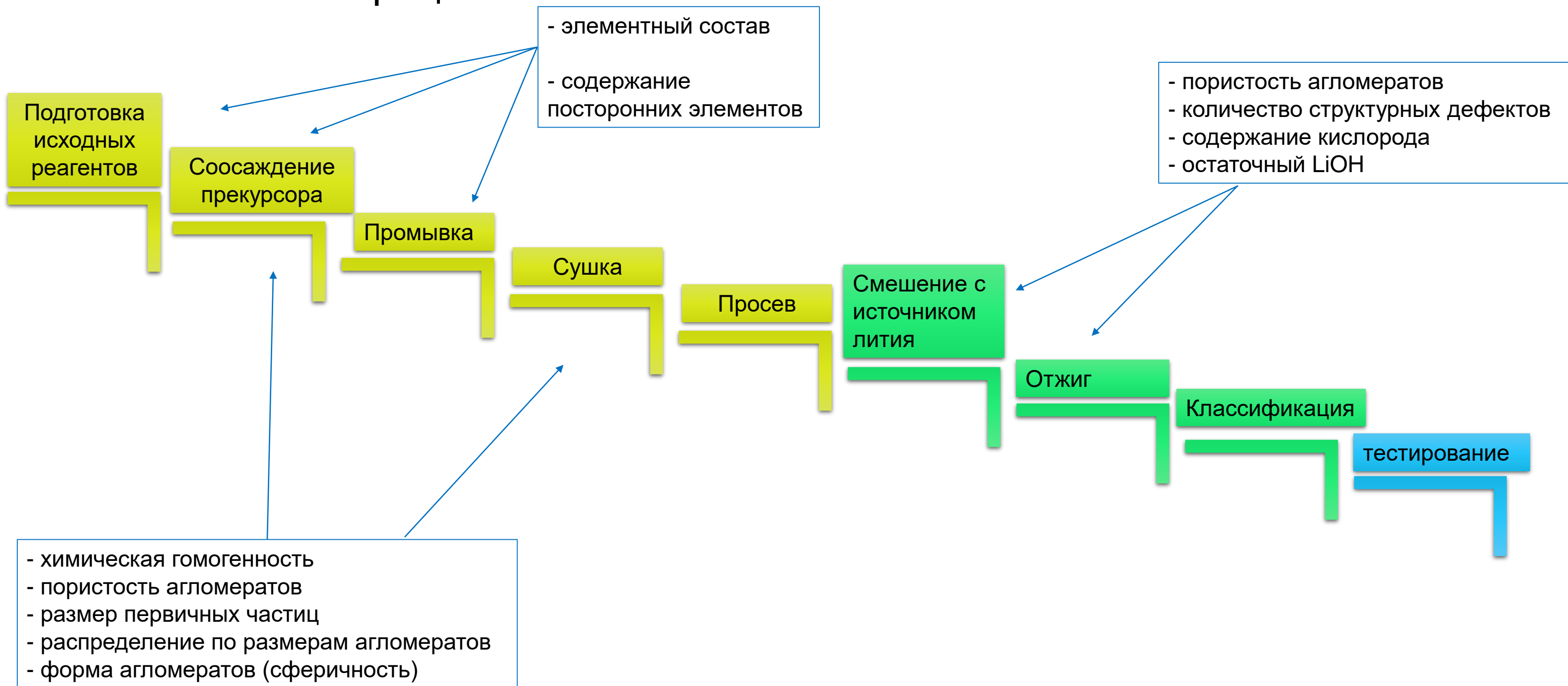
Синтез методом соосаждения



Технологический процесс

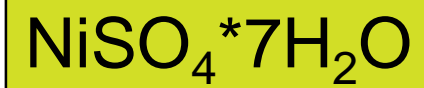


Технологический процесс



Подготовка исходных реагентов

2 М раствор сульфатов Ni, Mn, Co

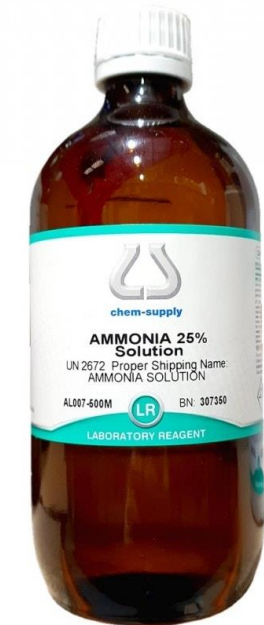


4 М NaOH



$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$



0.5-2 моль/л



Квалификация: ч.д.а. (р.а.), х.ч. (puriss.)

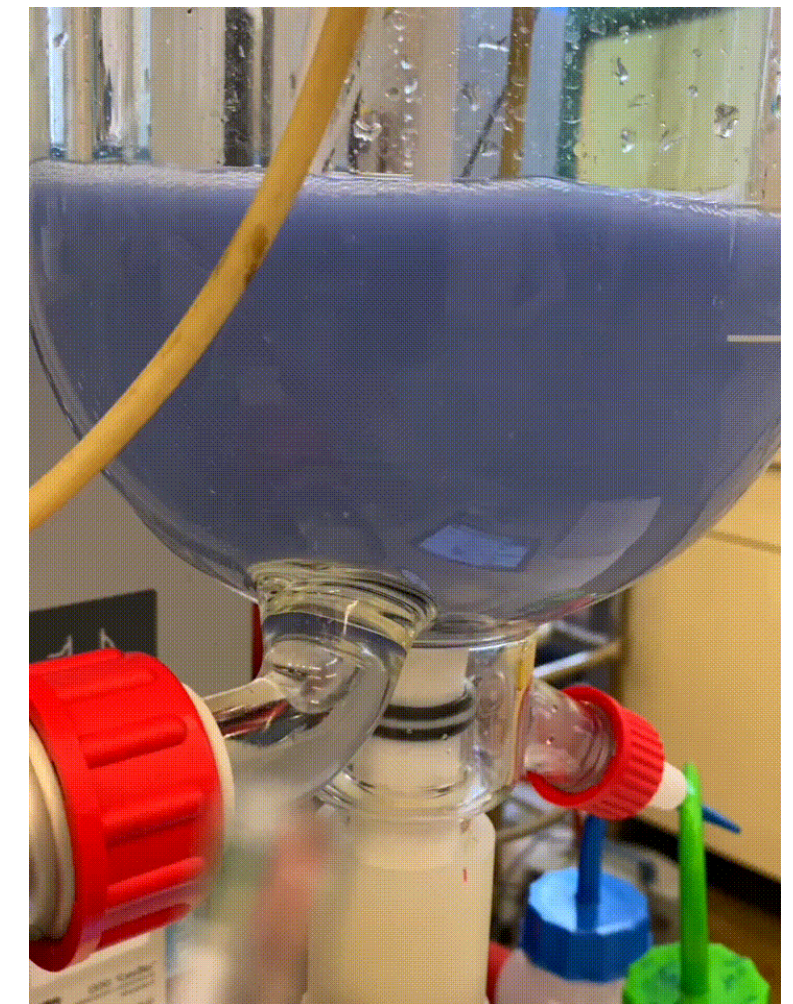
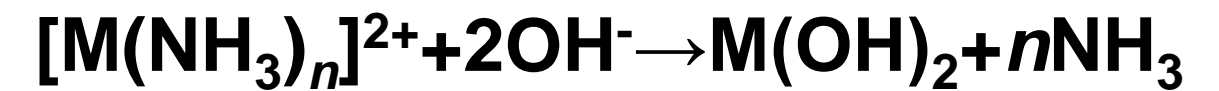
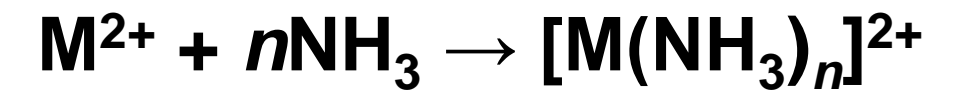
Процентное содержание основного химического вещества: 99-99.9%

Гидроксиды $M(OH)_2$

	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
r (к.ч.=6, ВС), Å	0.82	0.77	0.73	0.70
				
ПР $M(OH)_2$	$1.9 \cdot 10^{-13}$	$7.1 \cdot 10^{-16}$	$2.0 \cdot 10^{-16}$	$6.3 \cdot 10^{-18}$
				

Соосаждение прекурсора

Константа	Реакция	pK		
		Mn	Co	Ni
K_1	$[M(NH_3)]^{2+} \rightleftharpoons M^{2+} + NH_3$	1.00	2.10	2.81
K_2	$[M(NH_3)_2]^{2+} \rightleftharpoons M^{2+} + 2NH_3$	1.54	3.67	5.08
K_3	$[M(NH_3)_3]^{2+} \rightleftharpoons M^{2+} + 3NH_3$	1.70	4.78	6.85
K_4	$[M(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons M^{2+} + 4NH_3$	1.3	5.53	8.12
K_5	$[M(NH_3)_5]^{2+} \rightleftharpoons M^{2+} + 5NH_3$	-	5.75	8.93
K_6	$[M(NH_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons M^{2+} + 6NH_3$	-	5.14	9.08
K_b	$NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	4.80		



Соосаждение прекурсора

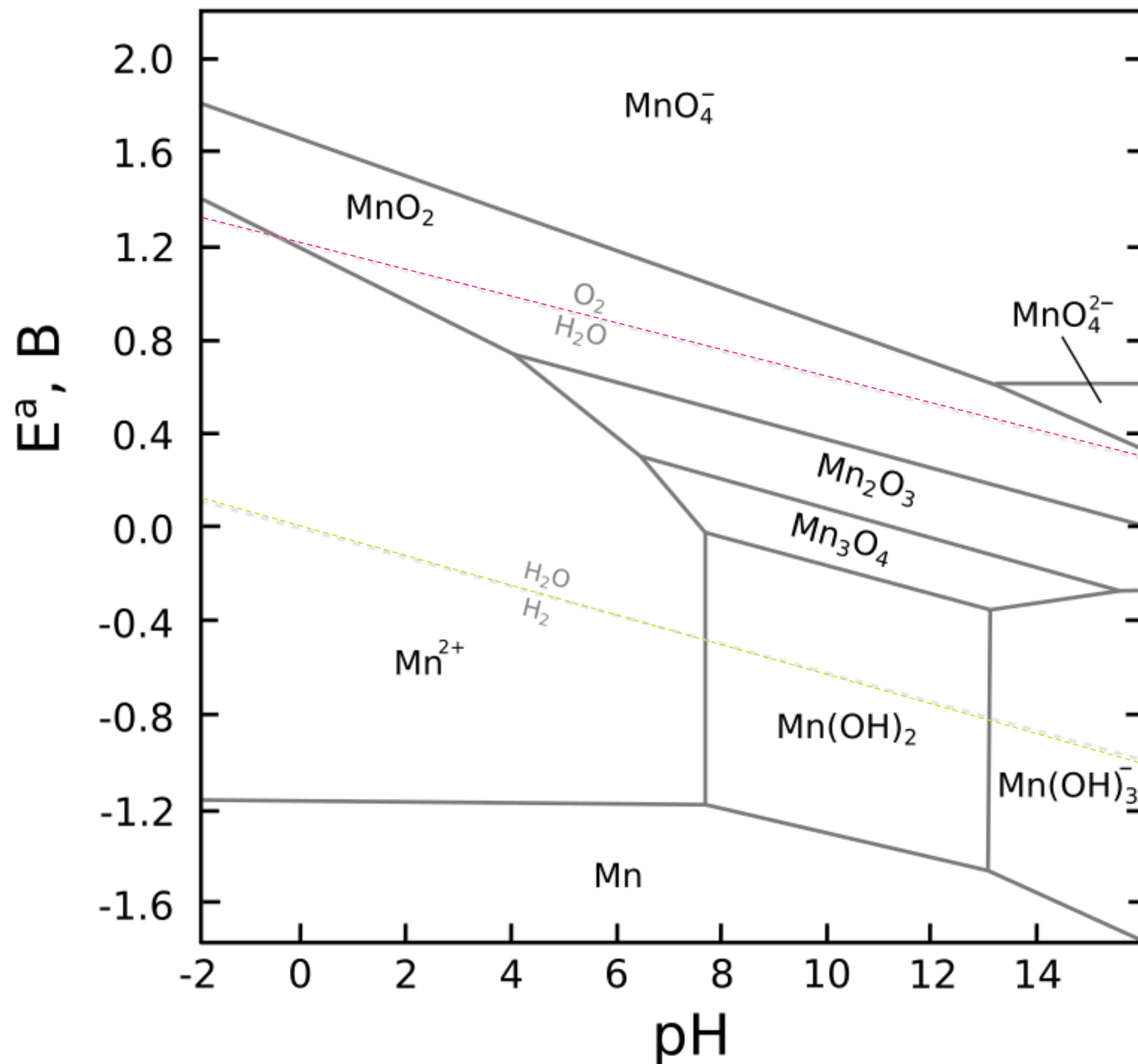


Диаграмма Пурбе (pH – окислительно-восстановительный потенциал)

