

ДОСЛІДЖЕННЯ ОКСИДНИХ ФАЗ СИСТЕМИ Li-Ni-O,
ЩО УТВОРЮЮТЬСЯ ПРИ ВЗАЄМОДІЇ ФОРМАТІВ ЛІТІЮ ТА НІКЕЛЮ

Шпак А.С., Національний технічний університет України «КПІ», Київ, Україна
Андрийко О.О. доктор хімічних наук, Національний технічний університет України «КПІ»,
Київ, Україна
Власенко Н.С. кандидат хімічних наук. Національний технічний університет України «КПІ»,
Київ, Україна

INVESTIGATION OF OXIDES PHASES OF SYSTEMS Li - Ni - O,
WHICH APPEAR AT COOPERATION OF FORMIAT LITHIUM AND NICKEL

Shpak A. Y., National Technical University of Ukraine “KPI”, Kyiv, Ukraine.
Andriyko A. A., professor, National Technical University of Ukraine “KPI”, Kyiv, Ukraine.
Vlasenko N. Y., Ph. D., National Technical University of Ukraine “KPI”, Kyiv, Ukraine.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДНЫХ ФАЗ СИСТЕМЫ Li-Ni-O,
КОТОРЫЕ ОБРАЗУЮТСЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ФОРМИАТОВ ЛИТИЯ И НИКЕЛЯ

Шпак А.Е., Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев, Украина
Андрийко А.А. доктор химических наук, Национальный технический университет Украины
«КПИ», Киев, Украина
Власенко Н.Е. кандидат химических наук. Национальный технический университет Украины
«КПИ», Киев, Украина

Вступ

Відомо, що в оксидній системі Li-Ni-O утворюються, в залежності від умов синтезу, кілька сполук, в яких ступінь окиснення Ni може змінюватися від +2 до +4 [1]. Сполуки в ступені окиснення +2 представлені змішаним оксидом Li_2NiO_2 , який утворює дві поліморфні модифікації – ромбічну (просторова група Immm [2]) та тригональну шарувату. Структура ромбічного Li_2NiO_2 належить до типу Li_2CuO_2 з плоскоквратною координацією іонів Ni^{2+} [2,3]. Оскільки ромбічний Li_2NiO_2 може утворюватися лише за досить низького парціального тиску кисню ($\sim 1,3 \cdot 10^{-3}$ Па [4]), то його добувають шляхом твердофазного синтезу з Li_2O та NiO високого ступеня чистоти [3,5,6] при 600-650°C в атмосфері азоту [5,6] чи аргону [3].

Тригональний Li_2NiO_2 має структуру Li_2VSe_2 (просторова група R-3m1) [7,8]. Цю модифікацію було вперше отримано шляхом електрохімічного або хімічного літіювання LiNiO_2 [7]. Тригональний Li_2NiO_2 ізоструктурний $\text{Ni}(\text{OH})_2$ та утворює шарувату структуру з октаедричним оточенням для нікелю та тетраедричним для іонів літію. Нагрівання тригональної форми призводить до її перетворення на ромбічну [7]. За даними [4,9,10], отримано моноклінний Li_2NiO_3 (просторова група C/2m, ізоструктурний Li_2MnO_3), який утворюється внаслідок реакції між Li_2O та NiO за високого парціального тиску кисню (15 МПа – 4 ГПа). Використання його у якості катодного матеріалу перешкоджають висока окисна здатність по відношенню до електроліту, необоротні фазові перетворення при циклуванні та надзвичайна складність синтезу.

З практичного погляду найбільш цікавим є оксид LiNiO_2 , в якому ступінь окиснення нікелю становить +3. Ця сплука інтенсивно вивчалася останніми роками, оскільки вона є потенційним кандидатом для використання в позитивному електроді літій-іонного акумулятора.

Ідеалізована структура LiNiO_2 належить до просторової групи R-3m, як і структура високотемпературного LiCoO_2 [11]. Обидві сполуки є ізоструктурними і, маючи близькі параметри ґратки, утворюють неперервний ряд твердих розчинів.

У реальному LiNiO_2 спостерігається значне розупорядкування у шарах катіонів та відхилення його складу від стехіометричного. Майже завжди LiNiO_2 характеризується нестачею літію, і більш точно його формулу можна записати як $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$. Фактично LiNiO_2 та гексагональний NiO

утворюють ряд твердих розчинів $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$). Існування надлишкових іонів нікелю у позиціях літію пов'язане з нестачею останнього та означає наявність як двох-, так і тривалентних іонів Ni у структурі [12]. При збільшенні кількості Ni^{2+} зменшується кількість іонів літію, утруднюється їх переміщення та погіршуються електрохімічні властивості оксиду.

Отримати $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ з $x \rightarrow 0$ досить складно [13-15]. Однією з причин нестехіометричності нікелату літію є нестабільність нікелю у тривалентному стані за умов високотемпературного синтезу.

