

УДК 548.3548.4

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ni}-\text{Co}-\text{O}$

© 2020 г. Г. Д. Нипан^{1,*}, Д. Ю. Корнилов²

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

²ООО “АкКо Лаб”, ул. Гиляровского, 65, стр. 1, Москва, 129110 Россия

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

Поступила в редакцию 24.09.2019 г.

После доработки 17.12.2019 г.

Принята к публикации 23.12.2019 г.

Проведен топологический анализ фазовых равновесий в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ni}-\text{Co}-\text{O}$. При использовании фрагментарных экспериментальных данных построены изотермические фазовые диаграммы систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Nc}-\text{O}$ ($\text{Nc} = \text{Ni} + \text{Co}$) и $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{NiO}_{1+x}-\text{CoO}_{1+x}$ ($0 \leq x < 1$). Представлены равновесия с участием твердых растворов $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ (структура $\alpha\text{-NaFeO}_2$), $(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{Al}_2\text{O}_4$ (шпинель), $(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Co})\text{O}$ (галит) и $(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Co})_3\text{O}_4$ (шпинель), для которых оценены области гомогенности.

Ключевые слова: фазовые равновесия, твердые растворы

DOI: 10.31857/S0002337X20070118

ВВЕДЕНИЕ

Сравнительное исследование материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) составов $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) и $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ (NCM) [1] показывает, что, несмотря на относительную дороговизну, NCA обладает большей химической и структурной стабильностью. В конечном счете, это улучшает такой важный для ЛИА показатель, как цикличность – число зарядов–разрядов [1]. Между тем, стоимость и токсичность NCA можно снизить, изменив соотношение $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Al}$ в сторону увеличения содержание алюминия, при условии сохранения однофазности твердого раствора со слоистой структурой $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ($R\bar{3}m$) [2].

Для твердого раствора $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ преобладают исследования образцов коммерческого состава $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) [3–8], однако в ряде работ оценивается возможность варьирования соотношения катионов. Увеличение содержания никеля повышает емкость ЛИА, но снижает цикличность для $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (исходное соотношение $\text{Li}/\text{M}(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al}) = 1.03$, отжиг при 750°C в токе O_2) [9] и термическую стабильность для $\text{LiNi}_{0.84}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ ($\text{Li}/\text{M} = 1.1$, 700°C , O_2) [10]. Однако сообщается о преодолении этих недостатков вплоть до $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.07}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ ($\text{Li}/\text{M} = 1.05$, оптимальная температура 700°C , O_2) [11].

В свою очередь увеличение содержания алюминия до $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.09}\text{O}_2$ [9] и $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$

($\text{Li}/\text{M} = 1.05$, 750°C или $\text{Li}/\text{M} = 1.03$, 800°C , O_2) [12, 13] улучшает характеристики ЛИА, но при снижении температуры отжига $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ (725°C , O_2) [14] гомогенность твердого раствора нарушается и выделяется Al_2O_3 . В образце $\text{LiNi}_{0.77}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.13}\text{O}_2$ (750°C , O_2) образуются примесные фазы Li_5AlO_4 и LiAlO_2 [9], а в $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.08}\text{Al}_{0.17}\text{O}_2$ ($\text{Li}/\text{M} = 1.01$, 750°C , воздух) сохраняется прекурсор Li_2CO_3 [15]. Снижение содержания никеля позволяет вернуться в область гомогенности $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ при большем содержании алюминия $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ (750°C , O_2) [16] и $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.20}\text{O}_2$ (750°C , O_2) [17], а также сохранить однофазность при более высоких температурах отжига – $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ (850°C , воздух) [18].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Гомогенный твердый раствор сохраняется до составов $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_{0.33}\text{O}_2$ [19] и $\text{LiNi}_{0.20}\text{Co}_{0.50}\text{Al}_{0.30}\text{O}_2$ (800°C , O_2) [20], несмотря на то что как непрерывные твердые растворы $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ [21], так и низкотемпературная модификация LiAlO_2 [22] обладают структурой $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Для граничной квазибинарной системы $\text{LiCoO}_2-\text{LiAlO}_2$ в стабильном состоянии (800°C , O_2) наблюдается раслаивание твердого раствора на $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$, где $x \sim 0.62$, и LiAlO_2 , способного выше 600°C образовывать стабильную тетрагональную γ -модифика-