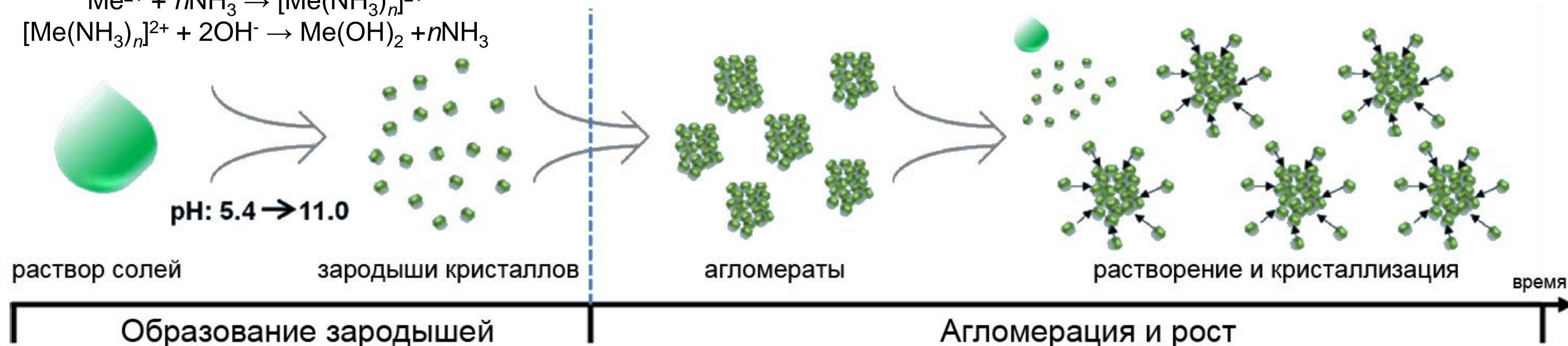
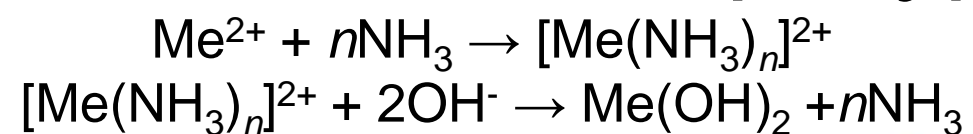
- активности катионов металлов равны 1 (в реальности не так)
- температура 50 °C
- не учитывается комплексообразование (наличие аммиака)



гидроксид $Mn(OH)_2$ склонен к окислению кислородом воздуха

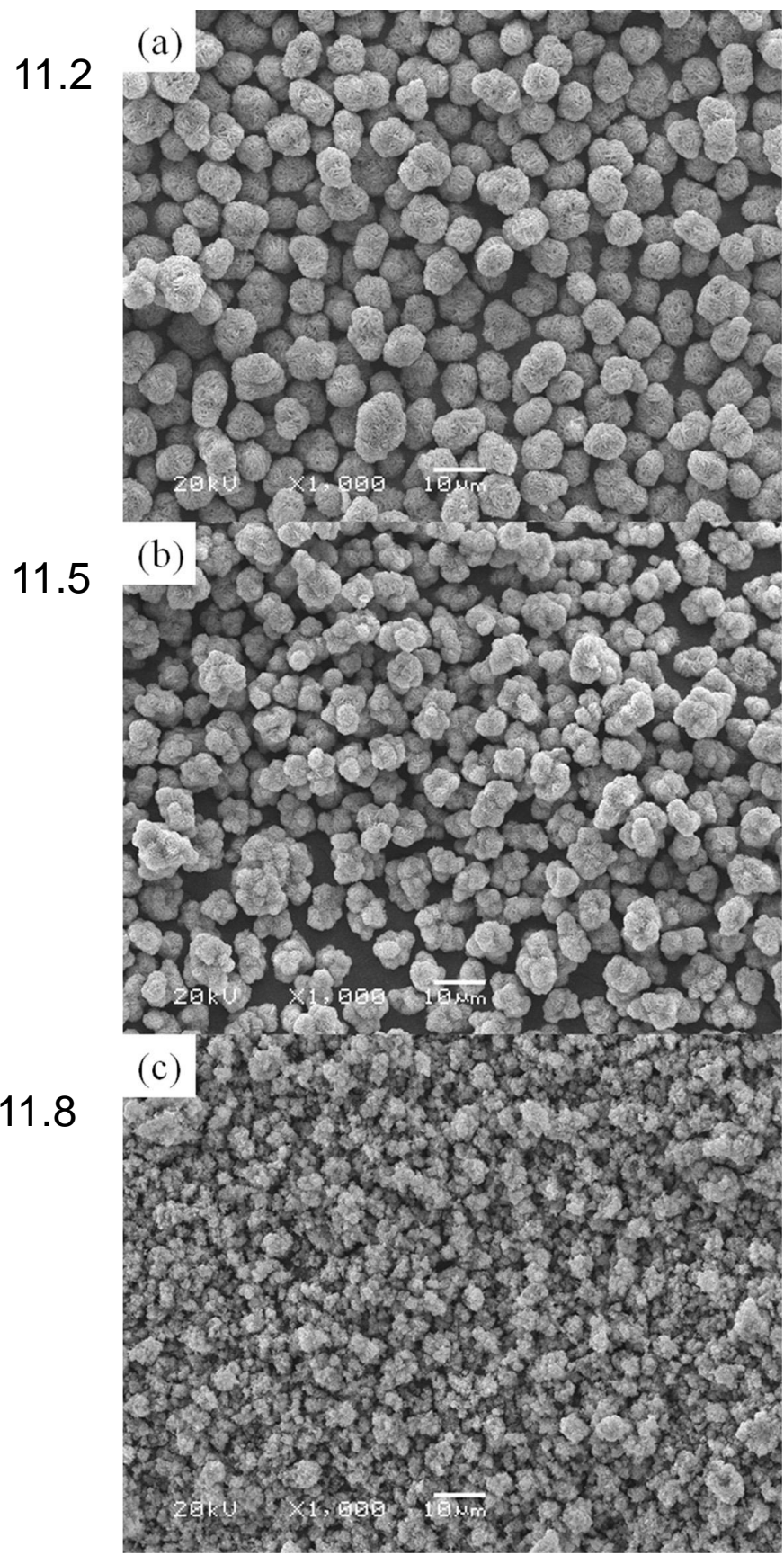


Соосаждение прекурсора

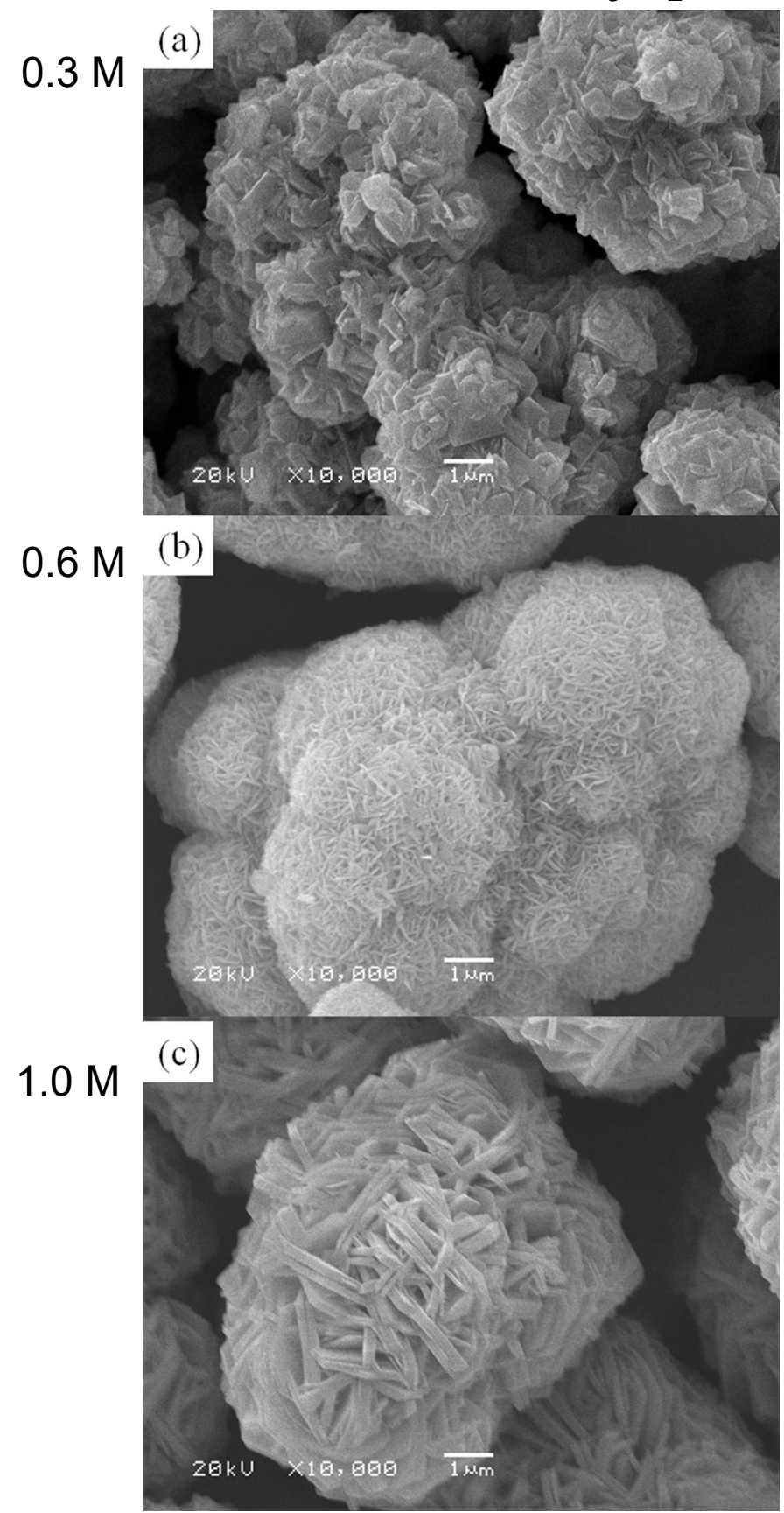


Параметр	Значение	Воздействие
Температура синтеза	50-60°C	Химический состав, гомогенность распределения Ni, Mn, Co, морфология
pH	10-12	Морфология первичных и вторичных частиц, состав, наличие/отсутствие примесей, гомогенность распределение Ni, Mn, Co
Концентрация $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1-2 моль/л (зависит от состава NMC)	Химический состав, размер агломератов, гомогенность распределения Ni, Mn, Co, морфология
Концентрация NaOH	2.0-4.0 моль/л	Морфология первичных и вторичных частиц, состав, наличие/отсутствие примесей, гомогенность распределение Ni, Mn, Co
Скорость перемешивания	200-1000 об/мин	Размер первичных и вторичных частиц
Атмосфера	аргон, азот	Химический состав, гомогенность распределения Ni, Mn, Co, наличие примесей
Время осаждения /старения осадка	12-32 ч	Морфология, размер частиц