Запропоновано чимало методів синтезу цього оксиду. Серед них найбільш поширеними є твердофазні методи, які здійснюють за 550-850 °C спіканням пероксиду [16], оксиду [17], гідроксиду або карбонату літію із оксидами (NiO чи Ni_2O_3), гідроксидом або основним карбонатом нікелю найчастіше в кисневій атмосфері [16,18] або на повітрі [17,18]. Киснева атмосфера сприяє окисленню Ni^{+2} до Ni^{+3} і утриманню його в цьому стані.

Застосування золь-гель методів [19,20] забезпечує високу гомогенність та ступінь кристалічності, вузький розподіл частинок продукту за розмірами. Суть більшості цих методів полягає у випарюванні розчину солей Li та Ni за присутності хелатуючого (хелатуючого) агента з утворенням золю чи гелю, який потім піддають піролізу. Але відносно велика кількість органічних компонентів знижує вихід та зменшує парціальний тиск кисню під час спалювання, що може спричинити зростання катіонного розупорядкування [19].

Таким чином, запорукою успішного синтезу змішаних оксидів є, крім температури термообробки, надійна гомогенізація прекурсору. З цієї точки зору, очевидно, найбільш ефективними є золь-гель методи. Однак вони мають певні недоліки, про які йшлося вище. Тому в даній роботі нами вивчена реакція розкладу суміші форміатів літію та нікелю. Гомогенізація в цій системі досягається за рахунок утворення розплавленої суміші, яка розкладається з утворенням оксидних фаз.

Експериментальна частина

Для отримання зразків використовувалися карбонат літію ("ч") та розчин нітрату нікелю марки "чда". Вміст нікелю у вихідному розчині визначали фотометричним методом в присутності етилендіамінтетраацетату натрію при 440 та 590 нм за рН 10÷11. Наважку карбонату літію, попередньо висушеного при 110 °C 1 годину, розчиняли у 30% розчині HCOOH та додавали розрахований об'єм розчину нітрату нікелю. Утворений розчин обережно випарювали до припинення інтенсивного виділення газів, а потім досуха. Отримані кристали перетирали та прожарювали за 325÷800 °C 2 години на повітрі.

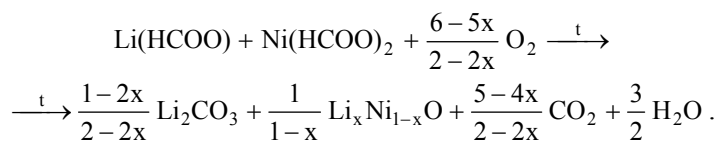
Вміст тривалентного нікелю в отриманих зразках визначали, розчиняючи їх (1 годину при 60°C) у концентрованій хлоридній кислоті в присутності йодиду калію та карбонату натрію для створення захисної атмосфери, герметизуючи під час нагрівання. Для врахування кількості йоду, що виділяється при дії кисню повітря, виконували "холостий" дослід, користуючись усіма вищенаведеними реагентами, не додаючи на початку дослідів наважку оксиду. Утворений йод відтитрували ~ 0,1 М розчином тіосульфату натрію з індикатором – водним розчином крохмалю з гліцерином. Концентрацію тіосульфату встановлювали по стандартному 0,1 Н розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Рентгенограми оксидів літію-нікелю отримували на дифрактометрі ДРОН-3М в діапазоні кута $2\theta = 10\div 90^\circ$ з кроком $0,05^\circ$ на $\text{CuK}\alpha$ - випромінюванні.

Результати і обговорення

За даними рентгенофазового аналізу, під час сумісного розкладу форміатів Li та Ni ($\text{Li} : \text{Ni} = 1 : 1$) за температури 325-425 °C утворюються фази моноклінного Li_2CO_3 , оксиду NiO (точніше, змішаного оксиду $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$) та металічного нікелю (остання з'являється завдяки відновній дії форміат-іонів) (рис. 1). За вищих температур (450-800 °C) наявні тільки фази карбонату літію та $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, оскільки весь нікель встигає окислитися до оксиду (рис. 2).

Таким чином, сумарну реакцію розкладу з окисленням на повітрі форміатів літію-нікелю можна подати так:



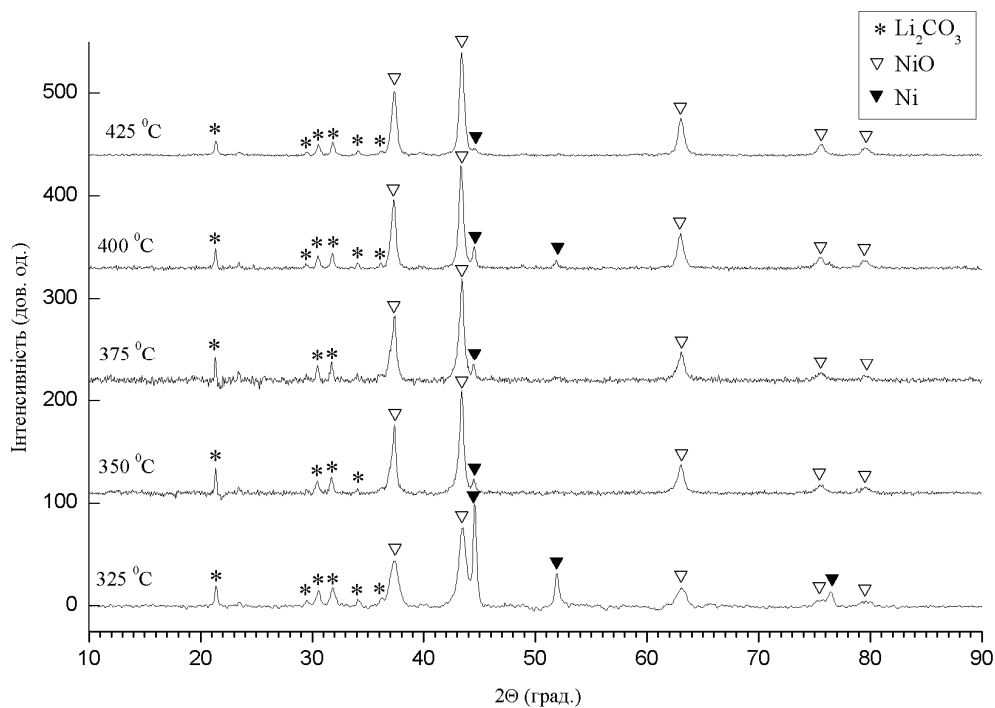


Рисунок 1 – Дифрактограми продуктів розкладу форміатів Li-Ni за 325-425 °C

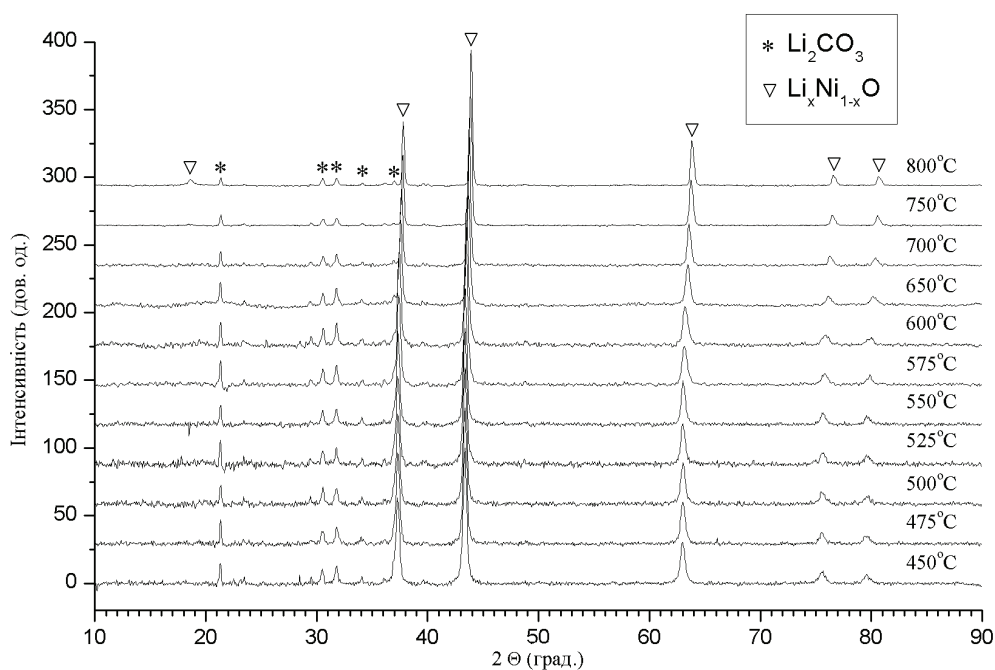


Рисунок 2 – Дифрактограми продуктів піролізу форміатів літію-нікелю на повітрі за 450-800 °C

Відомо, що NiO існує у двох модифікаціях: α - (гексагональній) та β - (кубичній, структурний тип NaCl), які відрізняються параметрами ґратки, а не взаємним розташуванням атомів. Структура α -модифікації може бути отримана зі структури β -форми шляхом видовження кубічної ґратки вздовж напрямку (111) (об'ємної діагоналі куба). Тому структури обох модифікацій можна описати у гексагональних координатах. Ступінь відхилення структури від ідеальної кубічної можна описати за допомогою відношення $c_{\text{гекс}}/a_{\text{гекс}}$, яке становить $\sqrt{24} \approx 4,899$ для кубічного кристалу. У випадку утворення змішаного оксиду $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ правомірність описання його структури у кубічній системі можна підтвердити, ґрунтуючись на експериментальних значеннях c/a .

Як показано на рис. 3, при зростанні температури синтезу у межах 325-550 °С суттєвої зміни параметрів ґратки не спостерігається, а в інтервалі температур 550-800 °С вони помітно зменшуються.