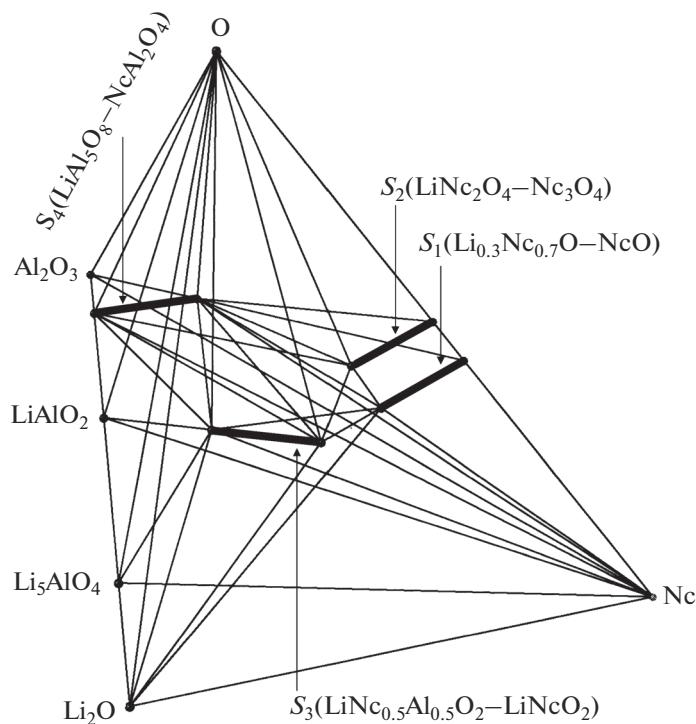


Рис. 1. Фазовая изотермическая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Nc}(\text{Ni}+\text{Co})-\text{O}$.

цию [23]. Соответственно, в системе $\text{LiNiO}_2-\text{LiAlO}_2$ сосуществуют твердый раствор $\alpha\text{-LiNi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$) и $\gamma\text{-LiAlO}_2$ ($700-800^\circ\text{C}$, O_2) [24], и только значительное увеличение давления кислорода до 3 ГПа позволяет получить ограниченный твердый раствор $\alpha\text{-LiNi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ с высоким содержанием алюминия ($0.75 \leq x \leq 1.0$) [24]. Электрохимическая экстракция лития из $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ при комнатных температурах с сохранением структуры $\alpha\text{-NaFeO}_2$ позволяет получить в метастабильном состоянии твердые растворы $\text{Li}_{0.12}\text{Ni}_{0.933}\text{Co}_{0.031}\text{Al}_{0.036}\text{O}_2$ [25] и $\text{Li}_{0.12}\text{Ni}_{0.874}\text{Co}_{0.090}\text{Al}_{0.036}\text{O}_2$ [26].

Твердый раствор $(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Co})\text{Al}_2\text{O}_4$ со структурой шпинели образуется в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{NiO}-\text{CoO}$ при температурах, превышающих 1300°C . Область гомогенности $(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Co})\text{Al}_2\text{O}_4$ не исследована экспериментально, но известно, что вблизи 1300°C происходит полиморфный переход для LiAl_5O_8 : кубическая стехиометрическая фаза \leftrightarrow нестехиометрическая шпинель [27], при 1500°C образуется однофазная шпинель $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ [28], а оксиды Co и Ni способны беспримесно растворяться в LiAl_5O_8 ($700-1000^\circ\text{C}$) [29, 30].

До температур $700-800^\circ\text{C}$ существуют шпинели $(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})_3\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$) [31] вплоть до состава NiCo_2O_4 [32] и $\text{LiNi}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.0$) [33]. Кроме того, в системе $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{O}$ образуется

ограниченный твердый раствор $\text{Li}_x(\text{Ni}, \text{Co})_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) со структурой NaCl [34, 35].

