

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.6.076.324.4

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА LiNiO_2 , БЛИЗКОГО
К СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМУ СОСТАВУ, ПОЛУЧЕННОГО
КОМБИНИРОВАННЫМ СПОСОБОМ СИНТЕЗА

© 2025 г. Р. И. Корнейков^{a, b}, В. В. Ефремов^{a, c, *}, С. В. Аксенова^b, К. А. Кесарев^b,
О. И. Ахметов^a, О. Б. Щербина^b, И. Р. Елизарова^c, И. Г. Тананаев^b, О. О. Шичалин^a

^aСахалинский государственный университет, Коммунистический пр-т, 33, Южно-Сахалинск, 693000 Россия

^bИнститут химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева, Академгородок, 26а, Анадырь, 184209 Россия

^cИнститут промышленных проблем экологии Севера, Академгородок, 14а, Анадырь, 184209 Россия

*e-mail: v.efremov@ksc.ru

Поступила в редакцию 29.10.2024 г.

После доработки 16.11.2024 г.

Принята к публикации 19.11.2024 г.

Комбинированным методом получен никелат лития LiNiO_2 с близким к стехиометрическому составом и изучены его характеристики. Установлено, что LiNiO_2 обладает высокими электрохимическими свойствами, включая теоретическую емкость 250–270 мА/г, что делает его перспективным катодным материалом для литий-ионных аккумуляторов, альтернативным LiCoO_2 . Однако коммерческое использование LiNiO_2 ограничивается сложностями в достижении стехиометрического состава и высокой стоимостью традиционных методов синтеза. С помощью рентгенофазового анализа и спектрометрии идентифицированы образующиеся фазы и определен их химический состав. Для исследования структуры и морфологии использованы методы электронной микроскопии и Брунауэра–Эммета–Теллера. По разработанной технологической схеме получен никелат лития состава $\text{Li}_{(0.98)}\text{Ni}_{(1.02)}\text{O}_2$, обеспечивающего формирование наноразмерных образцов с высокой удельной поверхностью и улучшенными электрохимическими характеристиками. Результаты подчеркивают потенциал LiNiO_2 как конкурентоспособного катодного материала для литий-ионных аккумуляторов.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, катод, никелат лития, золь-гель, твердофазный синтез

DOI: 10.31857/S0044457X25010055, **EDN:** IAZEHW

ВВЕДЕНИЕ

Соединения никеля применяют в качестве электродных материалов в аккумуляторных батареях, например, в виде $\text{NiO}(\text{OH})$ в $\text{Ni}-\text{Cd}$ и $\text{Ni}-\text{Mn}$. Несмотря на то, что о LiNiO_2 известно еще с начала 1950-х годов [1], его стали рассматривать как перспективный катодный материал для литий-ионных аккумуляторов относительно недавно [2].

Широко известно, что электрохимические характеристики любой аккумуляторной батареи зависят от свойств используемого катодного материала [3]. Так, в аккумуляторных системах применяются материалы на основе фосфатов и оксидов [4, 5]. Однако использование оксидов в качестве катодных материалов считается более предпочтительным [6–8]. В коммерческих литиевых батареях широко используются оксиды переходных металлов, имеющие струк-

туру шпинели, подобную структуре LiMn_2O_4 , и слоистую структуру с общей формулой LiMO_2 ($\text{M} = \text{Co}$ и Ni) [4, 9, 10]. И хотя LiCoO_2 и LiMn_2O_4 обладают схожими электрохимическими свойствами, широкое применение нашел только LiCoO_2 , несмотря на его высокую стоимость и токсичность как для человека, так и для окружающей среды [11]. Кроме того, катоды LiCoO_2 термически неустойчивы и взрывоопасны в аккумуляторных батареях, особенно в крупных источниках питания, например у электромобилей [7, 12]. Основная причина, по которой LiMn_2O_4 не нашел широкого применения в коммерческих литиевых батареях в качестве катодного материала, это эффект Яна–Теллера (значительное снижение емкости ячейки в процессе заряда–разряда) [13–15].

Высокая термическая стабильность, число циклов заряд–разряд, безопасность делают

LiFePO₄ подходящим катодом и хорошей заменой традиционному LiCoO₂. Однако у него имеется проблема с плохой ионной и электронной проводимостью, которая была устранена путем легирования металлом Fe, углеродным покрытием и смешиванием LiFePO₄ с проводящими материалами для улучшения проводимости [16]. Несмотря на это, батарея на основе LiFePO₄ имеет ограниченную емкость 170 мА/г, что намного ниже емкости литий-ионных батарей, использующих оксиды переходных металлов в качестве катодных материалов. Кроме того, к недостаткам данного типа аккумуляторов можно отнести низкое рабочее напряжение 3.2 В и минимальное рабочее напряжение (разряда) 2.5 В [17].

Таким образом, имеющиеся недостатки коммерческих литий-ионных батарей, использующих в качестве катода LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiFePO₄, делают актуальным исследование LiNiO₂ как катода. Электрохимические исследования продемонстрировали, что он имеет ряд преимуществ перед другими катодными материалами: высокую теоретическую емкость 250–270 мА/г [18], большой срок службы, при котором происходит незначительное снижение емкости, глубокий разряд ниже 2 В [19]. При повышенных температурах LiNiO₂ и LiCoO₂ претерпевают фазовый переход из гексагональной в кубическую фазу, причем гексагональная фаза является электрохимически активной, а кубическая – нет. При этом для LiCoO₂ фазовый переход обратим, а для LiNiO₂ – частично обратим. Это означает, что единственным недостатком LiNiO₂ является сложный процесс синтеза, требующий предельной осторожности. Так, в результате могут возникнуть две проблемы: смешение катионов и нарушение стехиометрии. Кроме того, электрохимические свойства катода LiNiO₂ сильно зависят от условий синтеза, поэтому необходима оптимизация условий получения LiNiO₂ для минимизации негативных факторов [20]. Очевидно, что исследования по поиску новых способов синтеза и оптимизации условий синтеза LiNiO₂, кристаллохимии, электрохимических свойств LiNiO₂ являются актуальными и представляют значительный интерес, поскольку позволяют получить еще одну литий-ионную батарею другого класса с высоким рабочим напряжением 4 В. Такие исследования проводятся с целью понять корреляцию между физическими и электрохимическими свойствами LiNiO₂ и получить катодные системы на основе никеля с превосходными характеристиками для литиевых и литий-ионных элементов.

Обычно для получения LiNiO₂, близкого к стехиометрическому составу, используются многооперационные подходы, которые подразумевают длительную во времени термическую обработку (5–25 ч), дорогие окислители, в частности чистый кислород, давление, отличное от атмосферного, что сложно в аппаратурном оформлении и энергетически затратно [21–23].

Цель работы – поиск альтернативного способа синтеза и определение оптимальных условий синтеза катодных материалов на основе никелата лития, близкого к стехиометрическому составу, а также изучение электрохимических свойств и физических параметров полученных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катодного материала LiNiO₂ осуществляли путем комбинирования золь-гель метода и твердофазного подхода. Использовали гидроксид лития одноводный (чистота 99.00%, Невареактив, Россия) и хлорид никеля шестиводный (97%, Невареактив, Россия). Соединения растворяли в деионизованной воде до нужной концентрации. Использовали также натрия гипохлорид (99%, Невареактив, Россия) в виде готового раствора.