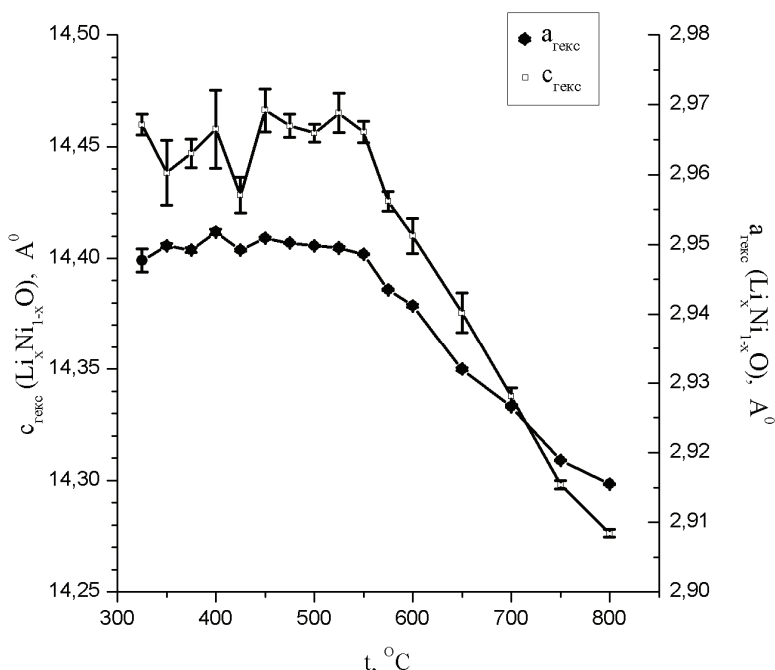


Рисунок 3 – Залежність параметрів ґратки $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ від температури синтезу.

Якщо формулу оксиду літію-нікелю переписати як $\text{Li}_x^+\text{Ni}_x^{3+}\text{Ni}_{1-2x}^{2+}\text{O}$, то стає зрозумілим, що із зростанням вмісту літію повинен збільшуватися і вміст іонів Ni^{3+} . Оскільки усереднений радіус катіонів Li^+ (0,76 Å) та Ni^{3+} (0,56 Å) менший за радіус Ni^{2+} (0,69 Å), то із зростанням вмісту літію сталі ґратки (як в кубічних, так і в гексагональних координатах) повинні зменшуватися, що показано на рис. 3. Структуру $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ у межах 325-800 °С можна вважати кубічною за обчисленими значеннями c/a (з врахуванням похибок визначення параметрів ґратки) (рис. 4), але при 800 °С з'являється заборонена для кубічної ґратки лінійка (003)_{гекс} ($2\theta \approx 18,63$), що свідчить про часткове упорядкування в шарах катіонів та початок спотворення кубічної ґратки до гексагональної.

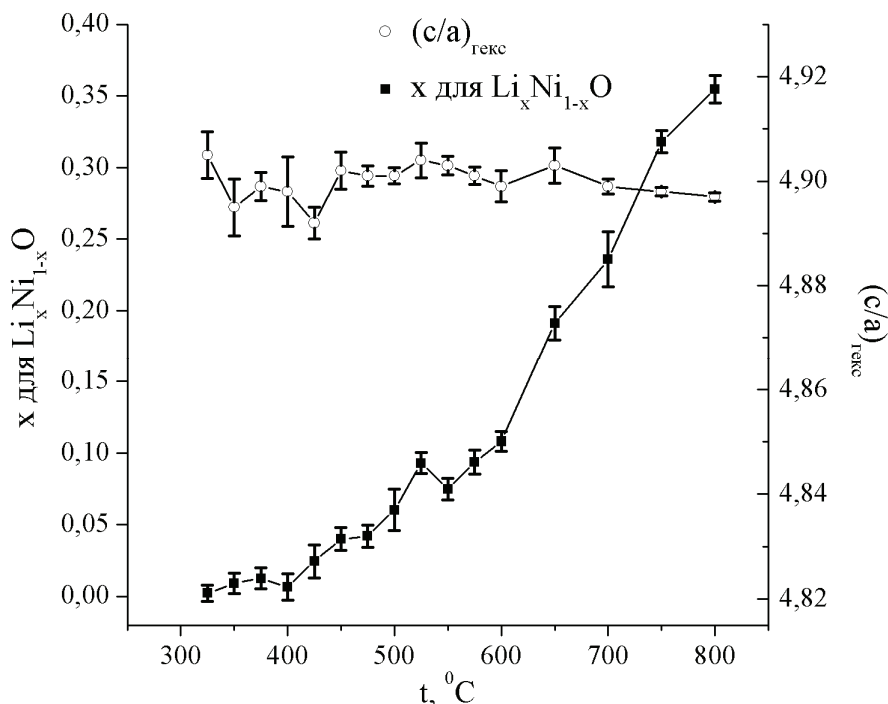


Рисунок 4 – Залежність складу $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ та відношення c/a від температури

