

УДК 66.091.1

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ОСАДКА, ВЫПАДАЮЩЕГО ИЗ РАСТВОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ МАРГАНЕЦ И ЛИМОННУЮ КИСЛОТУ

© 2021 г. К. В. Нефедова<sup>а, \*</sup>, В. Д. Журавлев<sup>а</sup>, Ш. М. Халиуллин<sup>а</sup>,  
А. П. Тютюнник<sup>а</sup>, Л. Ю. Булдакова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: nefedova@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 26.08.2019 г.

После доработки 07.08.2020 г.

Принята к публикации 23.09.2020 г.

Катодные материалы литий-ионных аккумуляторов могут быть эффективно и быстро получены методом SCS (solution combustion synthesis) из нитратных растворов *d*-элементов и лития в присутствии органических комплексообразующих агентов, таких как глицин и лимонная кислота. Однако при хранении слабокислых азотнокислых растворов марганца, никеля, кобальта после внесения глицина и лимонной кислоты выпадает осадок розового цвета, нарушающий стехиометрию исходного раствора. Методами термического и рентгеноструктурного анализа, а также химического анализа на определение содержания углерода, показано, что осадок представляет собой цитрат марганца состава  $Mn(C_6H_5O_7) \cdot H_2O$ . Установлено, что состав цитрата марганца не зависит от соотношения количества лимонной кислоты и нитратов металла в рабочем растворе.

**Ключевые слова:** цитратные комплексы, цитрат марганца, прекурсоры катодных материалов литий-ионных аккумуляторов, термические свойства

**DOI:** 10.31857/S0040357121010115

### ВВЕДЕНИЕ

Полидентатные цитраты обладают выдающейся способностью создавать новые кластерные топологии в силу своей координационной гибкости [1]. Существуют сотни видов цитратных комплексов металлов различного строения, в том числе содержащие в своем составе катион марганца [2–10]. Важнейшей ролью цитрат-иона является создание растворимых и устойчивых в растворах хелатных соединений с ионами поливалентных металлов, что повышает их биодоступность и последующее поглощение биологическими тканями. Такие ионы включают железо, кальций, магний, цинк, никель и марганец. Марганец идентифицирован как ключевой ион металла, участвующий в активных центрах основных металлоферментов, связанных с физиологическими защитными метаболическими функциями [11, 12]. Широко известны полимеры цитратов марганца  $\{[Mn^{2+}(H_2O)_6] [Mn^{2+}C_6H_5O_7(H_2O)]_2 \cdot 2H_2O\}_n$  [13] и  $[MnC_6H_6O_7 H_2O]_n$  [14].

Способность катионов марганца(II) формировать устойчивые растворимые совместные хелатные соединения в среде азотнокислых солей про-

чих металлов широко используют для синтеза простых и сложных оксидных функциональных соединений через реакции Печини [15–17], в процессах SCS (solution combustion synthesis) [18–22]. Процессы комплексообразования с лимонной кислотой наиболее полно протекают при  $pH > 3$ . Так, меньше 20% ионов  $Ni^{2+}$  вступает в реакцию с лимонной кислотой при значениях  $pH < 3$  при соотношении  $Ni^{2+}/H_3Cit = 1 : 1$  и ~40% – при соотношении 1 : 2. В обоих случаях преимущественно образуются комплексы  $NiHCit$  [23]. Поскольку лимонная кислота содержит донорно-активные группы: три карбоксильных и одну гидроксильную группу, то в зависимости от условий реакции (прежде всего от значения  $pH$ ) при взаимодействии с катионами металлов лимонная кислота может проявлять свойства моно-, би-, три- и тетрадентатного лиганда. В результате такого взаимодействия формируются различные по составу и структуре соединения (комплексные и неорганические соли). Цитраты марганца при термообработке разлагаются с образованием оксидов  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_5O_8$  и  $Mn_2O_3$  в зависимости от типа атмосферы и температуры прокаливания [24].