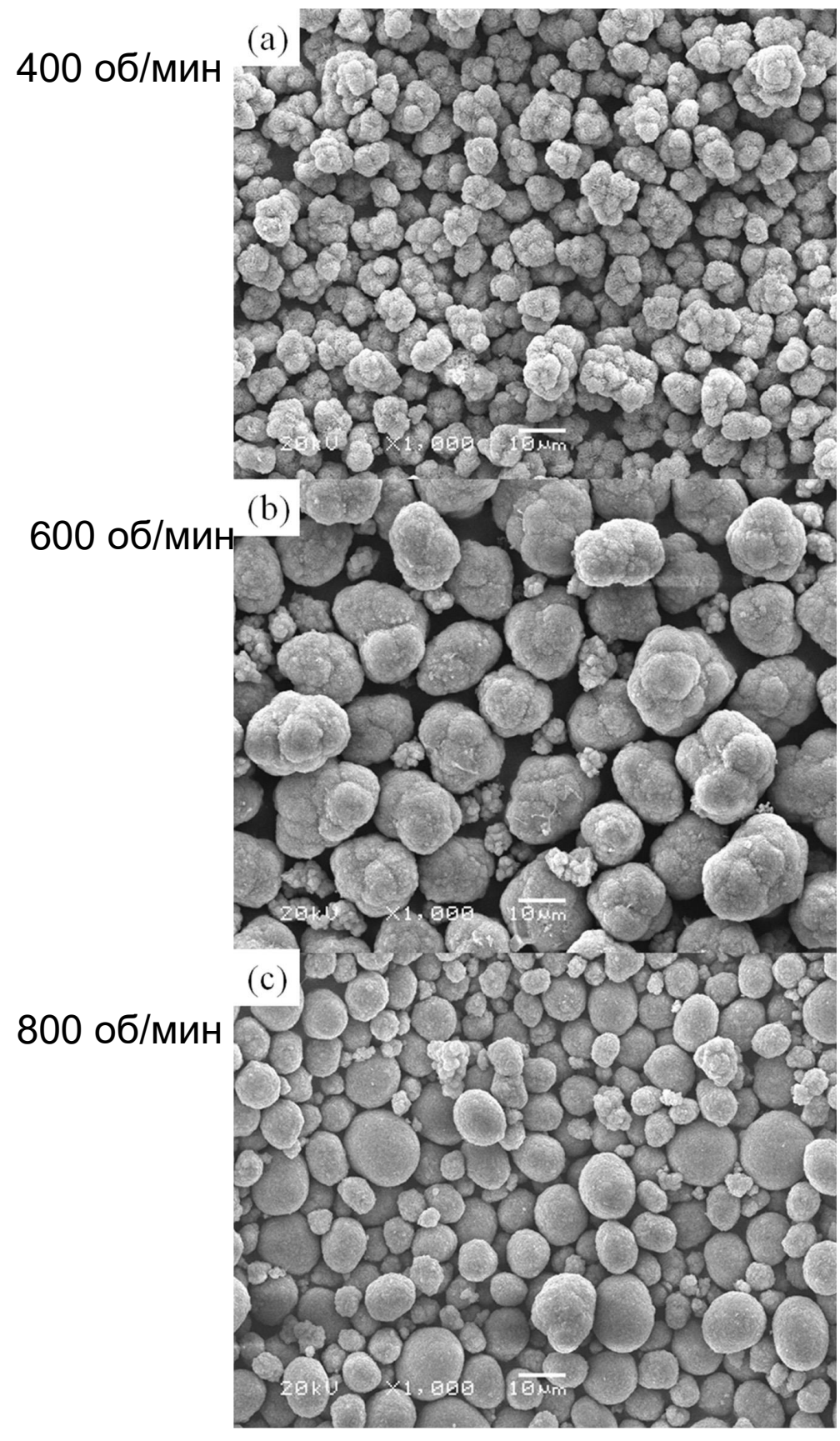
pH



Концентрация $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

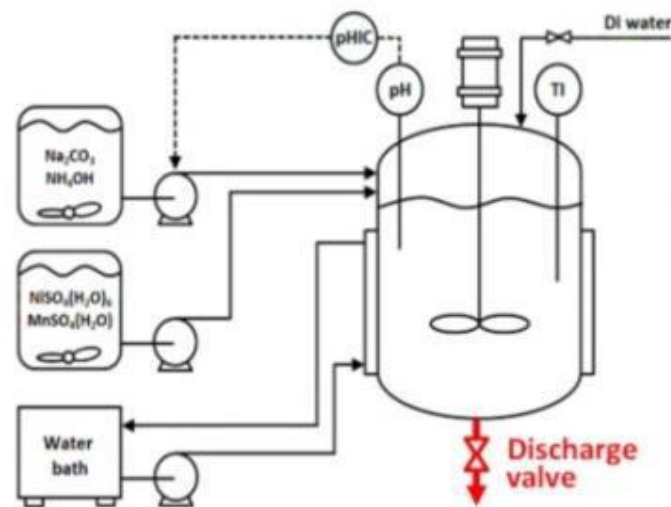


Скорость перемешивания



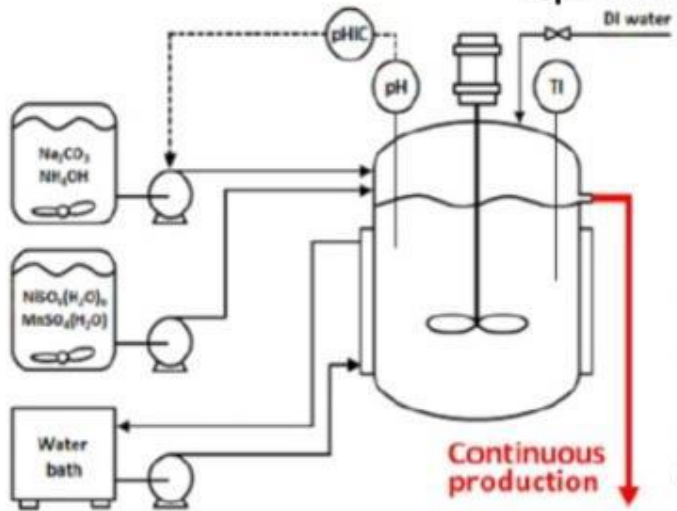
Соосаждение прекурсора

Стационарный (Batch)



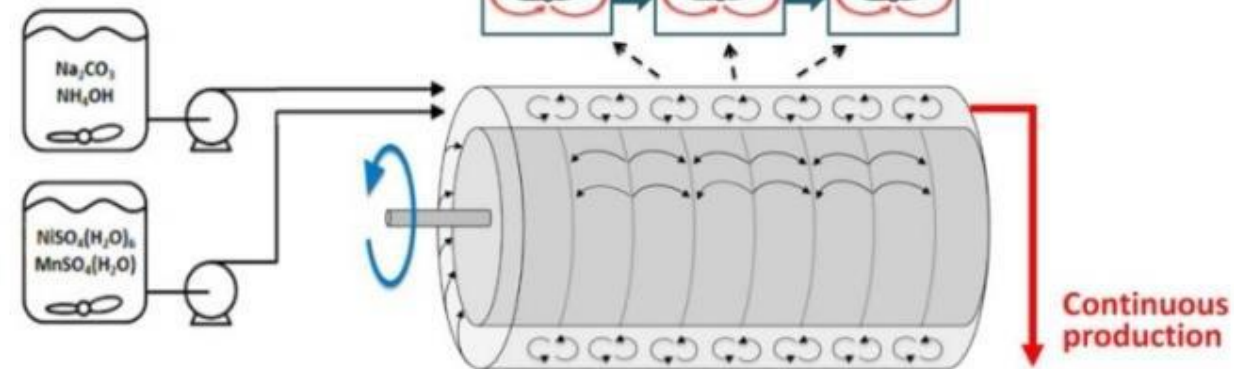
Трудоемкость
Необходимость присутствия оператора
Длительное время реакции

Проточный (CSTR)



Высокая однородность материала
Сложность поддержания непрерывности процесса
Длительное время накопления продукта

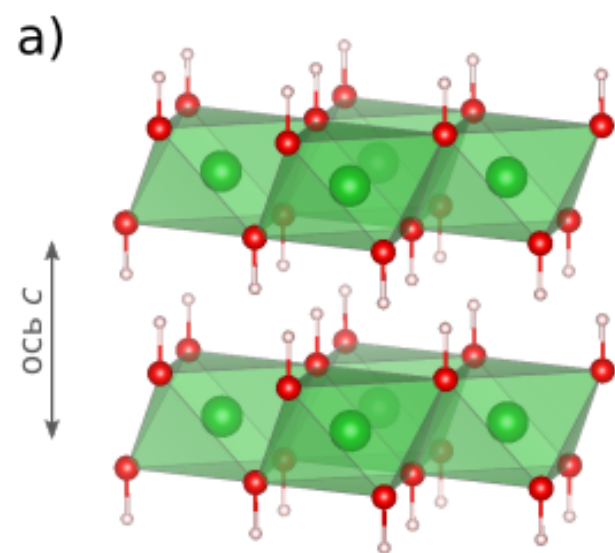
Вихревой (TVR)



Минимальное вмешательство со стороны оператора
Очень высокая однородность материала
Меньшее время осаждения
Гомогенное интенсивное перемешивание на микроуровне
Сферический прекурсор с узким распределением частиц по размеру

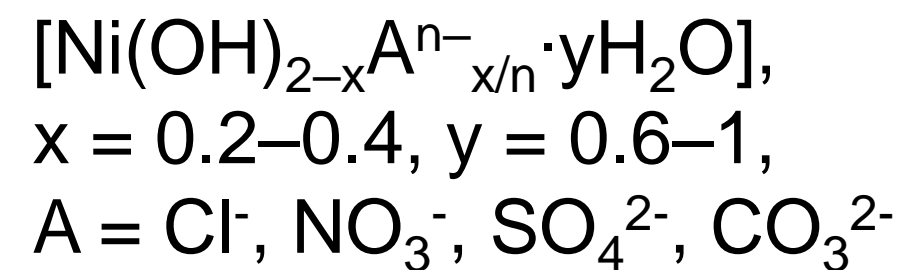
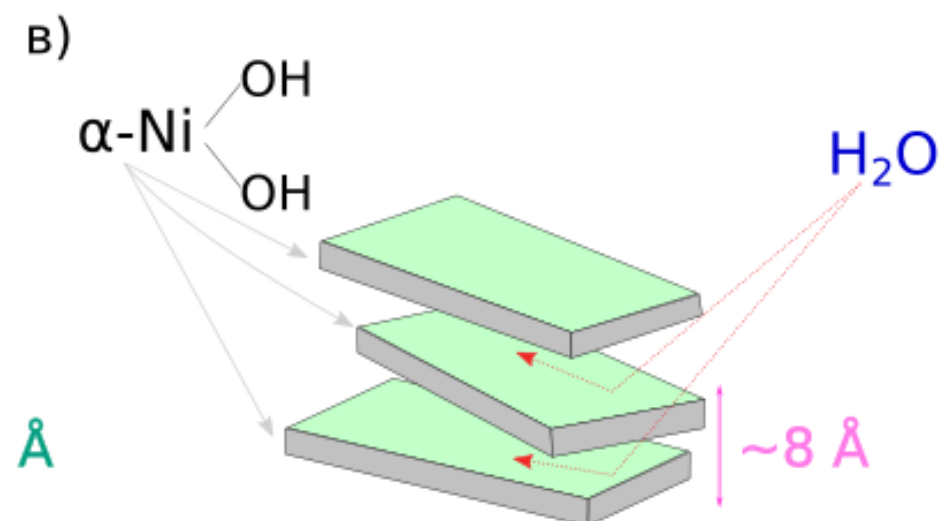
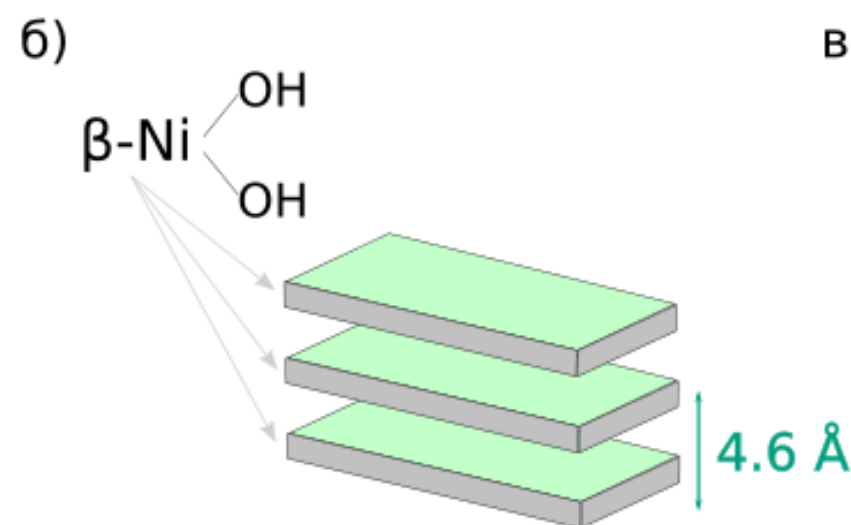