Сведения о фазовых равновесиях в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{NiO}-\text{CoO}$ ограничиваются $T-x$ -диаграммами составляющих квазибинарных систем и фрагментами изотермических $x-y$ -диаграмм (y – вторая независимая координата состава) квазитройных систем.

Целью настоящей работы явилось построение фазовой изотермической субсолидусной концентрационной диаграммы системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ni}-\text{Co}-\text{O}$ с участием твердых растворов $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ (структура $\alpha\text{-NaFeO}_2$), $(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{Al}_2\text{O}_4$ (шпинель), $(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Co})\text{O}$ (галит) и $(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Co})_3\text{O}_4$ (шпинель).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для анализа фазовых равновесий в пятикомпонентной системе $\text{Li}-\text{Al}-\text{Ni}-\text{Co}-\text{O}$ в первом приближении (рис. 1) использована частная особенность – образование непрерывных твердых растворов в бинарных системах $\text{Ni}-\text{Co}$, $\text{NiO}-\text{CoO}$, $\text{LiNiO}_2-\text{LiCoO}_2$, $\text{NiAl}_2\text{O}_4-\text{NiCo}_2\text{O}_4$ и ограниченного твердого раствора в условной системе $(\text{Ni}_3\text{O}_4)-\text{Co}_3\text{O}_4$. Стабильно существующие ниже 250°C пероксид Li_2O_2 и полуторный оксид Ni_2O_3 [36] не рассматриваются при данном построении

Таблица 1. Фазовые равновесия в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Nc}$ ($\text{Ni} + \text{Co}$)— O

№	Фазовое равновесие			
1	Li_2O	Li_5AlO_4	$\text{LiNc}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$	Nc
2	Li_5AlO_4	LiAlO_2	$\text{LiNc}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$	Nc
3	LiAlO_2	LiAl_5O_8	$\text{LiNc}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$	Nc
4	Li_2O	$\text{Li}_{0.3}\text{Nc}_{0.7}\text{O}$	$\text{LiNc}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$	Nc
5	$\text{Li}_{0.3}\text{Nc}_{0.7}\text{O}$	$\text{LiNc}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$	NcAl_2O_4	Nc
6	$\text{LiNc}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$	S_4	Nc	
7	NcAl_2O_4	S_1	Nc	
8	Al_2O_3	S_4	Nc	
9	$\text{Li}_{0.3}\text{Nc}_{0.7}\text{O}$	LiNcO_2	LiNc_2O_4	NcAl_2O_4
10	Li_2O	$\text{Li}_{0.3}\text{Nc}_{0.7}\text{O}$	S_3	
11	$\text{Li}_{0.3}\text{Nc}_{0.7}\text{O}$	NcAl_2O_4	S_3	
12	LiNcO_2	LiNc_2O_4	S_4	
13	NcAl_2O_4	S_1	S_2	
14	S_3	S_4		
15	Li_2O	Li_5AlO_4	$\text{LiNc}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$	O_2
16	Li_5AlO_4	LiAlO_2	$\text{LiNc}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$	O_2
17	LiAlO_2	LiAl_5O_8	$\text{LiNc}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$	O_2
18	LiAl_5O_8	LiNcO_2	LiNc_2O_4	O_2
19	Li_2O	S_3	O_2	
20	LiAl_5O_8	S_3	O_2	
21	LiNc_2O_4	S_4	O_2	
22	NcAl_2O_4	S_2	O_2	
23	Al_2O_3	S_4	O_2	

наряду с фазой $\text{LiAl}_{11}\text{O}_{17}$, образующейся выше 1500°C [27].

На рис. 1 приведена изотермическая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Nc}-\text{O}$ для 700°C (применима в интервале $500-800^\circ\text{C}$), где символом Nc обозначен псевдокомпонент, представляющий Ni и Co. Твердым раствором ($\text{Li}, \text{Ni}, \text{Co}$) O (галит), $(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Co})_3\text{O}_4$ (шпинель), $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ (структура $\alpha\text{-NaFeO}_2$) и $(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{Al}_2\text{O}_4$ (шпинель) отвечают S_1, S_2, S_3 и S_4 соответственно.