Таблица 1. Условия синтеза и результаты анализа продукта

№ опыта	Mn : H <sub>3</sub> Cit	Состав осадка	$\Delta m_{\text{exp}}$ , %	C, %	Соль марганца
1	1 : 2	Mn(HC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) · H <sub>2</sub> O	71.0	27.0	MnCO <sub>3</sub> · Mn(OH) <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O
2	1 : 1	Mn(HC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) · H <sub>2</sub> O	70.5	26.7	MnCO <sub>3</sub> · Mn(OH) <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O
3	1 : 1	Mn(HC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) · H <sub>2</sub> O	69.80	27.4	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
4	1 : 1.33	Mn(HC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) · H <sub>2</sub> O	68.50	–	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

В практике использования метода SCS для получения оксидов, в состав которых входят *d*- и *f*-элементы, в последние годы широко используют добавление лимонной кислоты в качестве второго восстановителя-комплексона [22, 25]. Как правило, это делают с целью снижения бурного процесса горения и увеличения дисперсности получаемых материалов.

Если комплексы с участием лимонной кислоты и марганца, как правило, хорошо растворимы в широком диапазоне температур и концентраций, то некоторые цитраты марганца являются малорастворимыми соединениями [26]. Например, товарный продукт цитрат марганца состава Mn<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub> (рег. номер CAS 10024-66-5) мало растворим в воде. Данное исследование возникло из необходимости выяснения причин нестабильности готового технологического раствора для синтеза катодного материала LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>. В процессе хранения рабочего раствора нитратов кобальта, никеля, марганца глицин и лимонной кислоты по методу SCS [20] из него выпадал розовый кристаллический осадок, нарушая исходную стехиометрию раствора. Предварительный анализ показал, что он представляет собой соединение марганца. Исследованию и моделированию состава данного осадка и посвящена данная статья.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили двумя способами: 1) взаимодействием марганца углекислого основного MnCO<sub>3</sub> · Mn(OH)<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O с лимонной кислотой C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> · H<sub>2</sub>O и 2) путем обменной реакции марганца азотнокислого Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> с раствором лимонной кислоты. В первом способе в нагретый до 40–50°C раствор лимонной кислоты вносили марганец углекислый и выдерживали при перемешивании при 80–95°C, поддерживая постоянный объем раствора. Выпавший осадок выдержи-

вали под маточным раствором в течение 24 ч для полноты протекания реакции и наступления равновесия, отфильтровывали и промывали дистиллированной водой. Во втором способе в растворе марганца азотнокислого с pH 3–4 растворяли при 40–50°C лимонную кислоту и перемешивали в течение 2 ч. Полученный раствор оставляли на несколько суток. Согласно мезокинетической модели образования твердого вещества, описанной в [27], после внесения реагентов, содержащих катионы марганца, в раствор лимонной кислоты начинали образовываться мелкие кластеры цитратов марганца, соизмеримые с размерами самих молекул. Эти кластеры играли роль первичных зародышей частиц, на которых формировались более крупные агрегаты. При увеличении их массы больше определенного значения они оседали на дно. Выпавший осадок отфильтровывали. В обоих экспериментах осадки сушили в сушильном шкафу при 40–50°C в течение 6–8 ч до постоянной массы.

Соотношение катионов *d*-металлов и лимонной кислоты при синтезе катодных материалов литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) в зависимости от их состава и технологической схемы может изменяться [22]. Следовательно, выпадающий в осадок цитрат марганца мог состоять из смеси цитратов марганца или кристаллизоваться с разным количеством цитрат-ионов. Поэтому синтез образцов был выполнен из реакционных растворов с различным соотношением Mn<sup>2+</sup>/(H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>) · H<sub>2</sub>O (табл. 1).

Рентгенофазовый анализ оксидов марганца проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK $\alpha$ <sub>1</sub>-излучение). Определение кристаллической структуры цитрата марганца проводили на образце, полученном при кристаллизации в опыте 4. Дифрактограмма была получена при комнатной температуре на дифрактометре STADI P (Stoe), CuK $\alpha$ <sub>1</sub>-излучение в диапазоне углов 2 $\theta$  от 5° до 120° с шагом 0.02°. Поликристаллический кремний