Кристаллическая структура β -Ni(OH)₂

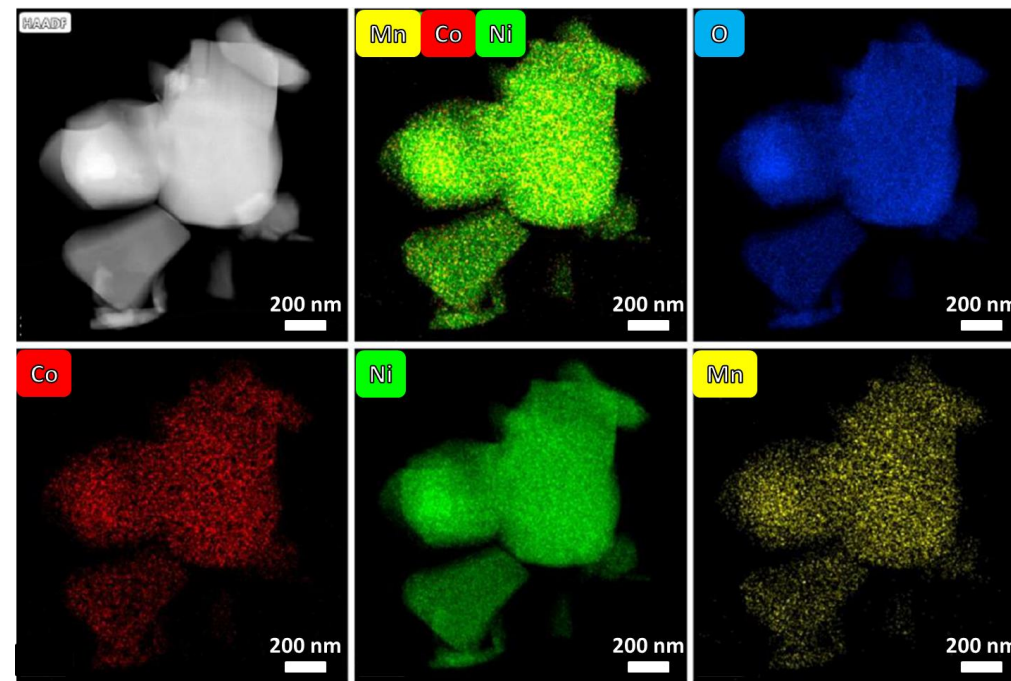
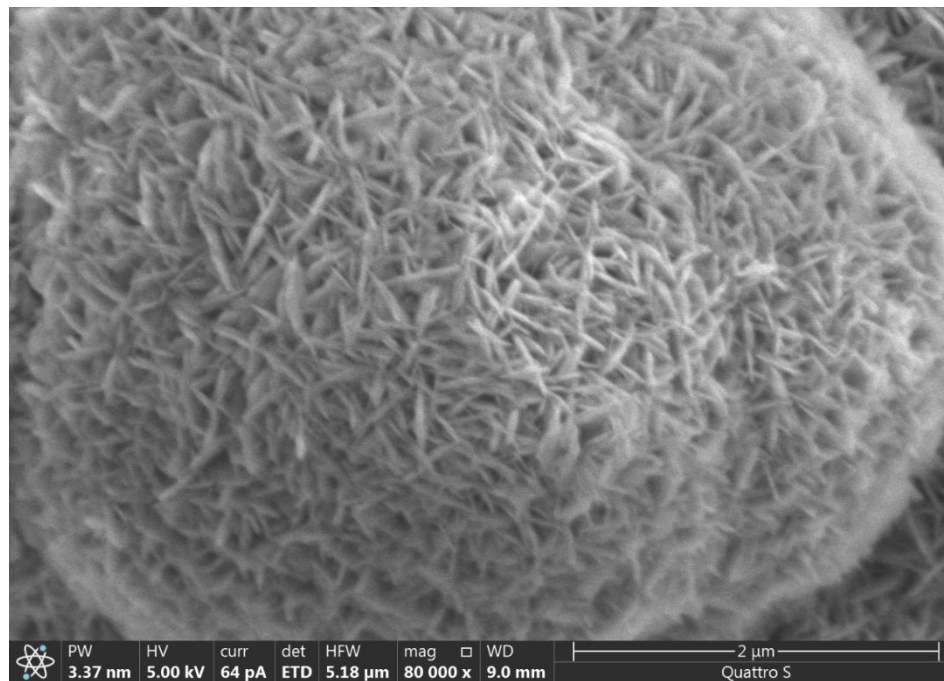
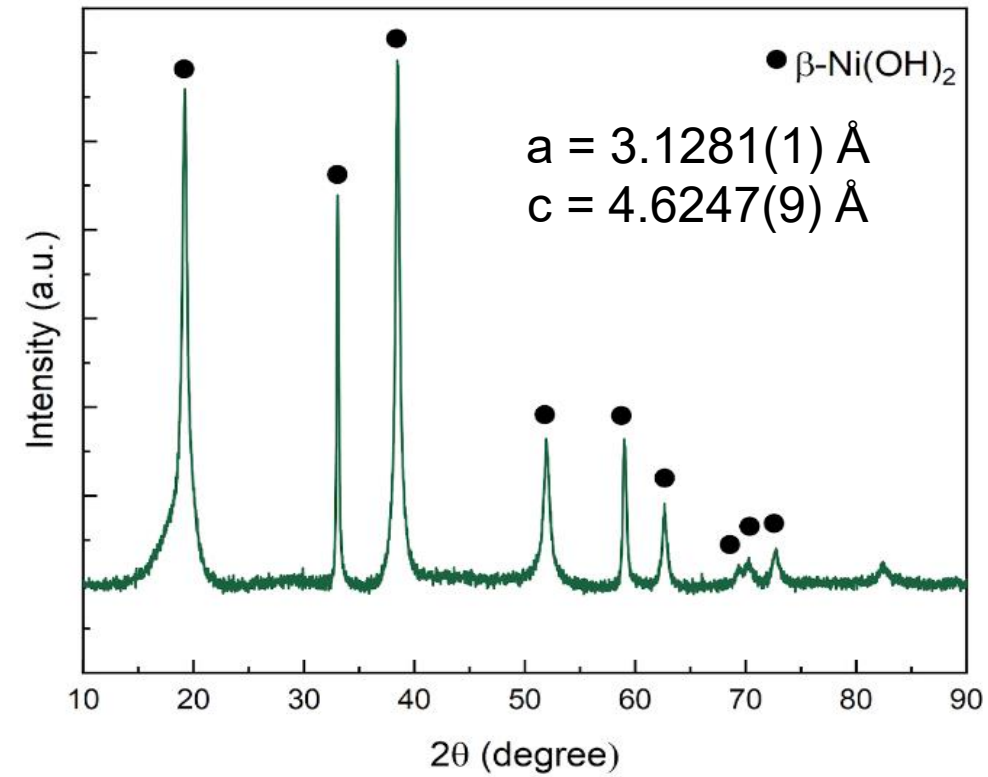
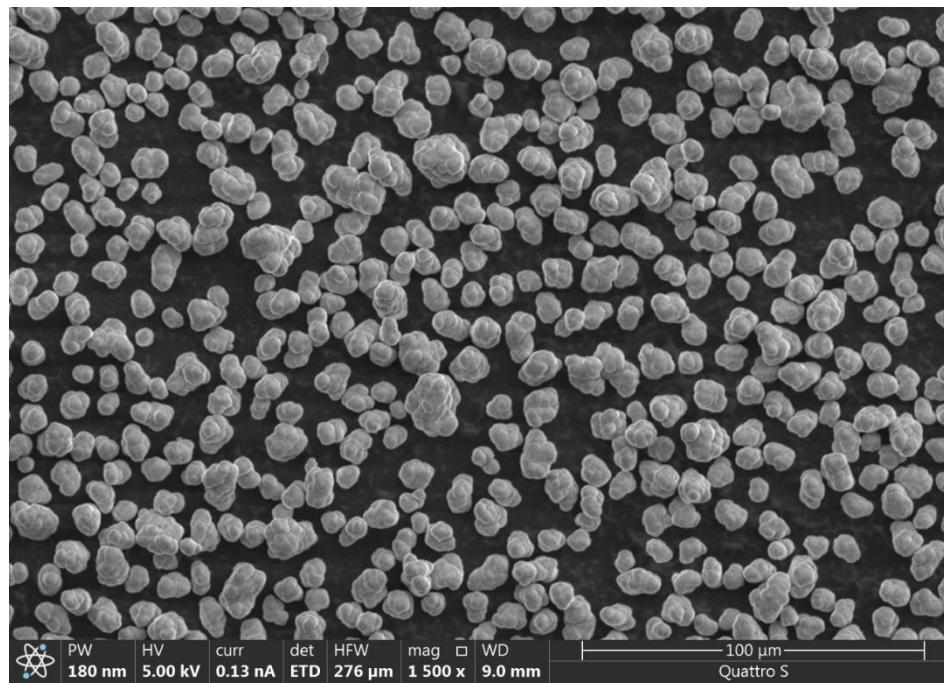


пр. гр. $P-3m1$

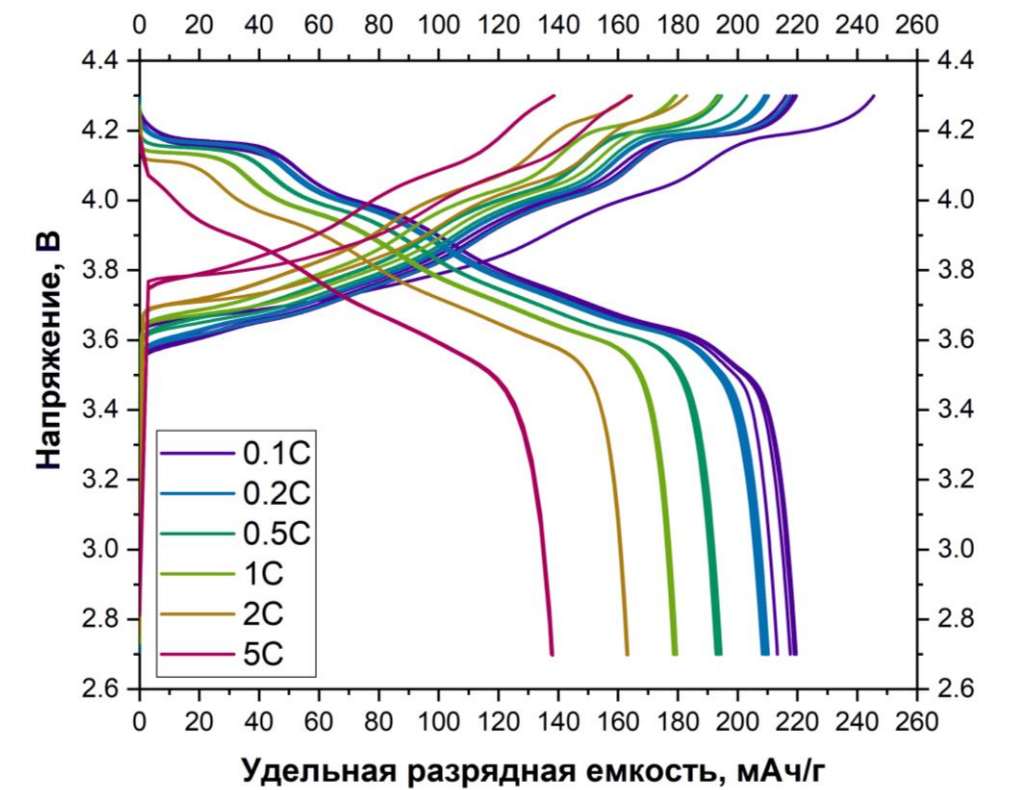
тип брусита Mg(OH)₂



NMC95



Specific surface area (SSA): 0.75 m²/g
D10/D50/D90: 7.0/10.5/15.5 μm
Tap density: 2.5 g/cm³
T_{TS} = 185°C



Molar Ni:Mn:Co ratio: 95.1(9):2.2(5):2.7(6)