Рентгенофазовый анализ отмытых синтезированных соединений проводили на многофункциональном рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (CuK_α-излучение) с программным обеспечением SmartLab Studio II (Rigaku Япония), являющимся многофункциональным прибором широкого назначения, предназначенный для проведения качественного и количественного фазового анализа поликристаллических материалов. Программное обеспечение прибора позволяет определять размер кристаллитов и уровень искажений кристаллической решетки, уточнять параметры решетки и проводить уточнение структуры материала методом Ритвельда. Для идентификации фаз использовали базы данных ICDD, PDF-4+ 2021.

Для определения элементарного химического состава измерения проводили на масс-спектрометре ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, США) с индуктивно-связанной аргоновой плазмой с замкнутой системой охлаждения, образец вводили с помощью перистальтического насоса и пробоподатчика AS-93+.

Идентификацию полученных образцов никелата лития проводили методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры поглощения образцов никелата лития в таблетках KBr (производитель Specac,

medium for IR spectroscopy, Великобритания) регистрировали на однолучевом ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием IRTtracer-100 (Shimadzu Corporation, Япония) в диапазоне волновых чисел 4000–400 см⁻¹.

Удельную поверхность синтезированных прокаленных отмытых материалов ($S_{уд}$) определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по изотермам сорбции/десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности TriStar II 3020 (Micrometrics, США).

Для изучения микроструктуры частиц синтезированных порошков никелатов лития использовали сканирующий электронный микроскоп SEM LEO-420 (Carl Zeiss, Германия) и программу ScanMaster, предназначенную для математической обработки полученных изображений и проведения измерений. Программа позволяет выделять на изображении отдельные объекты, определять их характеристики и выполнять статистическую обработку совокупности выделенных объектов по выбранным критериям. В качестве критерия была выбрана длина объекта – максимальное из значений длин 18 проекций на прямую ориентации объекта.

Перед изучением электрохимических свойств из образцов формировали таблетки в пресс-форме на гидравлическом прессе 7.11 (Сорокин, Россия) с усилием 1 т/см². Затем таблетки подвергали термообработке в лабораторной муфельной печи МИМП-25П. После этого на поверхность образцов наносили электроды путем магнетронного напыления тонкого слоя платины. Образец с нанесенными электродами можно рассматривать как плоский конденсатор. Измерительную ячейку с образцом подключали измерителю импеданса Solartron-1260 (AMETEK, Inc. (NYSE:AME), Solartron analytical, USA/UK), измерения проводили в диапазоне частот 0.1–10⁷ Гц. Анализ полученных данных выполняли с использованием программного обеспечения EIS Spectrum Analyser (Physico-Chemical Research Institute Belarusian State University).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез катодных соединений на основе никелатов лития осуществляли поэтапно комбинацией золь–гель и твердофазного методов. На первом этапе проводили предварительное осаждение гидроксида никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$ из хлоридного раствора. Процесс осуществляли в среде гидроксида лития, взятого в избытке. Соотношение катионов лития и никеля было различным. Затем никель переводили из Ni^{2+} в Ni^{3+} окислением

гипохлоридом натрия. Гипохлорид натрия был выбран в качестве окислительного реагента из-за его относительно невысокой цены. Процесс проводили при комнатной температуре, поскольку гипохлорид натрия подвергается термической деструкции начиная с 40°C [24]. После этого осуществляли гидродинамическую обработку при температуре 90°C. В результате такой термообработки происходила частичная потеря воды. Это способствовало формированию молекул прекурсора оксогидроксида никеля (NiOOH) [25].

На втором этапе полученную суспензию упаривали до сухого остатка. Состав коллективного осадка: оксогидроксид никеля и хлорид натрия, образовавшийся в результате окислительно-восстановительных реакций. При упаривании коллективный осадок содержал частично карбонизированный гидроксид лития, образовавшийся в результате взаимодействия гидроксида лития с углекислым газом воздуха. Коллективный осадок прокаливали при различной температуре для формирования никелатов лития различного состава.

После термообработки гидроксид лития подвергался полной карбонизации. Прокаленный осадок отмывали от NaCl и Li_2CO_3 в деионизованной воде при соотношении жидкой и твердой фаз, равном 100. При таком соотношении не происходит гидролитической деструкции синтезированных соединений. Далее отмытый материал сушили при комнатной температуре. После этого изучали влияние различных факторов при синтезе на конечный состав целевых продуктов, а именно: исследовали зависимости химического состава и физических параметров синтезированных соединений от соотношения катионов металлов ($\text{Li} : \text{Ni}$), временного и температурного факторов. При исследовании влияния параметров синтеза для достоверности и воспроизводимости результатов было проведено не менее трех параллельных экспериментов по получению образцов на каждом этапе исследования. В каждом конкретном случае результаты были идентичны.

Так как полученные соединения являются изоструктурными, состав материалов, помимо рентгенофазового анализа, дополнительно идентифицировали химическими методами.

Изучали влияние соотношения катионов лития и никеля на состав конечного продукта. Никелаты лития синтезировали при соотношении $\text{Li}^+ : \text{Ni}^{2+}$ в диапазоне от 1.5 : 1 до 10 : 1 при температуре синтеза 700°C в течение 60 мин. Выбор температуры синтеза обусловлен анали-