Для пояснения использована табл. 1, в которую сведены 23 равновесия, которым соответствуют многогранники, составляющие пирамиду $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Nc}-\text{O}$. Фазовые равновесия с участием сплава никеля с кобальтом Nc и молекуллярного кислорода O_2 , создающего избыточное давление, приведены для полноты описания пирамиды составов, а интерес представляют равновесия

9–14 между твердыми растворами. Фазы, участвующие в равновесии, занимают строку в табл. 1 и представлены химическими формулами, например, 9: $\text{Li}_{0.3}\text{Nc}_{0.7}\text{O}-\text{LiNcO}_2-\text{LiNc}_2\text{O}_4-\text{NcAl}_2\text{O}_4$.

С помощью условного тетраэдра $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{NiO}_{1+x}-\text{CoO}_{1+x}$ ($0 \leq x < 1$) (рис. 2) проведен анализ фазовых равновесий с участием S_1, S_2, S_3 и S_4 , которые, в действительности, принадлежат разным тетраэдрам, объединенным общим ребром $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Твердые растворы (области гомогенности S_1, S_2, S_3 и S_4 оконтурены жирными линиями) участвуют в равновесиях при разных давлениях кислорода, и однозначным является только четырехфазное равновесие 9, которому отвечают 4 линии составов, ограничивающие области твердых растворов: 1–2 для S_1 , 3–4 для S_2 , 5–6 для S_3 и 7–8 для S_4 .

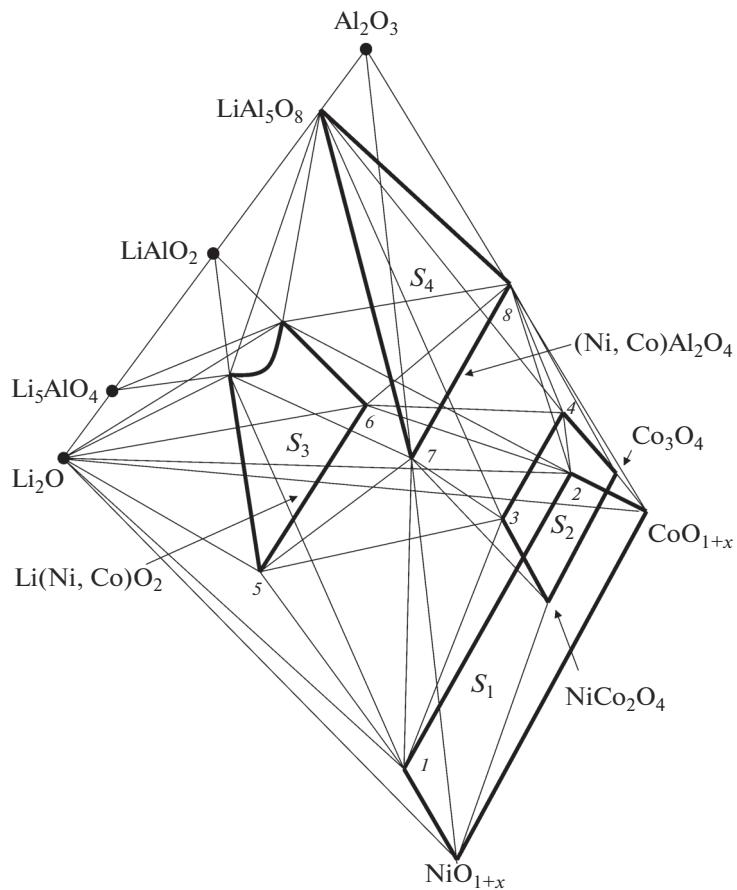


Рис. 2. Фазовая изотермическая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{NiO}_{1+x}-\text{CoO}_{1+x}$ ($0 \leq x < 1$).