Микроструктура катодного материала

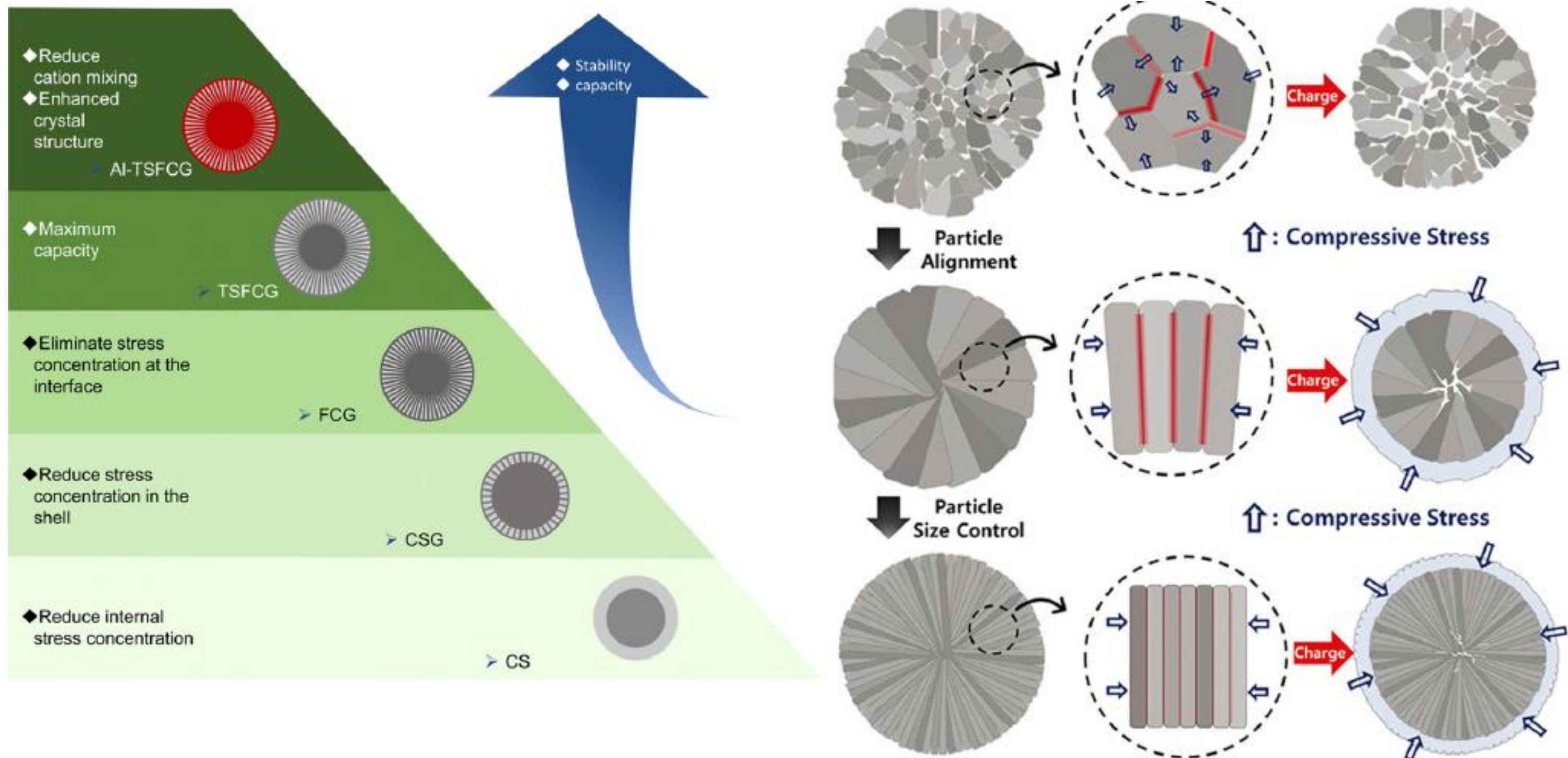
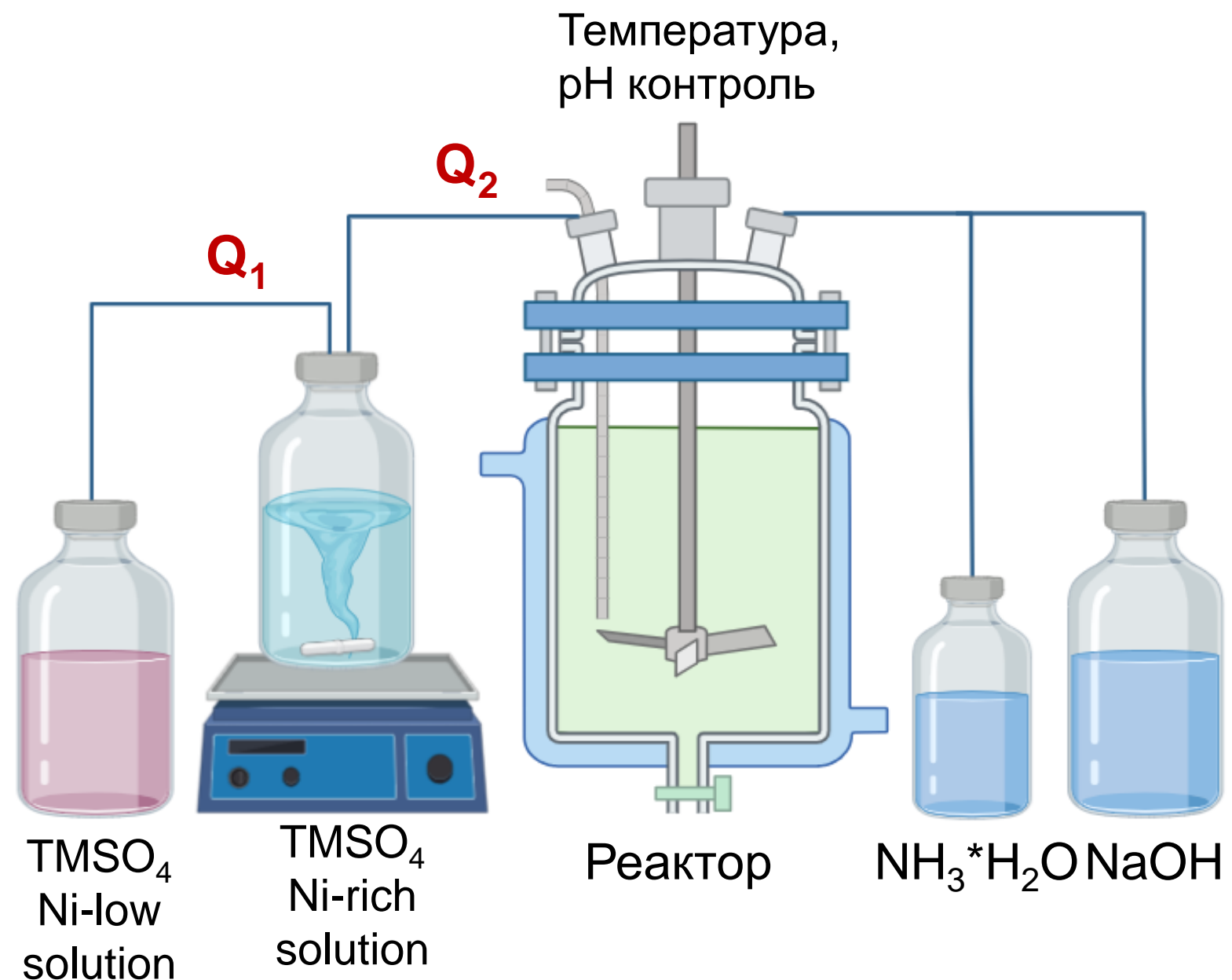


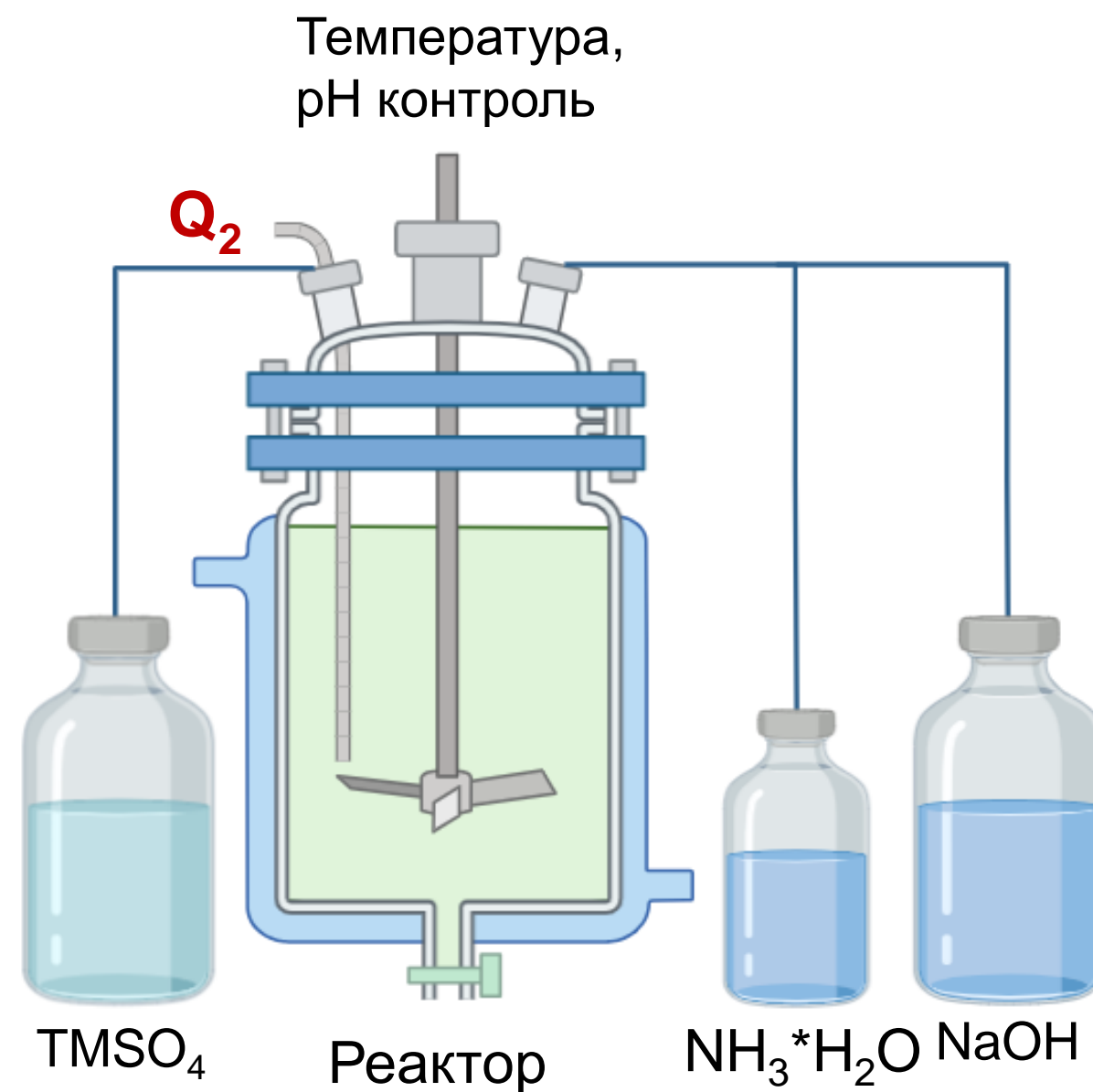
Схема синтеза гидроксидного прекурсора с градиентом концентраций



Q_1 - скорость дозирования раствора Ni-low в Ni-rich раствор

Q_2 - скорость дозирования раствора Ni-rich в реактор

Схема синтеза смешанного гидроксидного прекурсора

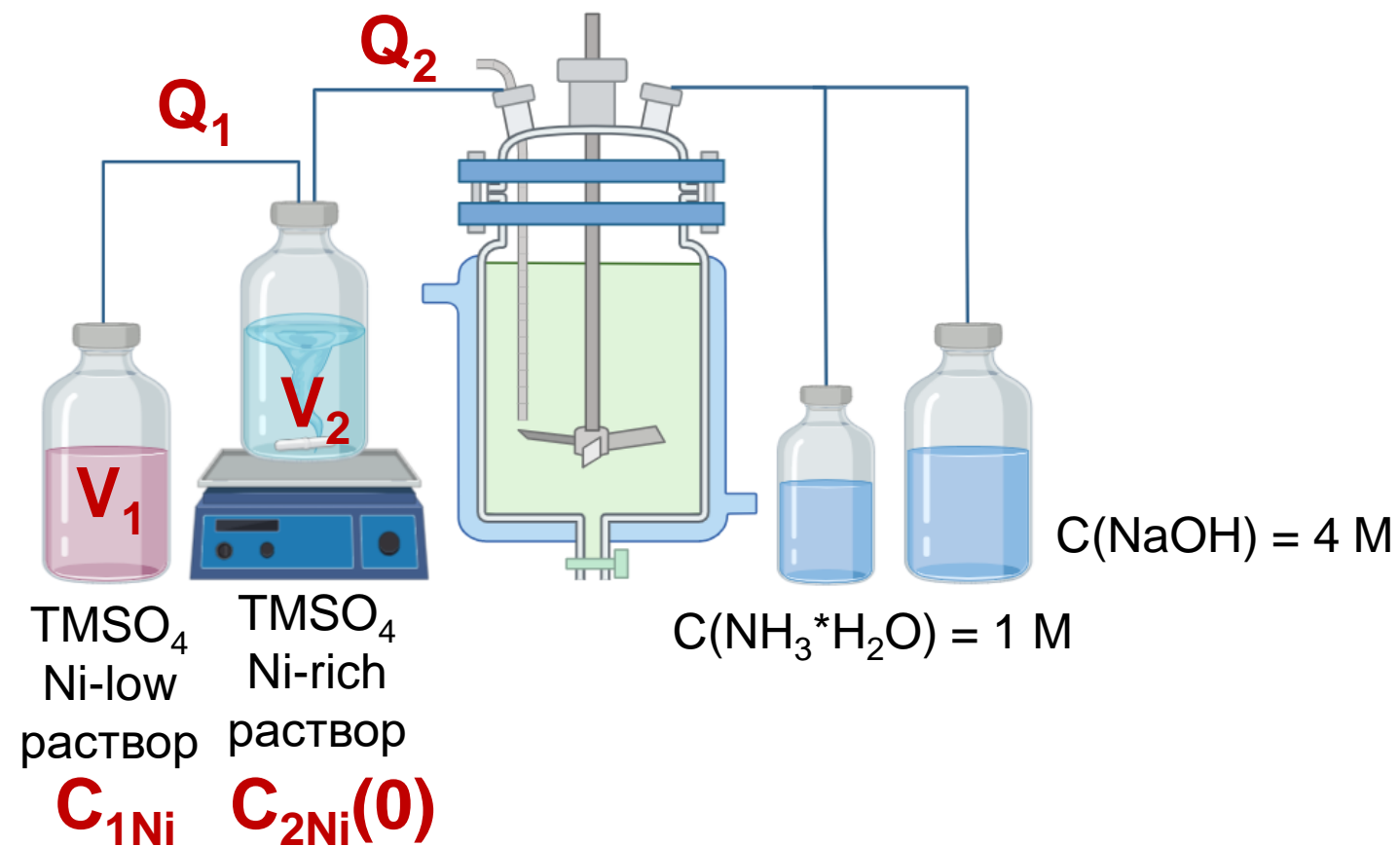


Q_2 – скорость дозирование раствора солей в реактор

Схема синтеза образцов $\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.0667}\text{Co}_{0.0333}(\text{OH})_2$