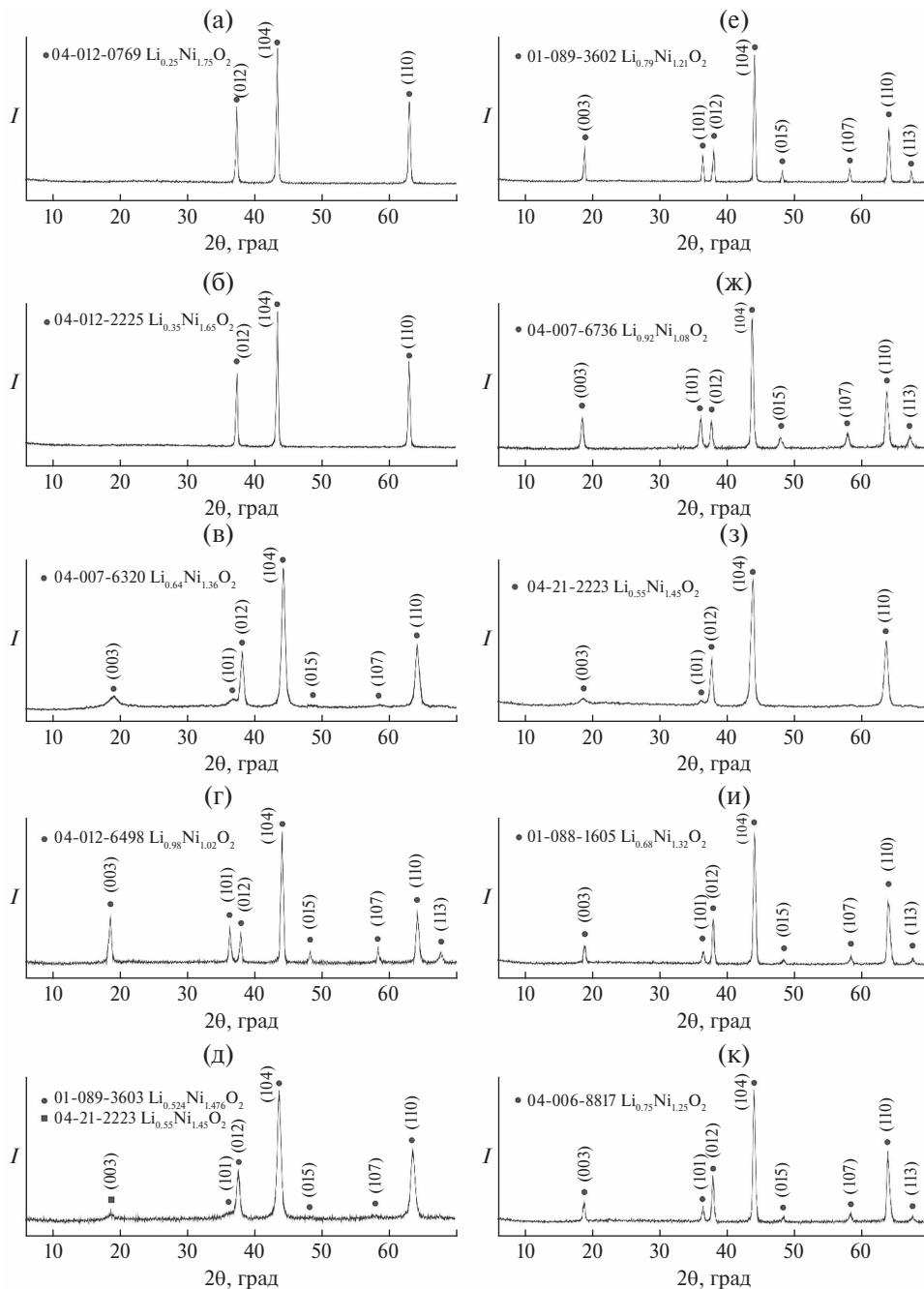


Рис. 1. Рентгенограммы образцов: а – $\text{Li}_{0.25}\text{Ni}_{1.75}\text{O}_2$, б – $\text{Li}_{0.35}\text{Ni}_{1.65}\text{O}_2$, в – $\text{Li}_{0.64}\text{Ni}_{1.36}\text{O}_2$, г – $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, д – $\text{Li}_{0.524}\text{Ni}_{1.476}\text{O}_2$, е – $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$, ж – $\text{Li}_{0.92}\text{Ni}_{1.08}\text{O}_2$, з – $\text{Li}_{0.55}\text{Ni}_{1.45}\text{O}_2$, и – $\text{Li}_{0.68}\text{Ni}_{1.32}\text{O}_2$, к – $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{1.25}\text{O}_2$.

зом литературных данных, выбор времени – отправная точка в исследованиях по оптимизации условий получения соединений на основе никелатов лития.

Показано, что при избытке катионов лития по отношению к катионам никеля, равном 1.5, формируется фаза, обедненная литием, состава $\text{Li}_{0.25}\text{Ni}_{1.75}\text{O}_2$ (рис. 1а, табл. 1). По-видимому, такого избытка катионов щелочного металла при синтезе недостаточно для получения образца с

большим содержанием катионов Li^+ . Нестехиометрия возникает вследствие нестабильности никеля в степени окисления Ni^{3+} при высокой температуре. Происходит отщепление (выгорание) кислорода от оксогидроксида никеля с образованием оксогидроксида никеля со смешанной степенью окисления [25]. Восстановленная форма никеля Ni^{2+} занимает позиции лития в катодном материале вследствие близости размеров ионных радиусов [26].

Таблица 1. Химический и фазовый состав соединений на основе никелатов лития в зависимости от условий синтеза

| № образца | Соотношение Li : Ni, мол. | Условия термообработки | | Состав, мас. % | | Фаза РФА | № карточки базы |
|-----------|---------------------------|------------------------|-------|----------------|-------|------------------------------------------------|-----------------|
| | | т, мин | T, °C | Li | Ni | | |
| 1 | 1.5 : 1 | 60 | 700 | 1.26 | 75.28 | $\text{Li}_{0.25}\text{Ni}_{1.75}\text{O}_2$ | 04-012-0769 |
| 2 | 2.5 : 1 | 60 | 700 | 1.84 | 73.78 | $\text{Li}_{0.35}\text{Ni}_{1.65}\text{O}_2$ | 04-021-2225 |
| 3 | 5 : 1 | 60 | 700 | 3.80 | 68.67 | $\text{Li}_{0.64}\text{Ni}_{1.36}\text{O}_2$ | 04-007-6320 |
| 4 | 10 : 1 | 60 | 700 | 6.86 | 60.70 | $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ | 04-012-6498 |
| 5 | 10 : 1 | 15 | 700 | 2.96 | 70.87 | $\text{Li}_{0.524}\text{Ni}_{1.476}\text{O}_2$ | 01-089-3603 |
| 6 | 10 : 1 | 30 | 700 | 5.05 | 65.45 | $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$ | 01-089-3602 |
| 7 | 10 : 1 | 45 | 700 | 6.24 | 62.31 | $\text{Li}_{0.92}\text{Ni}_{1.08}\text{O}_2$ | 04-007-6736 |
| 8 | 10 : 1 | 60 | 500 | 3.15 | 85.10 | $\text{Li}_{0.55}\text{Ni}_{1.45}\text{O}_2$ | 04-021-2223 |
| 9 | 10 : 1 | 60 | 550 | 4.13 | 67.84 | $\text{Li}_{0.68}\text{Ni}_{1.32}\text{O}_2$ | 01-088-1605 |
| 10 | 10 : 1 | 60 | 600 | 4.68 | 66.37 | $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{1.25}\text{O}_2$ | 04-006-8817 |

Увеличение соотношения катионов щелочных металлов к переходным металлам в процессе синтеза ведет к росту содержания лития в образце, вероятно, из-за смещения равновесия в сторону формирования конечного продукта с большим содержанием литиевых ионов в структуре никелата лития. Повышение содержания катионов лития в процессе получения целевого продукта при термообработке способствует стабилизации состояния ионов Ni^{3+} , препятствуя “выжиганию” кислорода из оксогидроксида никеля и, как результат, восстановлению катионов Ni^{3+} до Ni^{2+} , катионы которого могут занять вакантные позиции вместо ионов Li^+ . Так, при соотношении металлов 2.5 : 1 происходит формирование образца состава $\text{Li}_{0.35}\text{Ni}_{1.65}\text{O}_2$, при соотношении 5 : 1 – $\text{Li}_{0.64}\text{Ni}_{1.36}\text{O}_2$, а состав $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ формируется при соотношении $\text{Li} : \text{Ni} = 10$ (рис. 1а–1г, табл. 1). Экспериментально показано, что увеличение соотношения катионов металлов до 10 при синтезе целевых продуктов способствует формированию образца практически стехиометрического состава.