Несмотря на ограниченную применимость, диаграммы, приведенные на рис. 1 и 2, позволяют определить набор кристаллических фаз, находящихся в равновесии с твердым раствором $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ при $500-800^\circ\text{C}$: Li_2O , Li_5AlO_4 , LiAlO_2 , LiAl_5O_8 , $(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Co})\text{O}$, $(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Co})_3\text{O}_4$ и $(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{Al}_2\text{O}_4$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью построенных изотермических фазовых диаграмм $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Nc}-\text{O}$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{NiO}_{1+x}-\text{CoO}_{1+x}$ ($0 \leq x < 1$) представлены фазовые равновесия в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ni}-\text{Co}-\text{O}$ с участием твердых растворов: $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ (структурα α - NaFeO_2), $(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{Al}_2\text{O}_4$ (алиюминатная шпинель), $(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Co})\text{O}$ (структурα галита) и $(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Co})_3\text{O}_4$ (никель-кобальтовая шпинель).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li W., Liu X., Celio H., Smith P., Dolocan A., Chi M., Manthiram A.* Mn Versus Al in Layered Oxide Cathodes in Lithium-Ion Batteries: A Comprehensive Evaluation on Long-Term Cyclability // *Adv. Energ. Mater.* 2018. V. 8. № 15. P. 703154(11 p). <https://doi.org/10.1002/aenm.201703154>
2. *Wang Q., Zhang L., Zhao P., Du Z.* Facile Synthesis of a High-Capacity $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Nanoplate Cathode with a $\{010\}$ Orientation for Lithium-Ion Batteries // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2018. V. 13. P. 10382–10389. <https://doi.org/10.20964/2018.11.15>
3. *Purwanto A., Yudha C.S., Ubaidillah U., Widiyandari H., Ogi T., Haerudin H.* NCA Cathode Material: Synthesis Methods and Performance Enhancement Efforts // *Mater. Res. Express.* 2018. V. 5. P. 122001(22 p). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aae167>