Визначення вмісту літію в $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ за допомогою редокс-титрування (рис. 4) показує, що при зростанні температури відбувається поступова заміна катіонів Ni^{2+} на Li^+ з одночасним зростанням вмісту Ni^{3+} . Якщо порівнювати залежності параметру кубічної ґратки та складу $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ від температури, то температура, за якої починає спостерігатися швидке зменшення параметру ґратки ($550\text{ }^\circ\text{C}$) не дуже відрізняється від температури, за якої починає помітно зростати вміст літію у $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ($600\text{ }^\circ\text{C}$). Тому можна зробити висновок, що за температур, вищих за $550\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$, на структуру $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ починає впливати вміст літію за рахунок часткового окислення Ni^{2+} до Ni^{3+} (за атмосферного парціального тиску кисню).

Висновки

Під час сумісного розкладу форміатів літію та нікелю ($\text{Li} : \text{Ni} = 1 : 1$) на повітрі утворюються тверді розчини заміщення $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ зі структурою NaCl ; їх можна отримати за температур, вищих ніж $425\text{ }^\circ\text{C}$, інакше можливе утворення металічного нікелю. За температур, вищих за $550\text{ }^\circ\text{C}$, на структуру $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ починає впливати вміст літію за рахунок часткового окислення Ni^{2+} до Ni^{3+} , і за температури $800\text{ }^\circ\text{C}$ структура оксиду стає шаруватою гексагональною, тому спроби отримати електрохімічно активні фази на основі оксидів літію-нікелю необхідно проводити за цієї температури.

Таким чином, встановлено, що реакція сумісного розкладу форміатів може бути використана для отримання складних оксидів на основі нікелю, які становлять інтерес як електроактивні матеріали для хімічних джерел струму. Наступним етапом роботи буде отримання складних оксидів системи Li-Ni-Mn .

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Венг Л. Перші принципи наближення до температурної стабільності оксидних катодних матеріалів / Л. Венг, Т. Максич, Ж. Гедер // Хімія матеріалів. – 2007. – Т. 19, № 3. – с. 543–552.
2. Рейк Х. Нові сполуки: Li_2NiO_2 / Рейк Х., Р. Хопе // Журнал Загальної та неорганічної хімії. – 1972. – Т. 392, № 3. – С. 193–196.
3. Кенг К. Синтез, електрохімічні властивості та фазова стабільність Li_2NiO_2 із Immm структурою / К. Кенг., Х. Чен, В. Ж. Хвенг, Ж. Гедер / Хімія матеріалів. – 2004. – Ч. 16, № 13. – С. 2685–2690.
4. Мігеон Х. Н. $\text{Li}_2\text{O-NiO-O}_2$ системи при $670\text{ }^\circ\text{C}$ та наслідки нестехіометрії на магнетичні властивості $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{1\pm y}$ фаз / Х. Н. Мігеон, М. Зен, С. Глейтзер, Ж. Обри // Журнал Матеріалознавства. – 1978. – Т. 13, № 3. – С. 461–466.
5. Кім М. Г. Повітряно-стійкі вкриті Al_2O_3 добавки у Li_2NiO_2 катодах як надмірно потужне джерело струму Li -іонних елементах / М. Г. Кім, Ж. Чоу // Журнал хімії матеріалів. – 2008. – Т. 18, № 48. – С. 5880–5887.
6. Лі Х. Li_2NiO_2 нові катодні добавки для перезаряджасмих матеріалів як захист у Li -іонних батареях / Х. Лі, С. К. Чанг, И. -С.Е.-У.Гох, та ін. // Хімія Матеріалів. – 2008. – Т. 20, № 1. – С. 5–7.
7. Дахн Ж. Р. Структура та електрохімічні властивості $\text{Li}_{1\pm y}\text{NiO}_2$ а також нові Li_2NiO_2 фази з $\text{Ni}(\text{OH})_2$ структурою / Ж. Р. Дахн, Ю. вон Сескен, С. Е. Мішел // Твердофазні іони. – 1990. – Т. 44, № 1–2. – С. 87–97.
8. Девідсон А. Структура 1-ої Li_2NiO_2 для порошкової нейтронної дифракції / А. Девідсон, А. І. Гріден, Ю. вон Сескен, С.Е. Мішел, Ж. Р. Дахн // Твердофазні іони. – 1991. – Т. 46, № 3–4. – С. 243–247.
9. Шінова І. Синтез під високим тиском твердих розчинів між тригональною LiNiO_2 та моноклінною $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ni}_{2/3}]\text{O}_2$ / І. Шінова, І. Жечева., Р. Стоянова, Г. Д. Бромілей // Журнал хімії твердих розчинів. – 2005. – Т. 178, № 5. – С. 1661–1669.
10. Стоянова Р. Занурення суміші літій нікелю шарів металу у літій нікелат: синтез під високим тиском шаруватого $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}]\text{O}_2$ як катодного матеріал для літій-іонних батарей / Р. Стоянова, І. Жечева, Р. Алкантара. // Твердофазні іони. – 2003. – Т. 161, № 3–4. – С. 197–204.
11. Перейра-Рамоз Ж. П. Хімія, структура та електрохімія нових літій інтеркальованих складів одержані низькотемпературними методиками / Ж. П. Перейра-Рамоз, С. Бах, Ж. Фарси, Н. Бафір // Іони. – 1997. – Т. 3, № 3–4. – С. 223–228.
12. Каляни П. Різні аспекти LiNiO_2 хімії: огляд / П. Каляни, Н. Калайселви // Наука та технологія передових матеріалів. – 2005. – Т. 6, № 6. – С. 689–703.