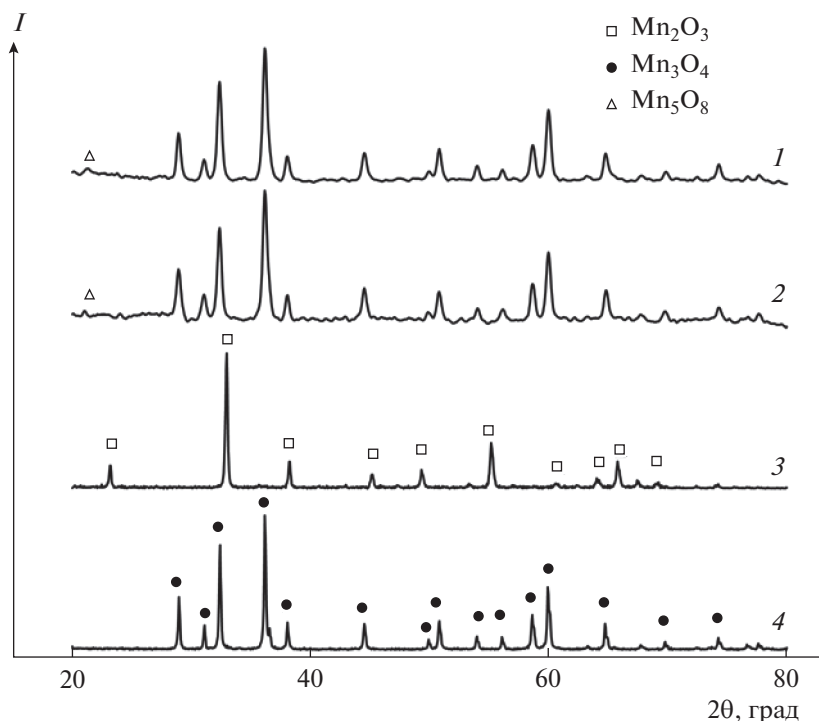


Рис. 1. Дифрактограммы оксидов марганца после прокалки образцов при 800°C: 1 – опыт 1, 2 – опыт 2, 3 – опыт 3, 4 – опыт 4.

( $a = 5.43075(5) \text{ \AA}$ ) был использован в качестве внешнего стандарта. Наличие возможных примесных фаз устанавливали путем сравнения их рентгенограмм с данными в базе данных PDF2. Рентгенограмма полученного цитрата марганца была проиндексирована с помощью программы TREOR и сравнена с аналогичной  $\text{Mn}(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$  [14]. Дифференциально-термический анализ (ДТА) образцов проводили на термоанализаторе DTG-60 Shimadzu (Япония) от 30 до 500°C со скоростью нагрева 5°C в минуту. Определение общего количества содержащегося в образцах углерода проводили с помощью экспресс-анализатора “Метавак-CS-30” по методике, описанной в [28].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Чтобы определить ориентировочный состав цитрата марганца, выпадающего из концентрированных растворов (~120 г/л  $\Sigma\text{Ni}$ , Mn, Co) азотнокислых солей *d*-металлов, лимонной кислоты с глицином при получении катодных материалов ЛИА, осадки прокаливали при температуре 800°C в течение 5 ч. После такой термообработки они теряли кристаллизационную воду и цитратный анион, переходя в  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (PDF 24-0734) тетрагонального типа или в  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  с орторомбической структурой (PDF 24-0508), близкой к кубической

(рис. 1). В образцах, приготовленных из карбоната марганца основного, присутствуют следы  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  (PDF 39-1218).

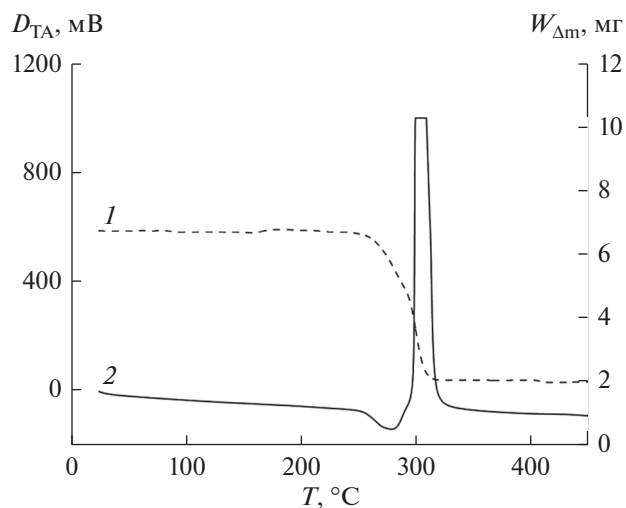
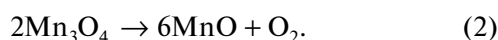
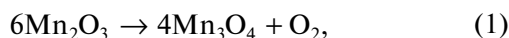
В случае образования солей с разным составом цитрат-аниона и количеством кристаллизационной воды расчетные потери массы при прокаливании должны быть различными (табл. 2).