4. Ding N., Wang X., Hou Y., Wang S., Li X., Fam D.W.H., Zong Y., Liu Z. Rational Design of a High-Energy $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Cathode for Li-Ion Batteries // Solis State Ionics. 2018. V. 323. P. 72–77.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.05.020>
5. Liu W., Qin M., Gao C., Yu D., Yue Y. Green and Low-Cost Synthesis of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Cathode Material for Li-Ion Batteries// Mater. Lett. 2019. V. 246. P. 153–156.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.03.064>
6. Cao C., Zhang J., Xie X., Xia B. A Novel Method for the Modification of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ with High Cycle Stability and Low pH // J. Solid State Electrochem. 2019. V. 23. № 5. P. 1351–1358.
<https://doi.org/10.1007/s10008-019-04216-6>
7. He X., Han G., Lou S., Du L., Xu X., Du C., Cheng X., Zuo P., Ma Y., Huo H., Yin G. Improved Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Cathode Material by Coating of Graphene Nanodots // J. Electrochem. Soc. 2019. V. 166. № 6. P. A1038–1044.
<https://doi.org/10.1149/2.0541906jes>
8. Liang M., Sun Y., Song D., Shi X., Han Y., Zhang H., Zhang L. Superior Electrochemical Performance of Quasi-Concentration-Gradient $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Cathode Material Synthesized with Multi-Shell Precursor and New Aluminum Source // Electrochim. Acta. 2019. V. 300. P. 426–436.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.01.125>
9. Jo M., Noh M., Oh P., Kim Y., Cho J. A New High Power $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.09}\text{O}_2$ Cathode Material for Lithium-Ion Batteries // Adv. Energ. Mater. 2014. V. 4. № 13. P. 301583(8 p).
<https://doi.org/10.1002/aenm.201301583>
10. Chen W., Li Y., Yang D., Feng X., Guan X., Mi L. Controlled Synthesis of Spherical Hierarchical $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ($0 < x, y < 0.2$) via a Novel Cation Exchange Process as Cathode Materials for High-Performance Lithium Batteries // Electrochim. Acta. 2016. V. 190. P. 932–938.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.024>
11. Zhou P., Meng H., Zhang Z., Chen C., Lu Y., Cao J., Cheng F., Chen J. Stable Layered Ni-Rich $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.07}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ Microspheres Assembled with Nanoparticles as High-Performance Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. № 6. P. 2724–2731.
<https://doi.org/10.1039/C6TA09921A>
12. Cao H., Xia B., Xu N., Zhang C. Structural and Electrochemical Characteristics of Co and Al co-Doped Lithium Nickelate Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // J. Alloys. Compd. 2004. V. 376. № 1–2. P. 282–286.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.01.008>
13. Ju S.H., Kim J.H., Kang Y.C. Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.1$) Cathode Particles Prepared by Spray Pyrolysis from the Spray Solutions with and without Organic Additives // Met. Mater. Int. 2010. V. 16. № 2. P. 299–303.
<https://doi.org/10.1007/s12540-010-0421-0P>
14. Zhu X.-J., Liu H.-X., Gan X.-Y., Cao M.-H., Zhou J., Chen W., Xu Q., Quyang S.-X. Preparation and Characterization of $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.20-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ as Cathode Materials for Lithium Ion Batteries // J. Electrocheram. 2006. V. 17. № 2–4. P. 645–649.
<https://doi.org/10.1007/s10832-006-6705-6>
15. Vogler C., Hemmer G., Arnold G., Trépo A., Wohlfahrt-Mehrens M. Lithium Nickel Oxide $\text{Li}(\text{Ni}_{0.75}\text{Al}_{0.17}\text{Co}_{0.08})\text{O}_2$ as Cathode Material for Lithium Ion Batteries // Ionics. 1999. V. 5. № 5–6. P. 421–425.
<https://doi.org/10.1007/BF02376008>
16. Madhavi S., Subba Rao G.V., Chowdari B.V.R., Li S.F.Y. Effect of Aluminium Doping on Cathodic Behaviour of $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ // J. Power Sources. 2001. V. 93. P. 156–162.
17. Kalyani P., Kalaiselvi N., Renganathan N.G., Raghavan M. Studies on $\text{LiNi}_{0.7}\text{Al}_{0.3-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ Solid Solutions as Alternative Cathode Materials for Lithium Batteries // Mater. Res. Bull. 2004. V. 39. № 1. P. 41–54.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.09.021>
18. Reddy M.V., Subba Rao G.V., Chowdary B.V.R. Preparation and Characterization of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ by Molten Salt Synthesis for Li Ion Batteries // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. № 31. P. 11712–11720.
<https://doi.org/10.1021/jp0676890>
19. Chang Z.-R., Yu X., Tang H.-W., Wei W.-Q., Dai D.-M. Influence of Al Doping Content on the Structure and Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{2/3x}\text{Al}_x\text{O}_2$ // Acta Phys.-Chim.Sin. 2010. V. 26. № 3. P. 567–572.
<https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB20100247>
20. Castro-García S., Castro-Couceiro A., Señarís-Rodríguez M.A., Soulette F., Julien C. Influence of Aluminium Doping on the Properties of LiCoO_2 and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ Oxides // Solid State Ionics. 2003. V. 156. № 1–2. P. 15–26.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00570-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00570-2)
21. Adipranoto D.S., Ishigaki T., Hoshikawa A., Iwase K., Yonemura M., Mori K., Kamiyama Y., Morii Y., Hayashi M. Neutron Diffraction Studies on Structural Effect for Ni-Doping in $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ // Solid State Ionics. 2014. V. 262. P. 92–97.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.11.014>
22. Gao J., Shi S., Xiao R., Li H. Synthesis and Ionic Transport Mechanisms of $\alpha\text{-LiAlO}_2$ // Solid State Ionics. 2016. V. 286. P. 122–134.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.12.028>
23. Dahéron L., Dedryvère R., Martinez H., Flahaut D., Ménétrier M., Delmas C., Gonbeau D. Possible Explanation for the Efficiency of Al-Based Coatings on LiCoO_2 : Surface Properties of $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ Solid Solution // Chem. Mater. 2009. V. 21. № 23. P. 5607–5616.
<https://doi.org/10.1021/cm901972e>
24. Shinova E., Zhecheva E., Stoyanova R. Formation of $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ Solid Solutions under High and Atmospheric Pressure // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. № 10. P. 3151–3158.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.06.011>
25. Tamura A., Takai S., Yabutsuka T., Yao T. Relaxation Analysis of Li_xNiO_2 and $\text{Li}_x(\text{NCA})\text{O}_2$ in the Deeply Lithium Extracted Region ($x \leq 0.12$) // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 167. № 7. P. A1514–A1519.
<https://doi.org/10.1149/2.0691707jes>
26. Kang J., Takai S., Yabutsuka T., Yao T. Structural Relaxation of $\text{Li}_x(\text{Ni}_{0.874}\text{Co}_{0.090}\text{Al}_{0.036})\text{O}_2$ after Lithium