13. Роужер Е. Оптимізовані структури $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ електродні матеріали: структурні, магнітні та електрохімічні дослідження / Е. Роужер, П. П. Гревиреу, С. Делмас // Журнал електрохімічного товариства. – 1996. – Т. 143, № 4. – С. 1168–1175.
14. Ерей Х. Характеристика та катодна робота приготованих $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ зразків додатковим літєвим методом / Х. Ерей, С. Окада, Х. Отчука, М. Ічімура, Ж. Ямакі // Твердофазні іони. – 1995. – Т. 80, № 3–4. – С. 261–269.
15. Бианчи В. Синтез, структурні характеристики та магнітні властивості квазістехіометричних LiNiO_2 / В. Бианчи, Д. Каурент, Н. Бафер та ін. // Твердофазні іони. – 2001. – Т. 140, № 1–2. – С. 1–17.
16. Горшков В.С. Ефект структурного розладу на транспортні властивості LiNiO_2 / В. С. Горшков, Е. Е. Флитау, Д.Г. Келерман // Неорганічні матеріали. – 2000. – Т. 36, № 9. – С. 959–963.
17. Лупез-Ітурбе Ж. Синтез та характеристика LiNiO_2 , заміщення тонкою плівкою для пульсуюче лазерне руйнування / Ж. Лупез-Ітурбе, М. А. Каманчо-Лупез, Л. Ескобар-Аларцин, Е. Чемп // Зовнішня поверхня у Васно. – 2005. – V. 18, № 4. – P. 27–30.
18. Медвескі Л. Вплив теплового просочення на LiNiO_2 фазу / Л. Медвескі, Ж. Брейнкін, К. Дурісінова, С. Куфа // Прогресивна порошкова металургія. – 2003. – Т. 3, № 4. – С. 198–203.
19. Сун Ю.-К. Синтез LiNiO_2 порошоків золь – гель методом / Ю.-К. Сун, І.-Х. Ох // Журнал письмових наукових матеріалів. – 1997. – Т. 16, № 1. – С. 30–32.
20. Пак К.-С. Ефект норми кисневого потоку в структурах та електрохімічних властивостях літій – нікелевих оксидів синтезованих золь – гель методом / К.-С. Пак, С.-Х. Пак, Ю.-К. Сун, та ін. // Журнал прикладної електрохімії – 2002. – Т. 32, № 11. – С. 1229–1233.