Для установления влияния временного фактора термообработки на состав синтезируемых соединений полученные коллективные осадки прокаливали при 700°C при соотношении $\text{Li}^+ : \text{Ni}^{2+} = 10$ (оптимальное соотношение, при котором формируются близкое к стехиометрии соединение) в течение разного времени. Для удобства проведения исследований был выбран 15-минутный шаг термической обработки коллективного осадка. Из рис. 1г–1к и табл. 1 следует, что при термической обработке в течение 15 мин формируется образец состава $\text{Li}_{0.524}\text{Ni}_{1.476}\text{O}_2$. Увеличение времени выдержки при тех же условиях способствует повышению содержания катионов

лития в целевом продукте. При 30-минутной термообработке коллективного осадка формируется образец состава $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$, при 45-минутной – соединение состава $\text{Li}_{0.92}\text{Ni}_{1.08}\text{O}_2$, а при часовой термообработке – фаза $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, в которой отклонение от стехиометрического состава составляет около 2 мол. %. По-видимому, лимитирующим фактором при формировании никелата лития при малом времени выдержки служит медленная диффузия лития в образованном плаве (температура плавления гидроксида лития 462°C [27]). Увеличение времени протекания второй стадии синтеза – твердофазного окончания – способствует большему и более полному (в случае выдержки в течение 1 ч) взаимодействию лития с никелем.

Установлено, что увеличение времени термической обработки на втором этапе синтеза никелатов лития до 1 ч способствует повышению содержания катионов Li^+ в целевом продукте и обеспечивает формирование близкого к стехиометрии продукта. Дальнейшее повышение времени температурной выдержки будет способствовать интенсификации процесса агломерации (укрупнению) частиц продукта и снижению его удельной поверхности.

Для установления влияния температурного фактора на состав целевых продуктов (полученные после упаривания суспензии) коллективные осадки прокаливали при различной температуре в течение 1 ч. Как видно из рис. 1г, 1з, 1и, 1к и табл. 1, при 500°C и 10-кратном избытке лития по отношению к никелю формируется образец состава $\text{Li}_{0.55}\text{Ni}_{1.45}\text{O}_2$. При увеличении температуры процесса происходит рост содержания катионов лития в соединениях, что подтверждается результатами рентгенофазового и химического

методов анализа. Так, при температуре обработки 550°C формируется никелат лития состава $\text{Li}_{0.68}\text{Ni}_{1.32}\text{O}_2$, при 600°C – $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{1.25}\text{O}_2$, а при 700°C – близкий к стехиометрии $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$. Рост содержания катионов лития в целевом продукте при увеличении температуры с 500 до 700°C, по-видимому, связан с повышением диффузионной активности лития в образованном плаве вследствие вероятного уменьшения его вязкости. Таким образом, установлено, что повышение температуры обработки до 700°C на втором этапе синтеза способствует увеличению содержания катионов лития в составе образца. Дальнейшее повышение температуры приводит к укрупнению частиц продукта [28]. Экспериментально установлено, что для получения никелата лития, близкого к стехиометрическому составу, основными факторами, влияющими на стабильность катионов Ni^{3+} при высоких температурах, являются мольное соотношение гидроксида лития и никеля, время синтеза и температура обработки.

Инфракрасные спектры с преобразованием Фурье (FTIR) могут быть использованы для определения кристаллической структуры и молекулярного состава стехиометрического или близкого к стехиометрии наноразмерного образца никелата лития [29]. На рис. 2 представлен ИК-спектр образца состава $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, по составу близкого к стехиометрическому. Видно, что интенсивные пики поглощения проявляются в области 500–1630 см⁻¹. Пики поглощения при 505.4, 861.1, 1439.9 и 1503.5 см⁻¹ являются типичными для никелата лития стехиометрического состава (LiNiO_2), что согласуется с данными работы [32], где утверждается, что данные пики поглощения можно использовать для идентификации стехиометрического никелата лития. Кристалл ни-

келата лития является сложным оксидным соединением, в котором слой ионов Li расположен между слоями Ni и O. Пик поглощения при 505.4 см⁻¹ соответствует симметричному пику колебаний растяжения и сжатия связей M–O–M (M = Li, Ni) [30, 31]. Пики при 1439.9 и 1503.5 см⁻¹ относятся к энергии связи Ni–O и Ni=O соответственно. Их близость объясняется гомогенизацией валентных электронов. Полосы поглощения в области 3400–3850 см⁻¹ принадлежат OH-группам молекул воды [32].

На основании экспериментально полученных данных о влиянии условий синтеза (соотношение Li^+ и Ni^{2+} , временной и температурный факторы) на состав материалов на основе никелата лития создана принципиальная технологическая схема для получения указанных соединений, близких к стехиометрическому составу (рис. 3), в основе которой лежат операции, указанные в начале раздела, а также операции по переработке растворов отмычки с получением компонентов для использования их при синтезе целевых продуктов. Для этого предлагается осуществлять следующие последовательные операции. После отмычки от солей маточного электролита целевого продукта и его отделения фильтрованием от коллективного раствора (смешанный раствор Li_2CO_3 и NaCl) в последний необходимо ввести раствор хорошо растворимого хлорида натрия для выщелачивания существенно хуже растворимого карбоната лития и отделения последнего от раствора фильтрованием. Раствор хлорида натрия после корректировки концентрации может быть снова использован для выщелачивания карбоната лития.

Предлагается растворить твердый продукт Li_2CO_3 в растворе хлороводородной кислоты, чтобы получить раствор хлорида лития, который затем направить на электродиализ для получения растворов хлороводородной кислоты и гидроксида лития. Раствор HCl повторно может быть использован для растворения Li_2CO_3 , а раствор LiOH – направлен в голову процесса.

Предлагаемая замкнутая технологическая схема, а именно коммуникационная система аппаратурного оснащения должна быть герметична с точки зрения утечек/протечек технологических растворов, некоторые из которых представляют собой агрессивные среды. Катионы никеля осаждаются из исходных растворов максимально полно, после отмычки от маточного электролита в растворе катионы никеля могут содержаться лишь в следовых количествах, близких к значениям ПДК.

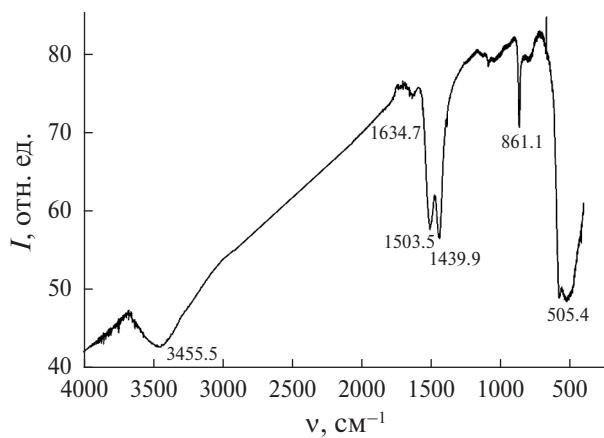


Рис. 2. ИК-спектр образца состава $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$.