- Extraction down to $x = 0.12$ // Materials 2018. V. 11. № 9. 1299 (7 p.).
<https://doi.org/10.3390/ma11081299>
27. Konar B., Van Ende M.-A., Jung I.-H. Critical Evaluation and Thermodynamic Optimization of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ Systems // Metall. Mater. Trans. B. 2018. V. 49. № 7. P. 2917–2944.
<https://doi.org/10.1007/s11663-018-1349-x>
28. Gomes K.Q., Bacelos M., Filho P.I.P. Quantification of Phase Compositions in the System $[(\text{NiO})_x] \cdot [(\text{CoO})_{1-x}] \cdot [(\text{Al}_2\text{O}_3)]$, $0.05 \leq x \leq 0.95$, and the Effect in the Electrical Properties of Semiconductor as a Consequence of the CO^{+2} Variation // Mater. Sci. Forum. 2012. V. 727–728. P. 550–555.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728.550>
29. Pan D., Yuan D., Sun H., Duan X., Luan C., Guo S., Li Z., Wang L. Preparation and Characterization of Co^{2+} -doped LiAl_5O_8 Nano-Crystal Powders by Sol–Gel Technique // Mater. Chem. Phys. 2006. V. 96. P. 317–320.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.07.020>
30. Raj C.J., Lincoln M.B., Das S.J. Synthesis and Characterization of Doped Lithium Aluminate Nanocrystalline Particles by Sol-Gel Method // Cryst. Res. Technol. 2008. V. 43. № 8. P. 823–827.
<https://doi.org/10.1002/crat.200811165>
31. Kaboon S., Hu Y.H. Study of $\text{NiO}-\text{CoO}$ and $\text{Co}_3\text{O}_4-\text{Ni}_3\text{O}_4$ Solid Solutions in Multiphase $\text{Ni}-\text{Co}-\text{O}$ Systems // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. № 4. P. 2015–2020.
<https://doi.org/10.1021/ie101249r>
32. Li Y., Han X., Yi T., He Y., Li X. Review and Prospect of NiCo_2O_4 -Based Composite Materials for Supercapacitor Electrodes // J. Energy Chem. 2019. V. 31. P. 54–78.
<https://doi.org/10.1016/j.jec.2018.05.010>
33. Peña O., Bodenez V., Guixouarn T., Meza E., Gautier J.L. Magnetic Properties of Lithium-Based Spinels $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_{2-x})\text{O}_4$ // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 272–276. P. E1579–1580.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.12.813>
34. Antolini E. $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ($0 < x \leq 0.3$) Solid Solutions: Formation, Structure and Transport Properties // Mater. Chem. Phys. 2003. V. 82. № 3. P. 937–948.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.08.006>
35. Wu Y., Pasero D., McCabe E.E., Matsushima Y., West A.R. Formation of Disordered and Partially Ordered $\text{Li}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$ // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. № 10. P. 1443–1448.
<https://doi.org/10.1039/b816486j>
36. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: URSS, 2015. 480 с.