REFERENCES

1. Wang L. A first-principles approach to studying the thermal stability of oxide cathode materials / L. Wang, T. Maxisch, G. Ceder // Chemistry of Materials. – 2007. – V. 19, № 3. – P. 543–552.
2. Rieck H. Ein neues Oxonicolat: Li_2NiO_2 / H. Rieck, R. Hoppe // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. – 1972. – V. 392, № 3. – S. 193–196.
3. Kang K. Synthesis, electrochemical properties, and phase stability of Li_2NiO_2 with the Immm structure / K. Kang, C. H. Chen, B. J. Hwang, G. Ceder // Chemistry of Materials. – 2004. – V. 16, № 13. – P. 2685–2690.
4. Migeon H.-N. The $\text{Li}_2\text{O-NiO-O}_2$ system at 670°C and the consequences of non-stoichiometry on the magnetic properties of the $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{1\pm y}$ phases / H.-N. Migeon, M. Zanne, C. Gleitzer, J. Aubry // Journal of Materials Science. – 1978. – V. 13, № 3. – P. 461–466.
5. Kim M. G. Air stable Al_2O_3 -coated Li_2NiO_2 cathode additive as a surplus current consumer in a Li-ion cell / M. G. Kim, J. Cho // Journal of Materials Chemistry. – 2008. – V. 18, № 48. – P. 5880–5887.
6. Lee H. Li_2NiO_2 as a novel cathode additive for overdischarge protection of Li-ion batteries / H. Lee, S.-K. Chang, E.-Y. Goh, et al. // Chemistry of Materials. – 2008. – V. 20, № 1. – P. 5–7.
7. Dahn J. R. Structure and electrochemistry of $\text{Li}_{1\pm y}\text{NiO}_2$ and a new Li_2NiO_2 phase with the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ structure / J. R. Dahn, U. von Sacken, C. A. Michal // Solid State Ionics. – 1990. – V. 44, № 1–2. – P. 87–97.
8. Davidson I. Structure of 1T- Li_2NiO_2 from powder neutron diffraction / I. Davidson, J. E. Greedan, U. von Sacken, C. A. Michal, J. R. Dahn // Solid State Ionics. – 1991. – V. 46, № 3–4. – P. 243–247.
9. Shinova E. High-pressure synthesis of solid solutions between trigonal LiNiO_2 and monoclinic $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ni}_{2/3}]\text{O}_2$ / E. Shinova, E. Zhecheva, R. Stoyanova, G. D. Bromiley // Journal of Solid State Chemistry. – 2005. – V. 178, № 5. – P. 1661–1669.
10. Stoyanova R. Lithium/nickel mixing in the transition metal layers of lithium nickelate: high-pressure synthesis of layered $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}]\text{O}_2$ oxides as cathode materials for lithium-ion batteries / R. Stoyanova, E. Zhecheva, R. Alcántara et al. // Solid State Ionics. – 2003. – V. 161, № 3–4. – P. 197–204.
11. Pereira-Ramos J. P. Chemistry, structure and electrochemistry of new lithium intercalation compounds synthesized via low temperature techniques / J. P. Pereira-Ramos, S. Bach, J. Farcy, N. Baffier // Ionics. – 1997. – V. 3, № 3–4. – P. 223–228.
12. Kalyani P. Various aspects of LiNiO_2 chemistry: a review / P. Kalyani, N. Kalaiselvi // Science and Technology of Advanced Materials. – 2005. – V. 6, № 6. – P. 689–703.
13. Rougier A. Optimization of the composition of the $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ electrode materials: structural, magnetic and electrochemical studies / A. Rougier, P. Gravereau, C. Delmas // Journal of the Electrochemical Society. – 1996. – V. 143, № 4. – P. 1168–1175.

14. Arai H. Characterization and cathode performance of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ prepared with the excess lithium method / H. Arai, S. Okada, H. Ohtsuka, M. Ichimura, J. Yamaki // *Solid State Ionics*. – 1995. – V. 80, № 3–4. – P. 261–269.
15. Bianchi V. Synthesis, structural characterization and magnetic properties of quasistoichiometric LiNiO_2 / V. Bianchi, D. Caurant, N. Baffier, et al. // *Solid State Ionics*. – 2001. – V. 140, № 1–2. – P. 1–17.
16. Gorshkov V. S. Effect of structural disordering on the transport properties of LiNiO_2 / V. S. Gorshkov, E. E. Flyatau, D. G. Kellerman // *Inorganic Materials*. – 2000. – V. 36, № 9. – P. 959–963.
17. Lypez-Iturbe J. Synthesis and characterization of LiNiO_2 targets for thin film deposition by pulsed laser ablation / J. Lypez-Iturbe, M. A. Camacho-Lypez, L. Escobar-Alarcyn, E. Camps // *Superficies y Vacno*. – 2005. – V. 18, № 4. – P. 27–30.
18. Medvecký L. Influence of thermal treatment on LiNiO_2 phase / L. Medvecký, J. Briančin, K. Ďurišínová, S. Kuffa // *Powder Metallurgy Progress*. – 2003. – V. 3, № 4. – P. 198–203.
19. Sun Y.-K. Synthesis of LiNiO_2 powders by a sol-gel method / Y.-K. Sun, I.-H. Oh // *Journal of Materials Science Letters*. – 1997. – V. 16, № 1. – P. 30–32.
20. Park K-S. Effect of oxygen flow rate on the structural and electrochemical properties of lithium nickel oxides synthesized by the sol-gel method / K-S. Park, S-H. Park, Y-K. Sun, et al. // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2002. – V. 32, № 11. – P. 1229–1233.

РЕФЕРАТ

Шпак А.Є. Дослідження оксидних фаз системи Li-Ni-O, що утворюються при взаємодії форміатів літію та нікелю / А.Є. Шпак, О.О. Андрійко, Н.Є. Власенко // Вісник Національного транспортного університету. Науково-технічний збірник: в 2 ч. Ч. 1: Серія «Технічні науки». – К. : НТУ, 2014. – Вип. 29.

В статті запропоновано отримувати змішані оксиди літію-нікелю піролізом суміші відповідних форміатів на повітрі.

Об'єкт дослідження: змішані оксиди Li-Ni.

Мета роботи: Встановлення оптимальних умов синтезу оксидів літію-нікелю у випадку отримання піролізом суміші форміатів.

Методи дослідження: елементний аналіз (фотометричний на нікель та об'ємний на кисень), рентгенофазовий аналіз.

Встановлено, що змішані оксиди літію-нікелю утворюються в інтервалі температур 425-800°C. Визначено залежність типу структури, характер зміни параметрів ґратки та складу утворених оксидів літію-нікелю від температури синтезу.