Но все исследованные образцы цитрата марганца после 5 ч прокаливании в муфельной печи при 800°C продемонстрировали практически одинаковую убыль массы: 68.5–71.0% (табл. 1), хотя были получены при различных соотношениях  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В табл. 2 представлены теоретические потери массы образцов цитратов марганца после прокаливании до образования  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Полученные данные указывают на формирование двузамещенного цитрата марганца с содержанием 1 моля кристаллизационной воды  $\text{Mn}(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Небольшой разброс в потере массы может быть связан со следующими факторами: 1) с потерей части кристаллизационной воды при сушке, 2) с процессами гидратации оксидов марганца после прокаливании, 3) с процессами диссоциации оксидов марганца  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  при прокаливании. Диссоциация  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  происходит в соответствии с уравнениями (1) и (2) при условии, что давление кислорода над

**Таблица 2.** Теоретические потери массы образцов цитратов марганца разного состава после прокаливания при 800°C в расчете на получение  $Mn_3O_4$  или  $Mn_2O_3$ 

№	Состав	$M$ , г/моль	$\Delta m_{\text{theor}}$ , % (по $Mn_3O_4/Mn_2O_3$ )	$\Delta m(H_2O)$ , %	$C_{\text{theor}}$ , %
1	$Mn_3O_4$	228.82	—	—	—
2	$Mn_2O_3$	157.88	—	—	—
3	$Mn_3(C_6H_5O_7)_2$	543.04	57.86/56.39	—	26.5
4	$Mn_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 9H_2O$	705.22	67.55/66.42	23.00	20.4
5	$Mn_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 10H_2O$	723.24	68.36/67.26	24.92	19.9
6	$Mn_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 11H_2O$	741.26	69.13/68.05	26.74	19.4
7	$Mn_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 12H_2O$	759.28	69.86/68.81	28.48	19.0
8	$Mn(HC_6H_5O_7)$	245.06	68.88/67.79	—	29.4
9	$Mn(HC_6H_5O_7) \cdot H_2O$	263.08	71.00/70.00	6.85	27.4
10	$Mn(HC_6H_5O_7) \cdot 2H_2O$	281.10	72.87/71.92	12.82	25.6
11	$Mn(HC_6H_5O_7) \cdot 3H_2O$	299.12	74.50/73.61	18.07	24.1
12	$Mn(HC_6H_5O_7) \cdot 4H_2O$	317.14	75.95/75.11	22.73	22.7
13	$Mn(HC_6H_5O_7) \cdot 5H_2O$	335.16	77.24/76.45	26.88	21.5
14	$Mn(H_2C_6H_5O_7)_2$	437.20	82.55/81.94	—	33.0

оксидом превышает парциальное давление кислорода в камерной печи:

**Рис. 2.** Термограмма разложения  $Mn(HC_6H_5O_7) \cdot H_2O$ : 1 – кривая ТГА, 2 – кривая ДТА.

Парциальное давление кислорода (мм рт. ст.) в логарифмических единицах равно 2.2. А давление кислорода над оксидами при 800°C для  $Mn_2O_3$  не превышает 1.8, а для  $Mn_3O_4$  – (–4) [29]. Следовательно, разброс в потере массы в большей степени связан с погрешностями в процессах гидратации и сушки образцов.

Эти выводы подтверждают результаты дифференциально-термического анализа образца 3 (рис. 2). На термограмме видно, что процесс разложения протекает в два этапа: потеря кристаллизационной воды и начало разложения цитрат-иона (эндотермический процесс). Затем на него накладывается окисление продуктов разложения цитрат-иона (экзотермический процесс). Процесс разложения начинается при 280°C и заканчивается при 302°C. Содержание углерода в образцах составляет  $27.0 \pm 0.4\%$ , т.е. соответствует выбранному составу цитрата марганца.

Идентичность осадка двузамещенному одноводному цитрату марганца подтверждает и проведенный рентгеноструктурный анализ (рис. 3): соединение кристаллизуется в кристаллической решетке орторомбического типа (табл. 3) и структурно  $Mn(C_6H_6O_7) (H_2O)$ , описанному в [14].