Уникальность предлагаемой разработанной принципиальной технологической схемы синтеза катодных материалов на основе никелата

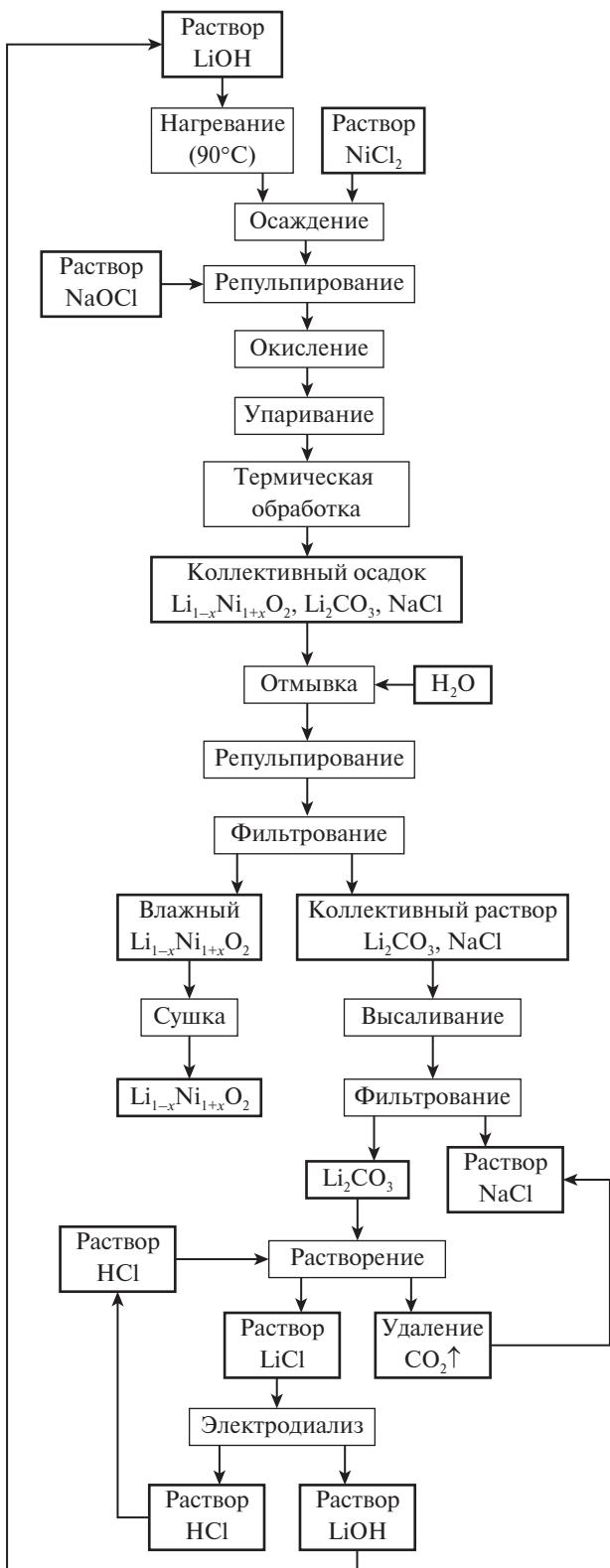


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема получения никелата лития.

лития, близкого к стехиометрическому составу, заключается в переработке образующихся технологических растворов с получением реагентных растворов, применяемых в этой же технологии.

Углекислый газ, образующийся при растворении карбоната лития в хлороводородной кислоте, на одном из этапов принципиальной технологической схемы может улавливаться на фильтрах. Также он может подвергаться нейтрализации водой с образованием угольной кислоты, которая впоследствии может быть использована в других технологических процессах, или реагировать с оксидом кальция с образованием карбоната кальция, который также может находить применение в различных технологических процессах и т.д.

Таким образом, экспериментально найденные условия (время, температура) позволяют получать катодные материалы на основе никелата лития, близкого к стехиометрическому составу, высокой частоты. Получаемые по данной технологии продукты соответствуют предъявляемым к ним требованиям. Кроме того, повторное использование реагентов и снижение техногенной нагрузки на окружающую среду делают предлагаемую технологию более предпочтительной с точки зрения экологической безопасности. Предлагаемый подход к синтезу, в отличие от существующих твердофазных подходов, существенно снижает энергетические затраты на производство целевых продуктов и, как следствие, техногенную нагрузку на окружающую среду.

Таблица 2. Уточненные значения параметров элементарной ячейки Li_{0.98}Ni_{1.02}O₂ и Li_{0.79}Ni_{1.21}O₂

| Параметр | Li _{0.98} Ni _{1.02} O ₂ | Li _{0.79} Ni _{1.21} O ₂ |
|----------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| <i>a</i> , <i>b</i> , Å | 2.88868(8) | 2.90003(8) |
| <i>c</i> , Å | 14.2167(6) | 14.2590(7) |
| α , β , град | 90.000 | 90.000 |
| γ , град | 120.000 | 120.000 |
| <i>V</i> , Å ³ | 102.737 | 103.854 |
| <i>R</i> _{wp} , % | 12.57 | 12.66 |
| <i>R</i> _p , % | 9.34 | 9.44 |
| Пр. гр. | <i>R</i> ₃ <i>m</i> | <i>R</i> ₃ <i>m</i> |

Таблица 3. Физические параметры синтезированных соединений на основе никелатов лития

| Состав образца | Температура обработки | Физические параметры | |
|------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------|---------------|
| | | <i>S</i> _{уд} , м ² /г | <i>D</i> , нм |
| Li _{0.79} Ni _{1.21} O ₂ | 700 | 17.44 | 420 |
| Li _{0.98} Ni _{1.02} O ₂ | 700 | 22.85 | 190 |