Образец	Ni:Mn:Co в Ni-low	V_1 , ml	Ni:Mn:Co в Ni-rich	V_2 , ml	Q_1/Q_2 , ml/min	T_s , min
NMC9	-	-	9:0.667:0.333	500	0/2	250
NMCG450	0:6.66:3.33	50	10:0:0	450	0.2/2	250
NMCG300	7:2:1	150	10:0:0	300	0.66/2	250
NMCG250	8:1.33:0.66	250	10:0:0	250	1.1/2	250

$T = 50^\circ\text{C}$, постепенное уменьшение pH с 11.35 до 11.15, инертная атмосфера

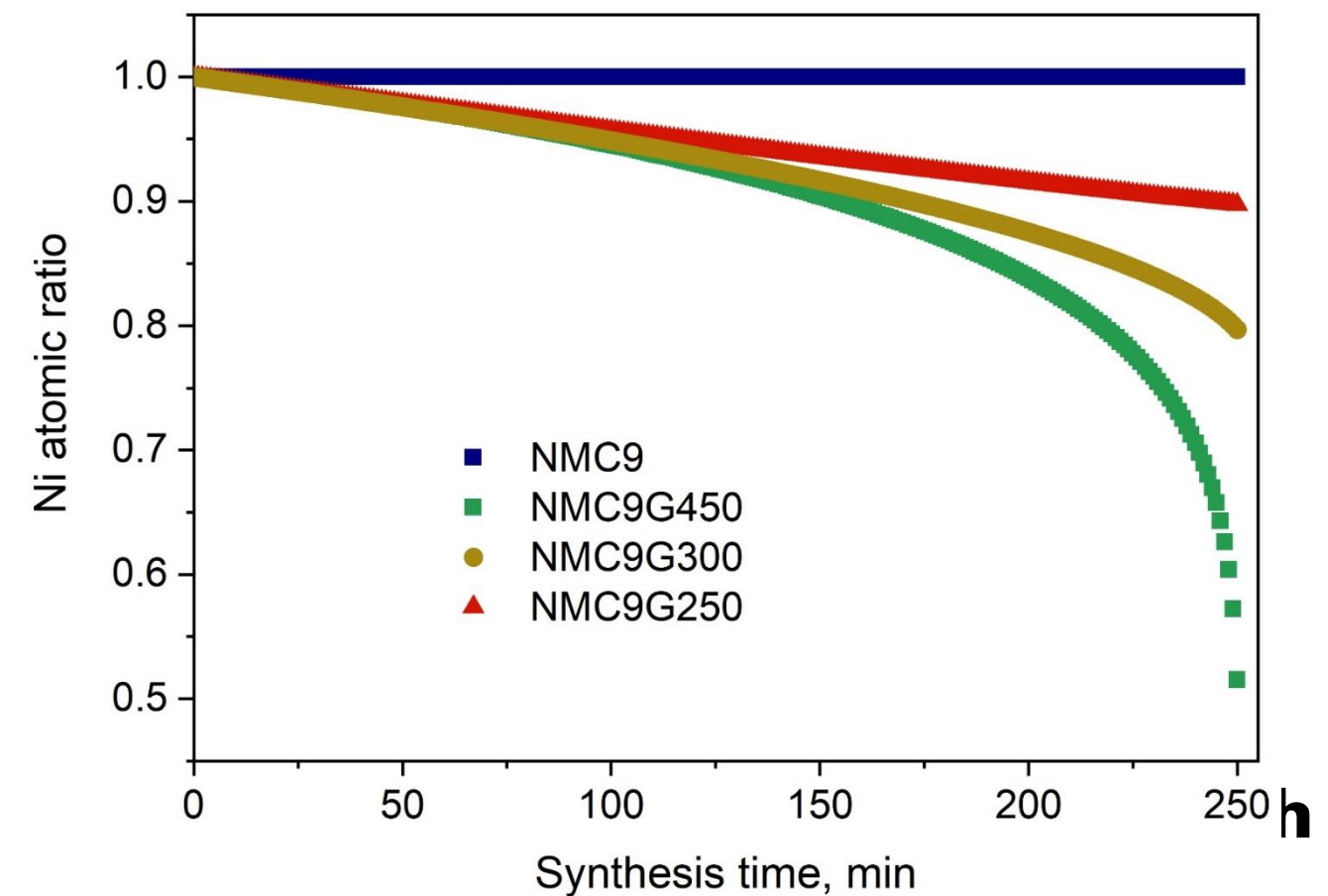


Математическая модель, описывающая изменение концентрации Ni, Mn, Co в процессе синтеза:

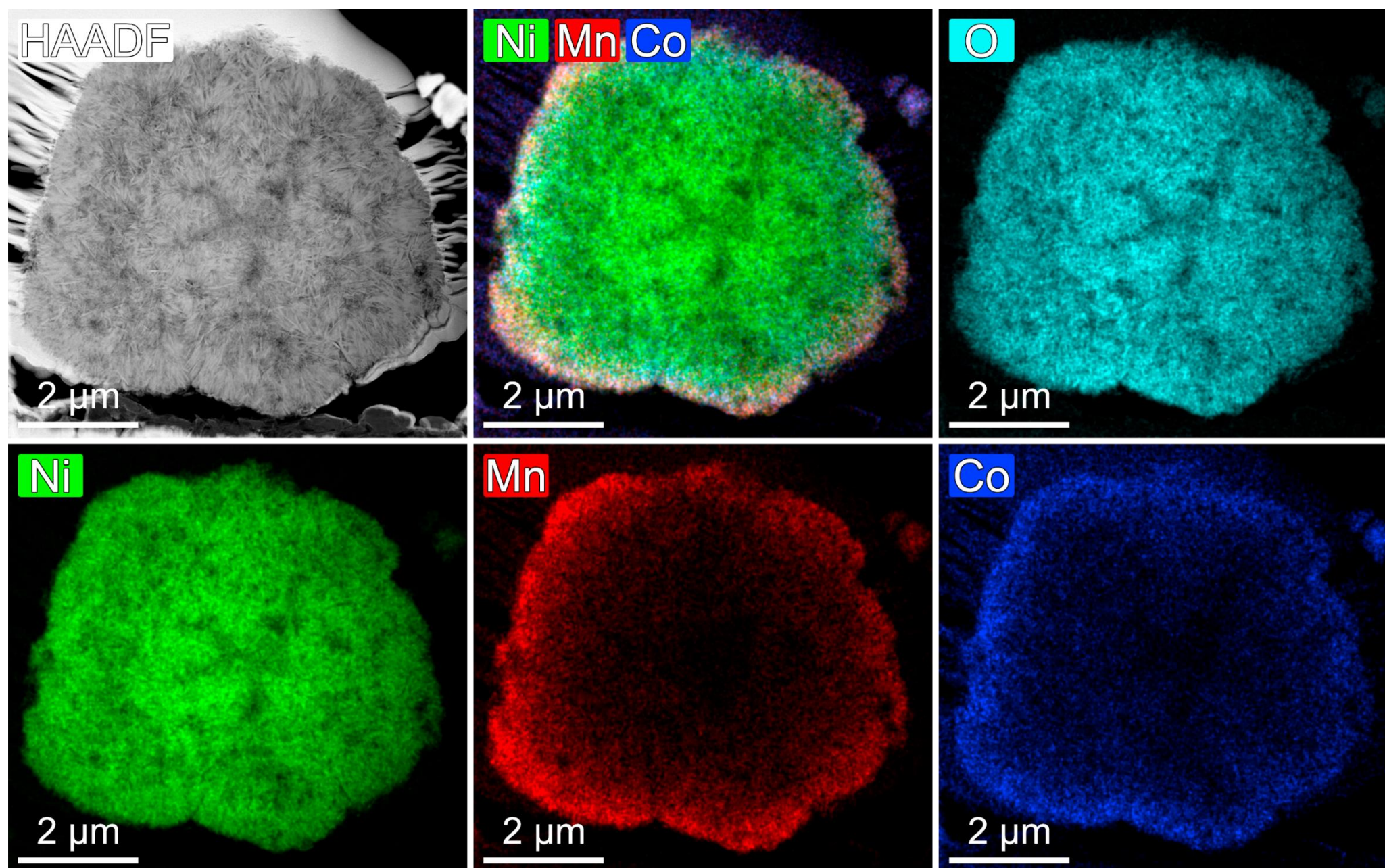
$$T_s (\text{synthesis time}) = \frac{\text{All fed volume}}{Q_2} = \frac{V_1 + V_2}{Q_2}$$

$$C_{2\text{Ni}} = C_{1\text{Ni}} + (C_{2\text{Ni}}(0) - C_{1\text{Ni}})[V_2 - (Q_2 - Q_1)t]^{Q_1 / (Q_2 - Q_1)}$$

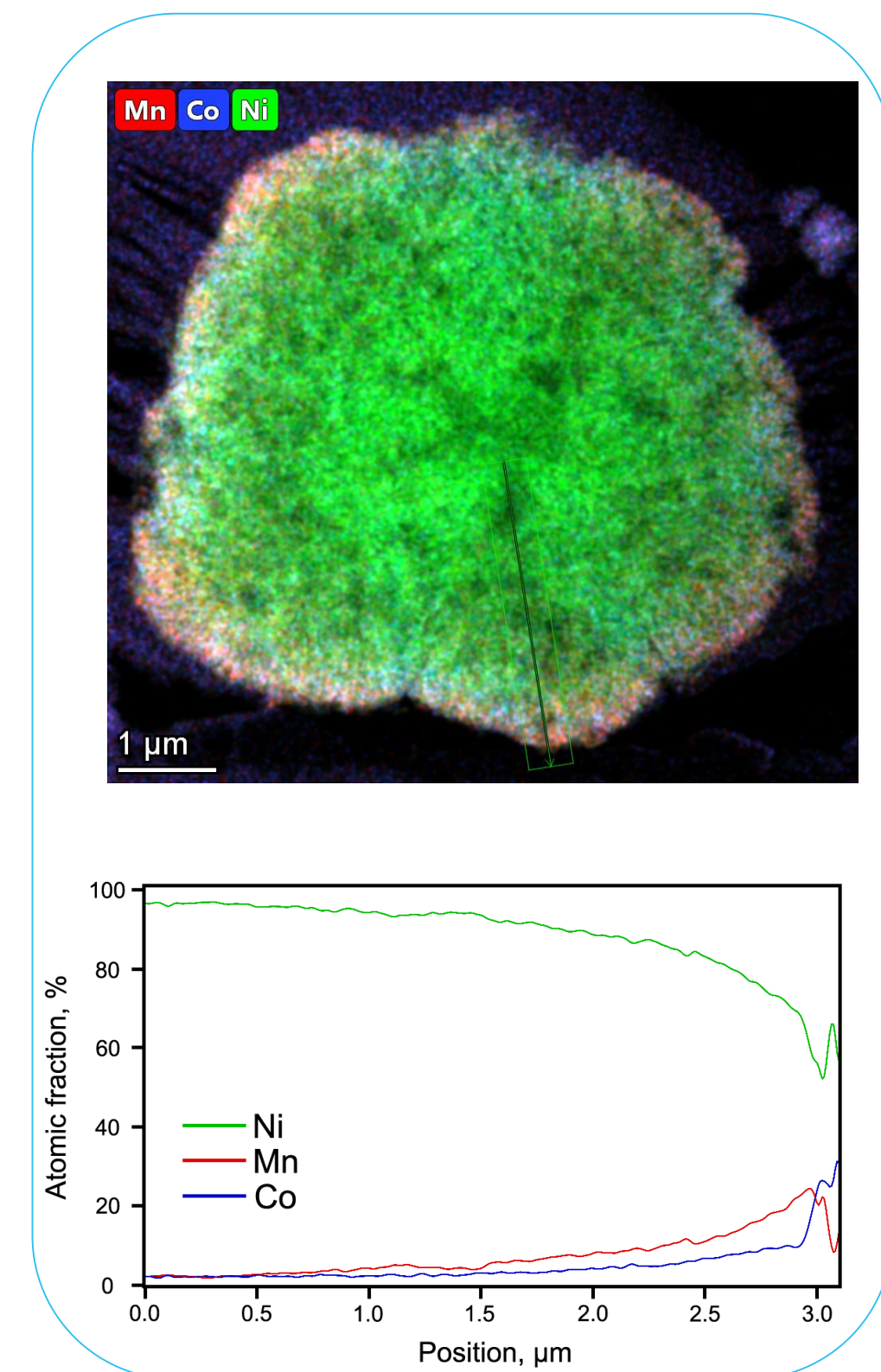
$$\frac{V_1}{T_s} \leq Q_1 < Q_2 \quad t \in [0 - \frac{V_2}{Q_2}]$$