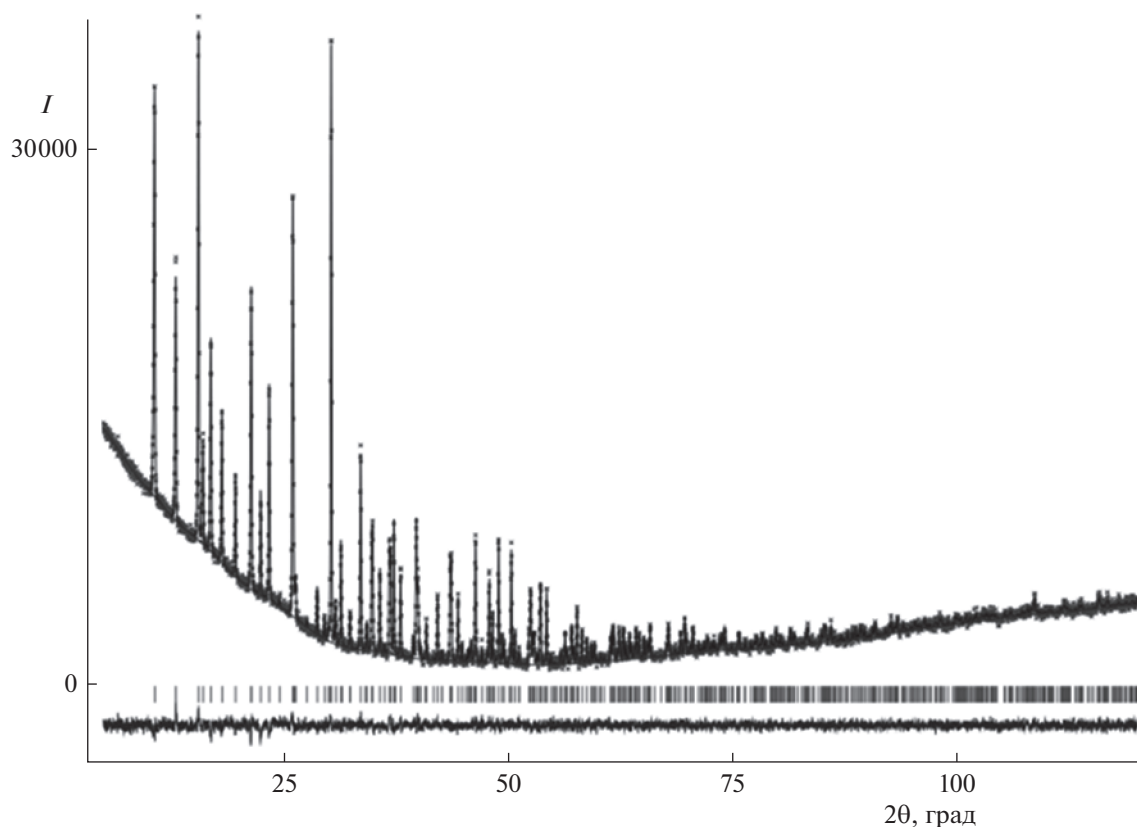


Рис. 3. Дифрактограмма  $\text{Mn}(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$  для опыта 3.

Проведенные эксперименты показали, что из слабокислых цитратных растворов в интервале соотношения  $\text{Mn}^{2+}/(\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$  от 1 : 1 до 1 : 2 медленно кристаллизуется малорастворимый осадок цитрата марганца состава  $\text{Mn}(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено определение состава осадка, выпадающего из азотнокислых растворов никеля, мар-

ганца и кобальта для синтеза в реакциях SCS после введения лимонной кислоты и глицина. Осадок представляет собой одноводный двузамещенный цитрат марганца  $\text{Mn}(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , кристаллизующийся в ромбической сингонии и мало растворимый в слабокислых и нейтральных растворах. Выпадение осадка цитрата марганца из рабочих растворов для метода SCS необходимо учитывать, так как оно нарушает стехиометрию получаемых оксидов, меняет сам процесс и условия синтеза.

Таблица 3. Параметры кристаллической структуры  $\text{Mn}(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Параметры	$\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) (\text{H}_2\text{O})$ [14]	$\text{Mn}(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$
Кристаллическая структура	Орторомбическая	Орторомбическая
Пространственная группа	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
$a, \text{Å}$	6.030 (1)	6.03792(6)
$b, \text{Å}$	10.467(1)	10.46878(15)
$c, \text{Å}$	13.568 (1)	13.58013(19)
$V, \text{Å}^3$	856.4 (2)	858.396(19)
$Z$	4	4

Технологические растворы, в состав которых входит лимонная кислота и марганец азотнокислый, должны иметь  $\text{pH} < 1-2$  для предотвращения кристаллизации осадка.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (темы № АААА-А19-119031890026-6 и АААА-А19-119031890028-0).