Результати статті застосовуються під час пошуку нових катодних матеріалів літій-іонних акумуляторів.

У подальшому планується здійснити пошук нових катодних матеріалів на основі змішаних оксидів літію-нікелю-мангану.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ЗМІШАНІ ОКСИДИ, ПІРОЛІЗ, СТРУКТУРНІ ПАРАМЕТРИ

ABSTRACT

Shpak A.Y., Andriyko A.A., Vlasenko N. Y. Investigation of oxides phases of systems Li - Ni - O, which appear at cooperation of formiat lithium and nickel. *Visnyk National Transport University. Scientific and Technical Collection: In Part 2. Part 1: Series «Technical sciences»*. – Kyiv: National Transport University, 2014. – Issue 29.

It was suggest to obtain lithium-nickel mixed oxides by corresponding formate mixtures pyrolysis.

Subject of investigation: lithium-nickel mixed oxides.

Aim of work: definition optimal synthesis conditions of lithium-nickel oxides during formate mixtures pyrolysis.

Research methods: element analysis (photometric for nickel and volumetric for oxygen), X-ray phase analysis.

It was shown that lithium-nickel mixed oxides are formed at 425-800°C. It was defined depending structure type, changes of lattice constants and composition of formed oxides on synthesis temperature.

Results of this research will be adopted in development of new cathode materials for lithium-ion batteries.

Future plan is implementation development of new cathode materials based on lithium-nickel-manganese mixed oxides.

KEY WORDS: MIXED OXIDES, PYROLYSIS, STRUCTURE PARAMETERS

РЕФЕРАТ

Шпак А.Е. Исследование оксидных фаз системы Li-Ni-O, которые образуются при взаимодействии формиатов лития и никеля / А.Е. Шпак, А.А. Андрийко, Н.Е. Власенко // Вестник Национального транспортного университета. Научно-технический сборник: в 2 ч. Ч. 1: Серия «Технические науки». – К. : НТУ, 2014. – Вып. 29.

В статье предложено получать смешанные оксиды лития-никеля пиролизом смеси соответствующих формиатов в воздушной атмосфере.

Объект исследования: смешанные оксиды Li-Ni.

Цель работы: Определение оптимальных условий синтеза оксидов лития-никеля в случае получения пиролизом смеси формиатов.

Методы исследования: элементный анализ (фотометрический на никель и объёмный на кислород), рентгенофазовый анализ.

Установлено, что смешанные оксиды лития-никеля образуются в интервале температур 425-800°C. Определена зависимость типа структуры, характер изменения параметров решётки и состава образованных оксидов лития-никеля от температуры синтеза.

Результаты статьи применяются во время разработки новых катодных материалов литий-ионных аккумуляторов.

В дальнейшем планируется осуществить поиск новых катодных материалов на основе смешанных оксидов лития-никеля-марганца.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: СМЕШАННЫЕ ОКСИДЫ, ПИРОЛИЗ, СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ

АВТОРИ:

Шпак Арсеній Євгенович, Національний технічний університет України «КПІ», ХТФ, Каф ЗтаНХ, асистент, 03061 м. Київ, пр. Отрадний 59, кв. 14 Україна.

Андрийко Олександр Опанасович, доктор хімічних наук, Національний технічний університет України «КПІ», ХТФ, Каф ЗтаНХ, професор, e-mail: andriiko_aa@ukr.net, 03162 вул. Глушкова 15, кв. 57, м. Київ, Україна

Власенко Наталія Євгенівна, кандидат хімічних наук, Національний технічний університет України «КПІ», ХТФ, Каф ЗтаНХ, доцент, e-mail: vlasenko05@yahoo.com, 04212 вул. Малиновського 13-А, кв. 134, м. Київ, Україна

AUTOR:

Shpak A. Y., National Technical University of Ukraine “KPI”, Kyiv, Ukraine.

Andriyko A. A., professor, National Technical University of Ukraine “KPI”, Kyiv, Ukraine.

Vlasenko N. Y., Ph. D., National Technical University of Ukraine “KPI”, Kyiv, Ukraine.

АВТОРЫ:

Шпак А.Е., Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев, Украина

Андрийко А.А. доктор химических наук, Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев, Украина

Власенко Н.Е. кандидат химических наук. Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев, Украина

РЕЦЕНЗЕНТИ:

Мусяца О.Н., кандидат хімічних наук, професор, Кафедра дорожньо-будівельних матеріалів і хімії, Національного транспортний університет, Київ Україна

Лисін В. І., кандидат хімічних наук, доцент, Кафедра електрохімічної енергетики та хімії, Факультет хімічних та біофармацевтичних технологій Київський національний університет технології і дизайну.

REVIEWER:

Mustyaca O. N., Ph. D., Department of road construction materials and chemistry National Transport University, Kyiv, Ukraine.

Lysin V. I. Ph. D., Department of electrochemical energy and chemistry, Faculty of chemical technologies, National University of Technology and Design, Kyiv, Ukraine.