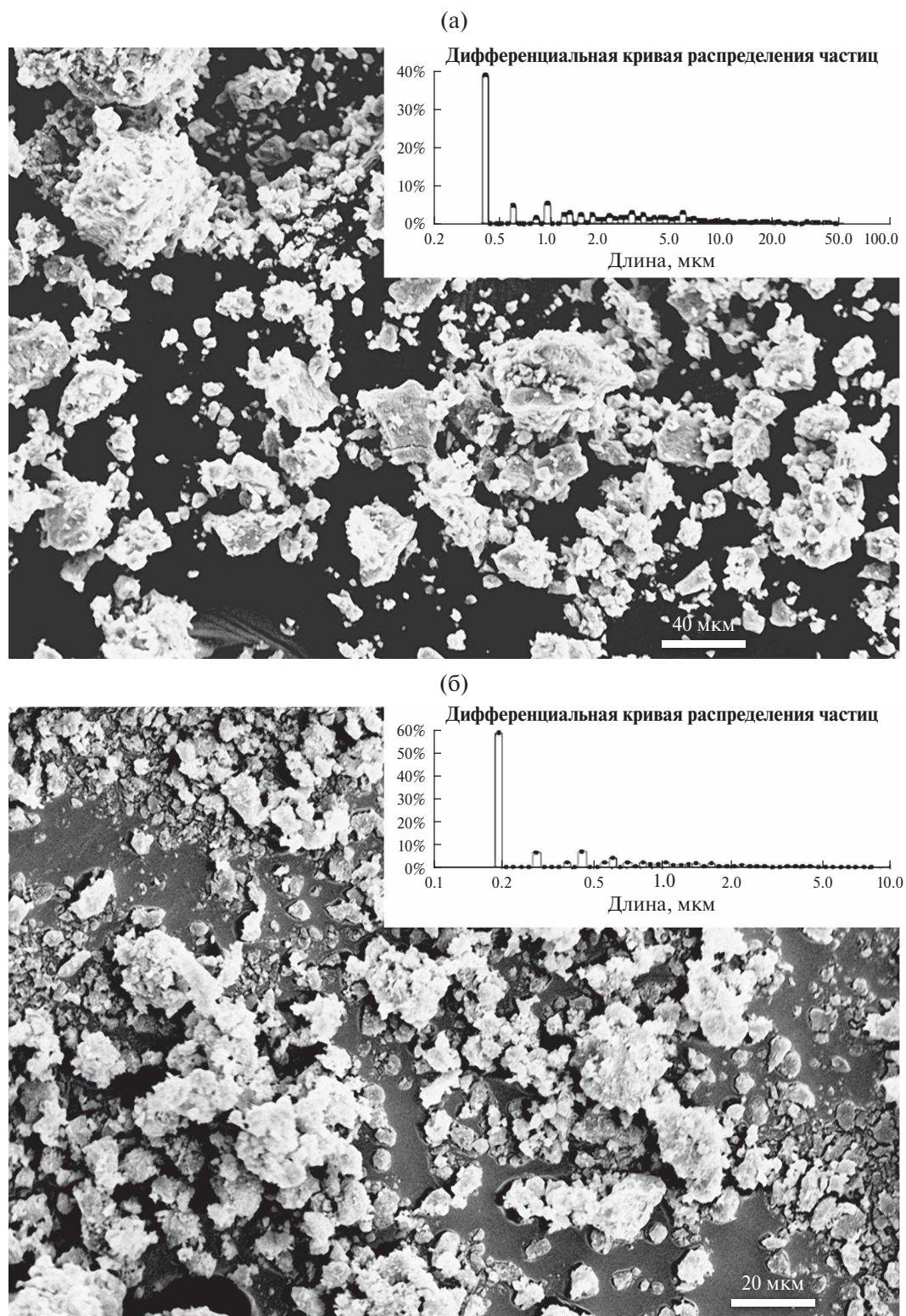


Рис. 4. РЭМ-изображения образцов, $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$ (а) и $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ (б).

С целью установления закономерностей влияния состава (различное содержание катионов лития в $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$) и условий синтеза на свойства синтезируемых никелатов лития для иссле-

дований были выбраны два образца: $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$. Выбор данных образцов обусловлен тем, что они могут использоваться в качестве катодного материала в литий-ионном аккумуля-

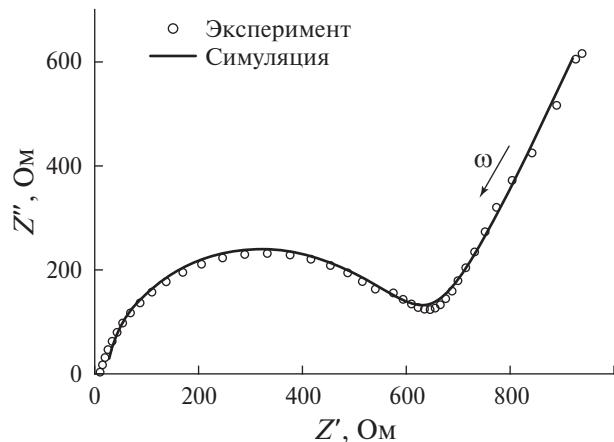


Рис. 5. Диаграмма комплексного импеданса $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$.

торе, при этом одно соединение по своему составу близко к стехиометрическому, а другое соединение имеет относительно высокое содержание лития при минимальном времени синтеза.

Структурные характеристики фаз уточняли методом полнопрофильного анализа рентгено-дифракционных картин WPPF (Whole Powder Pattern Fitting). Критериями R -фактора служили значения профильных R -факторов R_p и R_{wp} , рассчитанные по стандартным формулам. В табл. 2 представлены результаты рентгеноструктурного анализа образцов $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$. Уточнение WPPF показало, что структура образцов соответствует ромбоэдрической фазе с симметрией SPGR $R\bar{3}m$ (166).

Провели исследования морфологии синтезированных образцов с помощью РЕМ-микроскопии (рис. 4). Полученные изображения анализировали с помощью программного обеспечения ScanMaster, позволяющего определять гранулометрический состав. Как видно из результатов анализа (вставки гистограмм на рис. 4), размер частиц синтезированных соединений $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ неоднороден, но при этом преобладают частицы преимущественно одного размера (табл. 2) для каждого из составов. Морфология частиц различная. Можно предположить, что преобладание одного размера частиц хорошо развитой удельной поверхности может оказать положительное влияние на электрохимические свойства катодных материалов на основе никелатов лития для литий-ионных аккумуляторов.

В табл. 3 представлены значения площади удельной поверхности для указанных составов образцов, определенной методом БЭТ по изотермам сорбции/десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности TriStar II 3020. Термическая обработка $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ при 700°C в

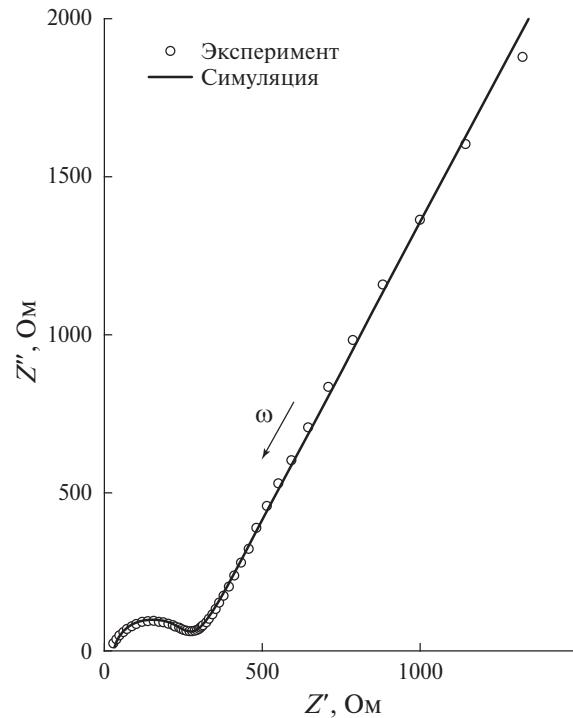


Рис. 6. Диаграмма комплексного импеданса $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$.

течение 1 ч обеспечивает формирование наноразмерных соединений с развитой удельной поверхностью. При этом выдержка $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$ в течение 30 мин не позволяет сформировать более мелкие наноразмерные частицы (табл. 3, рис. 4). Таким образом, площадь удельной поверхности $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$ меньше, чем $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$.

Образец с повышенным содержанием лития имеет более развитую поверхность и меньший размер частиц по сравнению с образцом, содержащим меньшее количество катионов Li^+ (табл. 3, рис. 4).

На рис. 5 и 6 изображены годографы импеданса для $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ соответственно. Видно, что комплексные $Z''Z'$ -диаграммы импеданса качественно подобны. На них обнаруживается высокочастотный релаксационный процесс дебаевского типа в виде дуги полуокружности и низкочастотный в виде наклонной прямой.