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

$a, b, c$	параметры кристаллической решетки, Å
$C$	содержание углерода, %
$D$	тепловой поток, мВ
$I$	интенсивность
$M$	молярная масса, г/моль
$\Delta m$	убыль массы, г
$T$	температура, °C
$V$	параметр кристаллической решетки, Å <sup>3</sup>
$W$	масса образца, мг
$Z$	координационное число
$\theta$	угол, град

### ИНДЕКСЫ

exp	экспериментальный
TA	термический анализ
theor	теоретический
$\Delta m$	убыль массы

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang W., Zhang X., Chen F., Ma C., Chen C., Liu Q., Liao D., Li L. Homo- and hetero-metallic manganese citrate complexes: Syntheses, crystal structures and magnetic properties // *Polyhedron*. 2005. V. 24. P. 1656.
2. Zhou Z., Huang Y., Jiang Y. Synthesis, structure and spectroscopic properties of nickel(II) citrate complexes // *Chin. J. Inorg. Chem.* 1997. V. 13. P. 385.
3. Sagatys D.S., Smith G., Bott R.C., Lynch D.E., Kennard C.H.L. Preparation and crystal structure of polymeric ammonium silver(I) citrate hydrate,  $\{\text{NH}_4[\text{Ag}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]\}_n$  // *Polyhedron*. 1993. V. 12. P. 709.
4. Tsuji S., Shibata T., Ito Y., Fujii S., Tomita K.I. Structure of zinc(II) (RS)-l-isopropyl citrate tetrahydrate // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 1991. V. 47. P. 528.
5. Tsaramyrsi M., Kaliva M., Salifoglou A., Raptopoulou C.P., Terzis A., Tangoulis V., Giapintzakis J. Vanadium(IV)-citrate complex interconversions in aqueous solutions. A pH-dependent synthetic, structural, spectroscopic, and magnetic study // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. P. 5772.
6. Kakihana M., Tada M., Shiro M., Petrykin V., Osada M., Nakamura Y. Structure and stability of water soluble  $(\text{NH}_4)_8[\text{Ti}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_4(\text{O}_2)_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. P. 891.
7. Feng T.L., Gurian P.L., Healy M.D., Barron A.R. Aluminum citrate: isolation and structural characterization of a stable trinuclear complex // *Inorg. Chem.* 1990. V. 29. P. 408.
8. Willey G.R., Somasunderam U., Aris D.R., Errington W. Ge(IV)-citrate complex formation: synthesis and structural characterisation of  $\text{GeCl}_4(\text{bipy})$  and  $\text{GeCl}(\text{bipy})(\text{Hcit})$  ( $\text{bipy}=2,2'$ -bipyridine,  $\text{H}_4\text{cit}=\text{citric acid}$ ) // *Inorg. Chim. Acta*. 2001. V. 315. P. 191.
9. Asato E., Katsura K., Mikuriya M., Turpeinen U., Mutikainen I., Reedijk J. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of bismuth citrate compounds and the bismuth-containing ulcer-healing agent colloidal bismuth subcitrate (CBS). 4. Crystal structure and solution behavior of a unique dodecanuclear cluster  $(\text{NH}_4)_{12}[\text{Bi}_{12}\text{O}_8(\text{cit})_8](\text{H}_2\text{O})_{10}$  // *Inorg. Chem.* 1995. V. 34. P. 2447.
10. Bott R.C., Smith G., Sagatys D.S., Lynch D.E., Kennard C.H.L. Group 15 complexes with  $\alpha$ -hydroxy carboxylic acids: 7. The preparation and structure determination of sodium (+)-tartrato arsenate(III),  $[\text{Na}_8\text{As}_{10}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_8(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_{19}]_n$ ; silver(I) (+)-tartrato arsenate(III),  $[\text{Ag}_9\text{As}_{10}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_9(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)(\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})_{10}]_n$  and rubidium citrato antimonate(III),  $[\text{Rb}_2\text{Sb}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$  // *Aust. J. Chem.* 2000. V. 53. P. 917.
11. Matzapetakis M., Karligiano N., Bino A., Dakanali M., Raptopoulou C.P., Tangoulis V., Terzis A., Giapintzakis J., Salifoglou A. Manganese citrate chemistry: syntheses, spectroscopic studies, and structural characterizations of novel mononuclear, water-soluble manganese citrate complexes // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39. P. 4044.
12. Deng Y.F., Zhou Z.H. Manganese citrate complexes: syntheses, crystal structures and thermal properties // *J. Coord. Chem.* 2009. V. 62. № 5. P. 778.
13. Glusker J.P., Carrell H.L. X-ray crystal analysis of the substrates of aconitase: XI. Manganous citrate decahydrate // *J. Mol. Struct.* 1973. V. 15. P. 151.
14. Deng Y.F., Zhou Z.H., Wan H.L., Ng S.W.  $\Delta$ -Aqua-S-citrate(2-)-manganese(II) // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*. 2003. V. 59. P. m310.
15. Pechini M.P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. US Patent 3330697. 1967.
16. Tai L.W., Lessing P.A. Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors // *J. Mater. Res.* 1992. V. 7. P. 502.
17. Tai L.W., Lessing P.A. Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: Part II. Processing for fine, nonagglomerated Sr-doped lanthanum chromite powders // *J. Mater. Res.* 1992. V. 7. P. 511.
18. Behera P.S., Bhattacharyya S., Sarkar R. Effect of citrate to nitrate ratio on the sol-gel synthesis of nano-sized  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. 15221.
19. Singh K.A., Pathak L.C., Roy S.K. Effect of citric acid on the synthesis of nano-crystalline yttria stabilized zir-