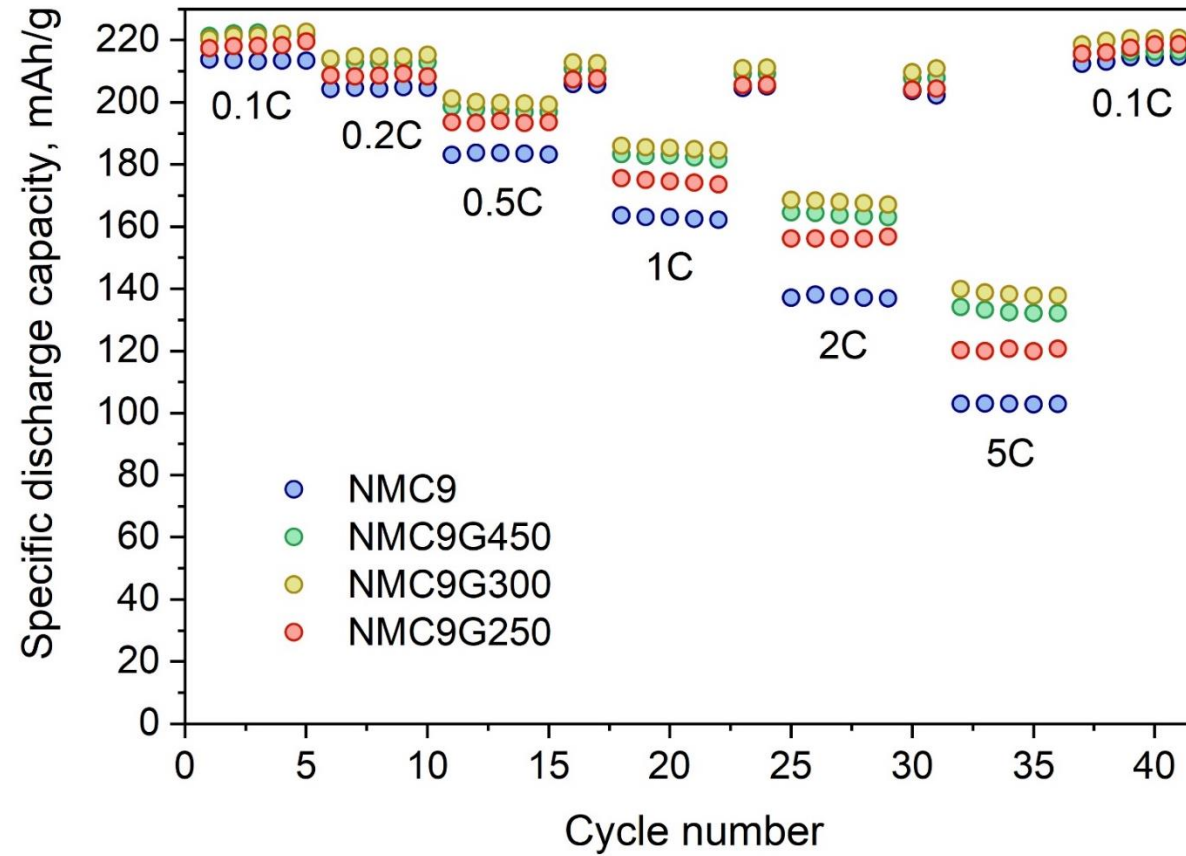
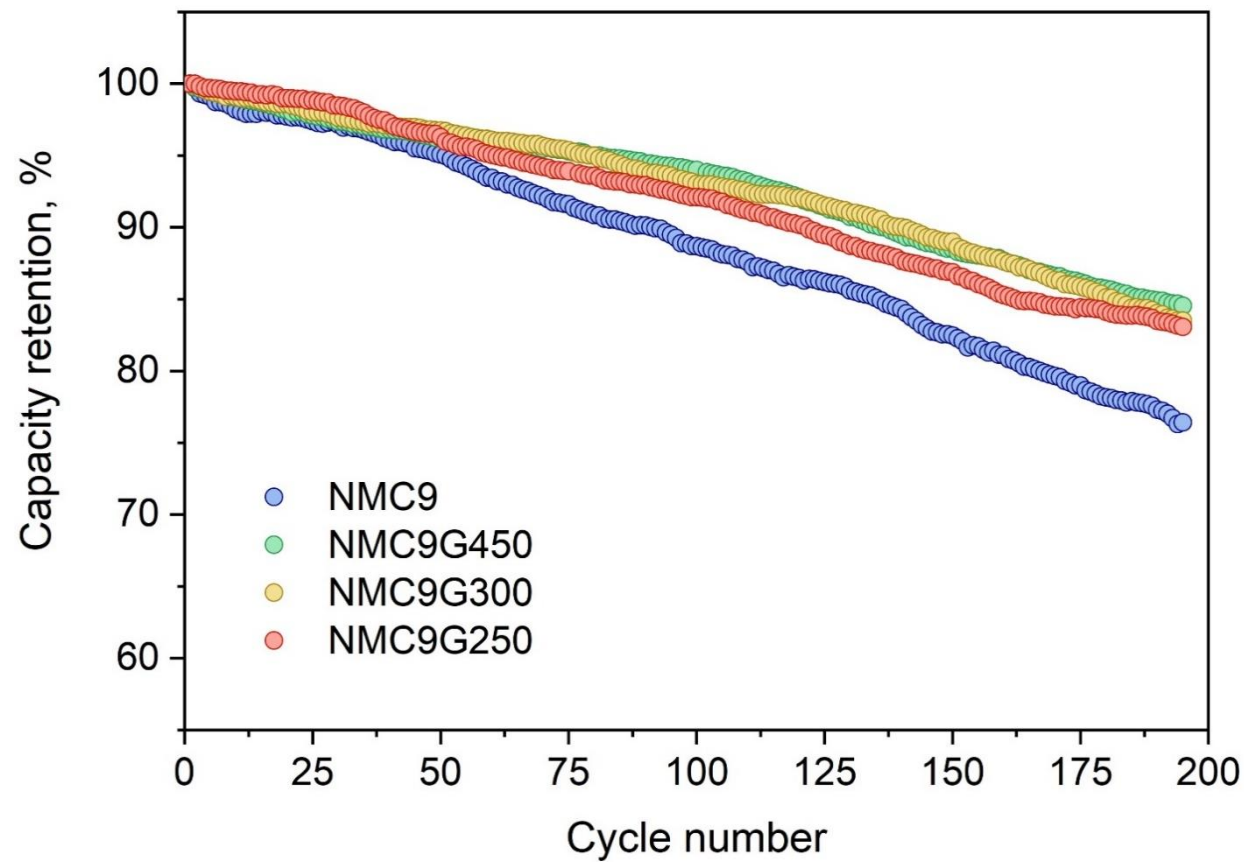
Характеризация полученных прекурсоров



Темнопольное СПЭМ изображение, карты пространственного распределения Ni, Mn, Co и O и концентрационные профили Ni, Mn, Co, построенные от центра к поверхности агломерата для тонкого среза прекурсора NMC9G450.



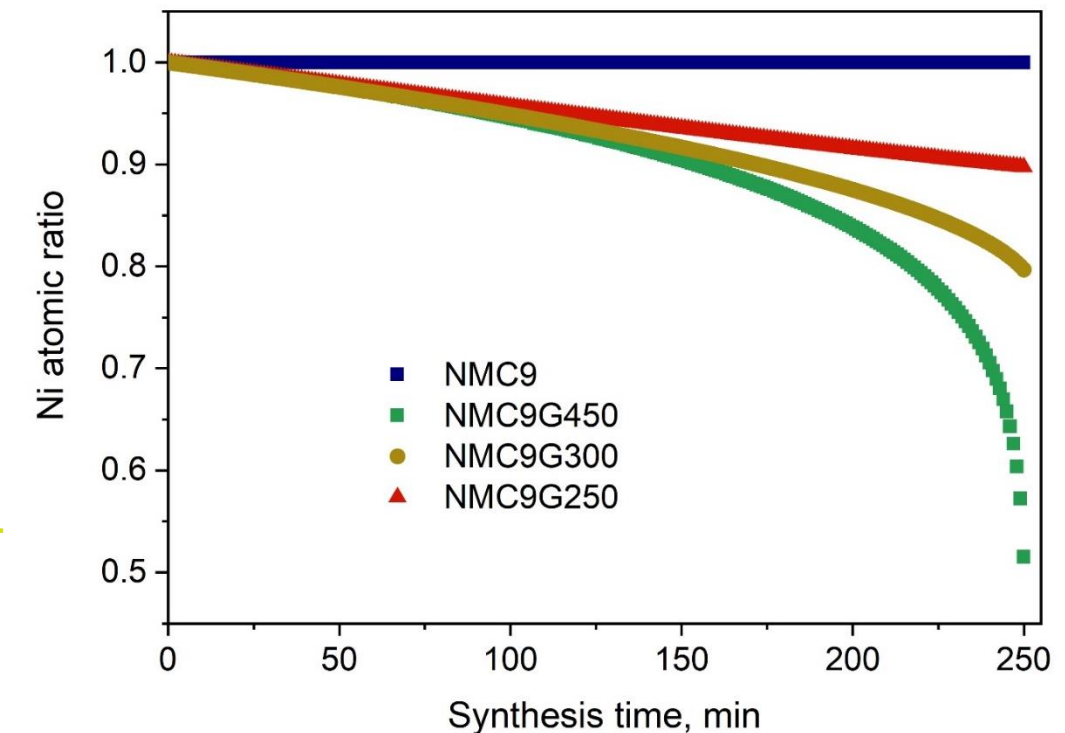
Электрохимические свойства



Литературные данные для NMC с Ni \geq 0.9:

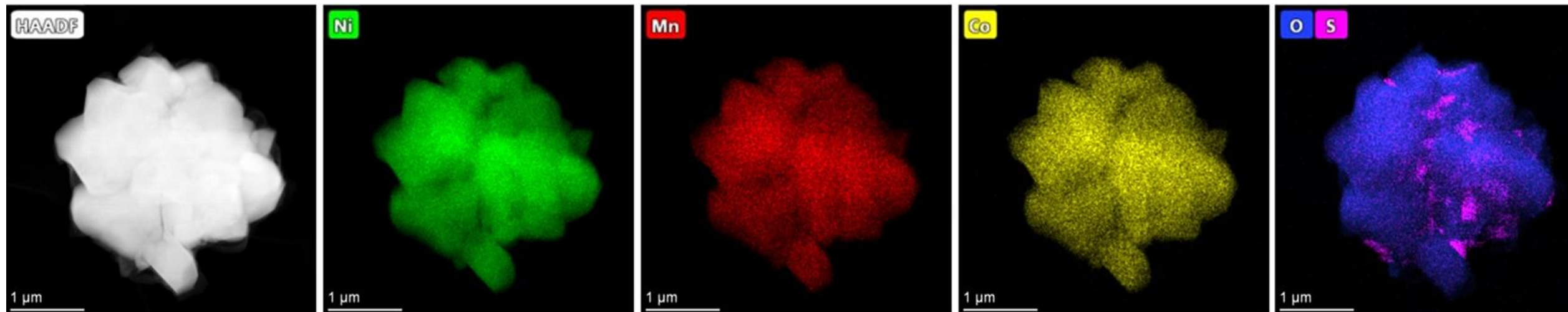
- Сохранение удельной разрядной емкости от исходной (среднее значение) после 100 циклов при 1C = 83%.
- Среднее значение удельной разрядной емкости для первого цикла 217 мАч/г.