В высокочастотной области спектра годографы импеданса имеют вид искаженной полуокружности с центром, расположенным ниже оси абсцисс (рис. 5, 6), что обусловлено параллельным RC-соединением. Искаженная полуокружность может быть смоделирована различными схемами замещения [33–35]. Выбрана схема, показанная на рис. 7, так как она наиболее точно отражает физическую природу процессов и удовлетворительно моделирует эксперимен-

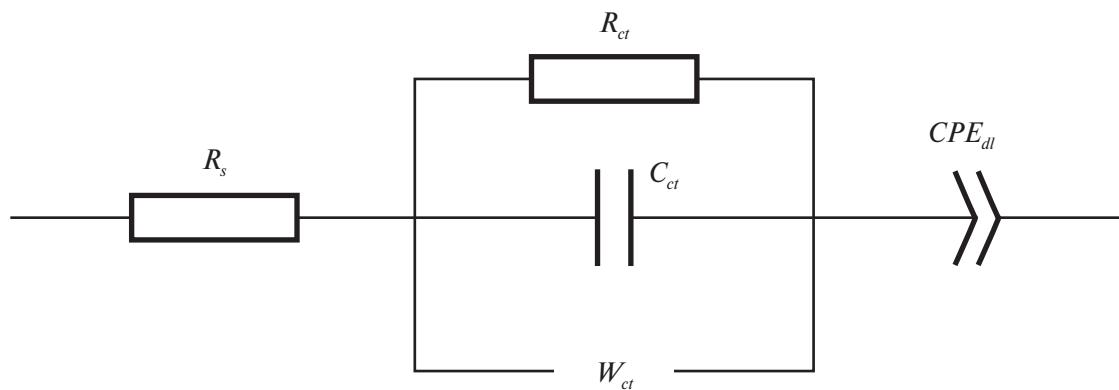


Рис. 7. Эквивалентная схема замещения.

Таблица 4. Параметры эквивалентной схемы замещения, полученные моделированием спектров импеданса $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$

| Состав | R_s , Ом | R_{ct} , Ом | C_{ct} , Ф | W_{ct} , Ом/с ^{1/2} | C_{dl} , Ф | n_{dl} | σ_s , См/м | σ_{ct} , См/м |
|----------------------------------------------|------------|---------------|-------------------------|--------------------------------|------------------------|----------|-------------------|----------------------|
| $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ | 31.02 | 257.43 | 4.617×10^{-10} | 0.995×10^6 | 3.429×10^{-6} | 0.6908 | 0.406 | 0.049 |
| $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$ | 22.896 | 644.8 | 5.032×10^{-10} | 1.355×10^6 | 2.513×10^{-6} | 0.7339 | 0.55 | 0.0197 |

тальные годографы. Данную схему замещения применяли для описания спектра импеданса литиевого электрода в исследованиях [36, 37]. Выбор схемы с импедансом Варбурга является обоснованным для рассматриваемых спектров, поскольку начальная часть высокочастотной области в небольшом интервале линейна, что характерно для диффузионных процессов. Низкочастотная область спектра годографа импеданса в виде наклонной прямой моделируется элементом постоянной фазы (CPE) и связана с возникновением двойного электрического слоя на границе образец—электрод.

По-видимому, высокочастотная дуга отражает процессы, протекающие в объеме исследуемых образцов, тогда как низкочастотная связана с процессами в приэлектродной области. Кроме того, из рис. 5, 6 видно, что полуокружности не начинаются от нуля, что указывает на наличие частотно-независимой проводимости (вероятно, обеспечиваемой свободными электронами). За моделирование этой проводимости отвечает сопротивление R_s (рис. 7).

Результаты обработки диаграмм импеданса с помощью программного обеспечения EIS Spectrum Analyser приведены на рис. 5, 6 (в виде линий) и в табл. 4. Видно, что расчетные кривые хорошо коррелируют с экспериментальными данными.

При сравнении значений, приведенных в табл. 4, видно, что собственная удельная ионная проводимость (σ_{ct}) $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$ (700°C, 60 мин)

выше в 2.5 раза по сравнению с $\text{Li}_{0.79}\text{Ni}_{1.21}\text{O}_2$ (700°C, 45 мин). Вероятно, это связано с большим числом носителей заряда ($\text{Li}_{0.98}$ по сравнению с $\text{Li}_{0.79}$, согласуется с работой [38]) и более развитой площадью удельной поверхности. Можно предположить с высокой долей вероятности, что образцы, синтезированные при более низкой температуре и содержащие меньше катионов лития как носителей заряда, будут обладать худшими электрохимическими характеристиками, в отличие от образцов, близких к стехиометрическому составу.

Дальнейшие исследования, необходимые для оптимизации синтеза LiNiO_2 и улучшения его свойств, будут связаны с изучением основных параметров оценки устойчивости (деструкции) и долговечности LiNiO_2 в реальных условиях эксплуатации аккумуляторов, в качестве которых выступают процессы циклов перезарядки в режиме разряд—заряд при различных силах тока, при котором будет определен срок службы (устойчивость и долговечность) данных электродных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые предложен новый способ получения катодных материалов никелата лития, особенность которого заключается в использовании двух технологических подходов: золь-гель и твердофазного синтеза. Разработанная технологическая схема позволяет отказаться от использования дорогих прекурсоров и использовать менее энергетически затратные условия синтеза. Благодаря такому подходу удалось получить

наноразмерные порошки $\text{Li}_{0.98}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, близкие к стехиометрическому составу.

Установлено влияние соотношения катионов лития и никеля при синтезе на состав конечного продукта. При соотношении $\text{Li}^+ : \text{Ni}^{2+}$ менее 10 : 1 формируется фаза, обедненная литием. Увеличение соотношения катионов щелочного металла по отношению к переходному металлу способствует росту содержания лития в образце в результате смещения равновесия в сторону образования конечного продукта.

Показано влияние времени термической обработки на состав никелата лития. Установлено, что оптимальное время синтеза составляет 1 ч, поскольку меньшее время термообработки приводит к формированию конечного продукта, обедненного по содержанию катионов Li^+ . Дальнейшее повышение времени температурной выдержки способствует интенсификации процесса агломерации частиц и снижает удельную поверхность частиц конечного продукта.

Установлено влияние температурного фактора второго этапа синтеза на состав целевых продуктов. Несмотря на 10-кратный избыток лития по отношению к никелю при температурах ниже 700°C формируется состав, обедненный по содержанию катионов Li^+ . Таким образом, 700°C является оптимальной температурой синтеза, которая обеспечивает формирование продукта, близкого к стехиометрии. Нестехиометрия возникает вследствие нестабильности никеля в степени окисленности Ni^{3+} при высокой температуре. Установлено, что термическая обработка при 700°C в течение 1 ч обеспечивает формирование наноразмерных соединений с развитой удельной поверхностью, при этом уменьшение времени выдержки не способствует формированию более мелких наноразмерных частиц.

Методом импедансной спектроскопии исследованы электрохимические свойства некоторых составов, близких к стехиометрическим. Определены электрохимические характеристики катодных материалов. Выявлено, что образец с составом, близким к стехиометрическому (LiNiO_2), демонстрирует большую собственную удельную ионную проводимость σ_{ct} . Вероятно, это связано с большим количеством носителей заряда и более развитой удельной поверхностью. Экспериментально полученные электрохимические характеристики данного образца сопоставимы с электрохимическими свойствами никелатов лития стехиометрического состава, полученных другими методами.