- conia powders by nitrate–citrate process // *Ceram. Int.* 2007. V. 33. P. 1463.
20. Zhuravlev V.D., Pachuev A.V., Nefedova K.V., Ermakova L.V. 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 // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2018. V. 27. № 3. P. 154.
21. Lanina E.V., Zhuravlev V.D., Ermakova L.V., Petrov A.N., Pachuev A.V., Sheldeshov N.V. Electrochemical performances of composite cathode materials  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_2$  and  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.60}\text{O}_2$  // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 212. P. 810.
22. Журавлев В.Д., Нефедова К.В., Щеколдин С.И., Пачуев А.В. Способ получения катодного материала для литий-ионных аккумуляторов. Пат. 2643164 РФ. 2018.
23. Hedwig G.R., Liddle J.R., Reeves R.D. Complex formation of nickel(II) ions with citric acid in aqueous solution: a potentiometric and spectroscopic study // *Aust. J. Chem.* 1980. V. 33. P. 1685.
24. Sugawara M., Ohno M., Matsuki K. Novel preparation method of manganese(II) manganese(IV) oxide ( $\text{Mn}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ ) by citrate process // *Chem. Lett.* 1991. V. 20. P. 1465.
25. Vasei V.H., Masoudpanah S.M., Adeli M., Aboutalebi M.R. Photocatalytic properties of solution combustion synthesized ZnO powders using mixture of CTAB and glycine and citric acid fuels // *Adv. Powder Technol.* 2019. V. 30. P. 284.
26. Kachhawaha M.S., Bhattacharya A.K. Electrometric study of the system Mn(II)-citrate // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1962. V. 315. P. 104.
27. Melikhov I.V., Simonov E.F. A model of an evolutionary route for the preparation of functional materials // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2011. V. 45. № 5. P. 581. [Мелихов И.В., Симонов Е.Ф. Модель эволюционного маршрута создания функциональных материалов // *Теор. осн. хим. технол.* 2011. Т. 45. № 5. С. 490.]
28. Zhuravlev V.D., Nefedova K.V., Khaliullin Sh.M., Baklanova I.V., Buldakova L.Yu. Combustion in the  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ – $\text{H}_2\text{O}$ –polyvinyl alcohol system: synthesis of  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  // *Combust., Explos., Shock Waves.* 2019. V. 55. № 2. P. 167. [Журавлев В.Д., Нефедова К.В., Халиуллин Ш.М., Бакланова И.В., Булдакова Л.Ю. Процессы горения в системе  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ – $\text{H}_2\text{O}$ –ПВС: синтез нанокмозитов  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  // *Физ. горения взрыва.* 2019. Т. 55. № 2. С. 50.]
29. Казенас Е.К., Чижигов Д.М. Давление и состав пара над окислами химических элементов. М.: Наука, 1976.