Образец	Удельная разрядная емкость, мАч/г						Сохранение емкости от исходной после 100/200 циклов при 1C, %	Деградация емкости за цикл, %
	0.1C	0.2C	0.5C	1C	2C	5C		
NMC9	216	204	183	163	138	103	88/78	0.12 \pm 0.02
NMC9G450T	220	213	198	184	164	133	95/85	0.07 \pm 0.01
NMC9G300T	220	215	201	186	169	140	94/84	0.07 \pm 0.01
NMC9G250T	220	211	193	180	159	130	93/83	0.08 \pm 0.02

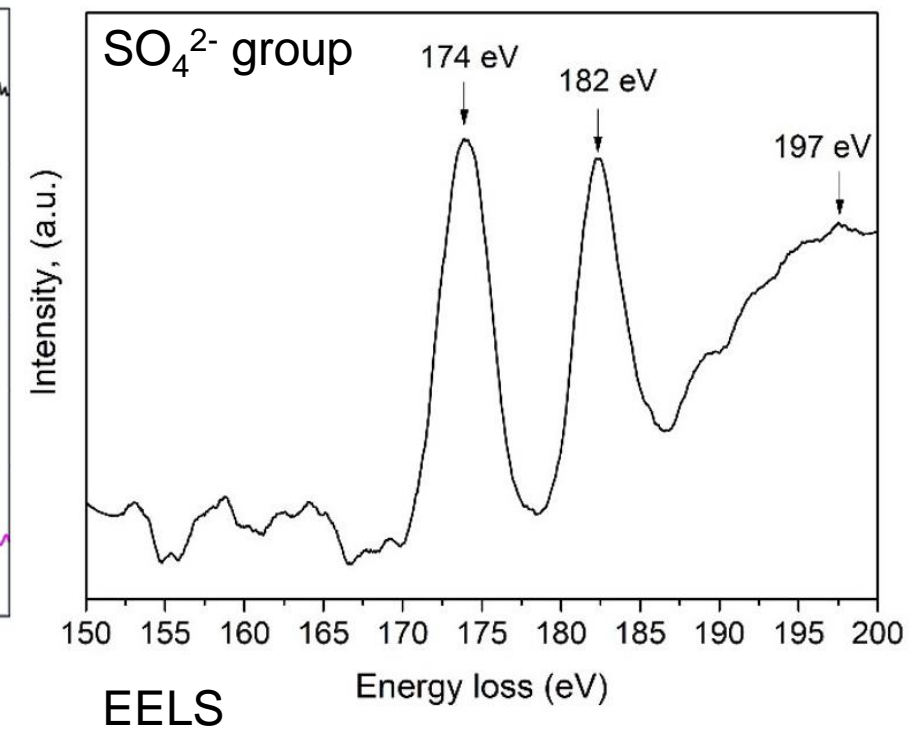
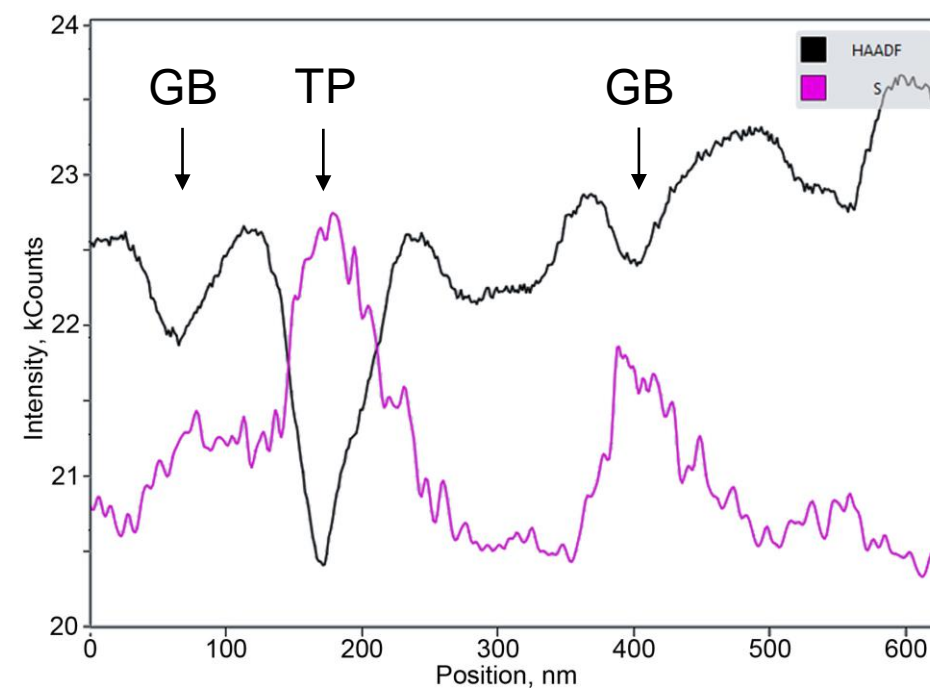
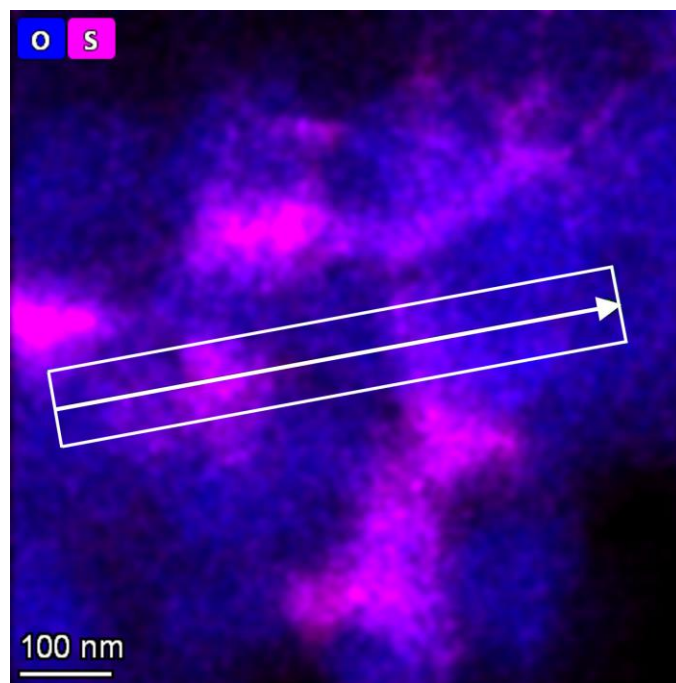


Микроструктура катодного материала

NMC811 prepared from sulphates



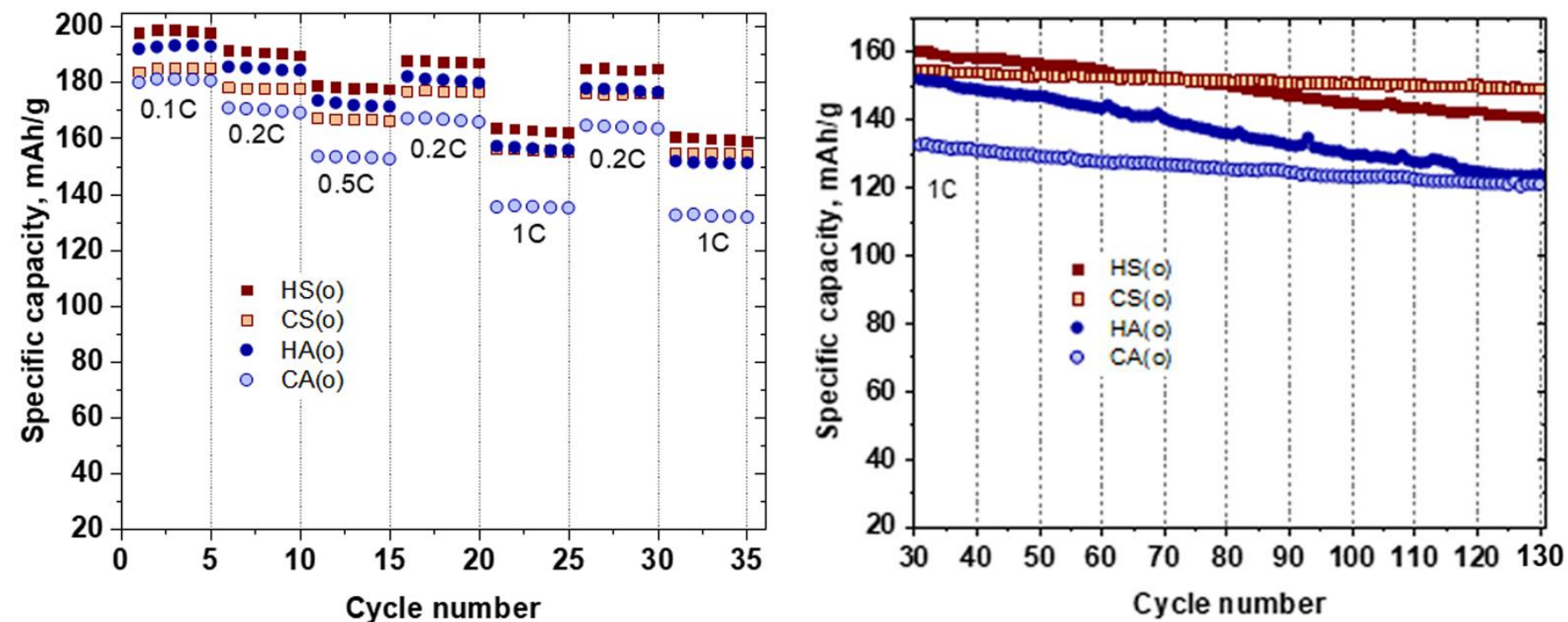
Sulphur (0.3 – 0.5 wt.%) is at grain boundaries and triple contact points as Li_2SO_4



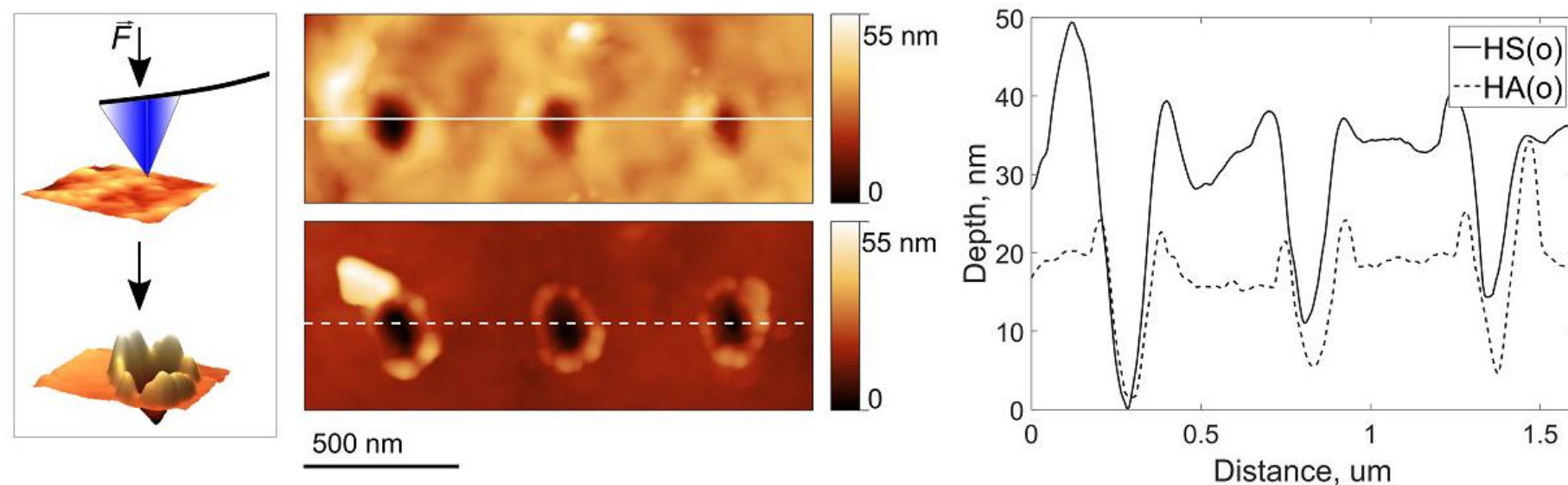
EDX maps and signal profiles

Микроструктура катодного материала

NMC811 prepared from **sulphates** and **acetates**



$(1-x)\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{SO}_4$ consist of particles with high hardness linked with soft binder.



Young's modulus E ,
indentation hardness H

Sulphate: $E = 165(80)$
GPa
 $H = 2.53(60)$
GPa

Acetate: $E = 200(30)$
GPa
 $H = 3.35(40)$
GPa



Skoltech

Thnx