Кроме того, при получении конечного продукта предлагается перерабатывать и регенерировать отработанные растворы и соли с целью их

возвращения на определенные стадии технологической схемы. Минимизация отходов, повторное использование реагентов, снижение техногенной нагрузки на окружающую среду делают предлагаемую технологию более предпочтительной с экологической точки зрения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Синтез материалов выполнен в рамках государственного задания Сахалинского государственного университета № FEFF-2024-0001. Электрохимические исследования выполнены в рамках государственного задания НИР FMEZ 2022-0015.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Collins D.H. // J. Power Sources. 1994. V. 52. № 2. P. 313. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)87026-8](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)87026-8)
2. Ohzuku T., Ueda A., Nagayama M. // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. № 7. P. 1862. <https://doi.org/10.1149/1.2220730>
3. Kalaiselvi N., Periasamy P., Thirunakaran R. et al. // Ionics (Kiel). 2001. V. 7. № 4–6. P. 451. <https://doi.org/10.1007/BF02373583>
4. Minakshi M., Sharma N., Ralph D. et al. // Electrochem. Solid-State Lett. 2011. V. 14. № 6. P. A86. <https://doi.org/10.1149/1.3561764>
5. Divakaran A.M., Minakshi M., Bahri P.A. et al. // Prog. Solid State Chem. 2021. V. 62. P. 100298. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2020.100298>
6. Wang R.-C., Lin Y.-C., Wu S.-H. // Hydrometallurgy. 2009. V. 99. № 3–4. P. 194. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.08.005>
7. Monajemi M., Mollaamin F., Thu P.T. et al. // Russ. J. Electrochem. 2020. V. 56. № 8. P. 669. <https://doi.org/10.1134/S1023193520030076>
8. Sivajee Ganesh K., Purusottam Reddy B., Jeevan Kumar P. et al. // J. Electroanal. Chem. 2018. V. 828. P. 71. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.09.032>
9. Kalyani P. // J. Power Sources. 2002. V. 111. № 2. P. 232. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00307-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00307-5)
10. Ramesh Babu B., Periasamy P., Thirunakaran R. et al. // Int. J. Inorg. Mater. 2001. V. 3. № 4–5. P. 401. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00023-X](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00023-X)
11. Thirunakaran R., Kalaiselvi N., Periasamy P. et al. // Ionics (Kiel). 2001. V. 7. № 3. P. 187. <https://doi.org/10.1007/BF02419227>
12. Bianchini M., Roca-Ayats M., Hartmann P. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. № 31. P. 10434. <https://doi.org/10.1002/anie.201812472>
13. Hata M., Tanaka T., Kato D. et al. // Electrochim. 2021. V. 89. № 3. P. 223. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.20-65151>
14. Tolganbek N., Yerkinbekova Y., Kalybekkyzy S. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 882. P. 160774. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160774>

15. Shembel' E.M., Apostolova R.D., Aurbach D. et al. // Russ. J. App. Chem. 2014. V. 87. № 9. P. 1260. <https://doi.org/10.1134/S1070427214090122>
16. Wang L., Chen B., Ma J. et al. // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 17. P. 6505. <https://doi.org/10.1039/C8CS00322J>
17. Divakaran A.M., Minakshi M., Bahri P.A. et al. // Prog. Solid State Chem. 2021. V. 62. P. 100298. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2020.100298>
18. Kalyani P., Kalaiselvi N. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2005. V. 6. № 6. P. 689. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2005.06.001>
19. Kalyani P., Kalaiselvi N., Renganathan N.G. // J. Power Sources. 2003. V. 123. № 1. P. 53. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00458-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00458-0)
20. Kalyani P., Kalaiselvi N., Renganathan N.G. et al. // Mater. Res. Bull. 2004. V. 39. № 1. P. 41. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.09.021>
21. Mesnier A., Manthiram A. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 47. P. 52826. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c16648>
22. Välikangas J., Laine P., Hietaniemi M. et al. // Appl. Sci. 2020. V. 10. № 24. P. 8988. <https://doi.org/10.3390/app10248988>
23. Bianchini M., Fauth F., Hartmann P. et al. // J. Mater. Chem. A. Mater. 2020. V. 8. № 4. P. 1808. <https://doi.org/10.1039/C9TA12073D>
24. Pesterfield L. // J. Chem. Educ. 2009. V. 86. № 10. P. 1182. <https://doi.org/10.1021/ed086p1182>
25. Tretyakov Yu.D., Martynenko L.I., Grigoriev A.N., Tsivadze A.Yu. // Inorg. Chem. 2001. V. 1. P. 378.
26. Makhonina E.V., Pervov V.S., Dubasova V.S. // Russ. Chem. Rev. 2004. V. 73. № 10. P. 991. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n10ABEH000896>
27. Рабинович В.А., Хавик Э.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. 334 с.
28. Riewald F., Kurzhals P., Bianchini M. et al. // J. Electrochem. Soc. 2022. V. 169. № 2. P. 020529. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac4bf3>
29. Taha T.A., El-Molla M.M. // J. Mater. Res. Technol. 2020. V. 9. № 4. P. 7955. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.04.098>
30. Yan F.Y., Zhang H., Lai Q. // J. Sichuan University. 2002. V. 39. P. 918.
31. Ohzuku T., Ueda A., Nagayama M. et al. // Electrochim. Acta. 1993. V. 38. № 9. P. 1159. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)80046-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)80046-3)
32. Taha T.A., Elrabaie S., Attia M.T. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2018. V. 29. № 21. P. 18493. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9965-4>
33. Levi M.D., Aurbach D. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 31. P. 11693. <https://doi.org/10.1021/jp0486402>
34. Umeda M., Dokko K., Fujita Y. et al. // Electrochim. Acta. 2001. V. 47. № 6. P. 885. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00799-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00799-X)
35. Wang C., Appleby A.J., Little F.E. // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. № 12. P. 1793. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00782-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00782-9)
36. Ivanishchev A.V., Gridina N.A., Rybakov K.S. et al. // J. Electroanal. Chem. 2020. V. 860. P. 113894. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.113894>
37. Чуриков А.В., Иванищев А.В., Зансис К.В. и др. // Электрохим. энергетика. 2007. Т. 7. № 4. С. 169.
38. Amin R., Ravnsbæk D.B., Chiang Y.-M. // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162. № 7. P. A1163. <https://doi.org/10.1149/2.0171507jes>

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF LiNiO₂ CLOSE TO STOICHIOMETRIC COMPOSITION OBTAINED BY COMBINED SYNTHESIS METHOD

R. I. Korneykov^{a, b}, V. V. Efremov^{a, c, *}, S. V. Aksanova^b, K. A. Kesarev^b, O. I. Akhmetov^a, O. B. Shcherbina^b, I. R. Elyzarova^c, I. G. Tananaev^b, O. O. Shichalin^a

^aSakhalin State University, Yuzhno-Sakhalinsk, 693000 Russia

^bInstitute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, Apatity, 184209 Russia

^cInstitute of Industrial Problems of the North Ecology, Apatity, 184209 Russia

*e-mail: v.efremov@ksc.ru

This study presents the synthesis and characterisation of lithium nickelate LiNiO₂ with near-stoichiometric composition prepared by a combined method. LiNiO₂ exhibits high electrochemical properties including a theoretical capacity of 250–270 mA/g, making it a promising cathode material for lithium-ion batteries as an alternative to LiCoO₂. However, the commercial use of LiNiO₂ is limited by the difficulty in achieving stoichiometric composition and the high cost of conventional synthesis methods. Using X-ray phase analysis and spectrometry, we identified the phases formed and determined their chemical composition. Electron microscopy and Brunauer-Emmett-Teller (BET) techniques were used to investigate the structure and morphology. The developed process scheme led to the preparation of lithium nickelate with the composition Li_(0.98)Ni_(1.02)O₂, providing the formation of nanoscale samples with high specific surface area and improved electrochemical performance. These results emphasise the potential of LiNiO₂ as a competitive cathode material for lithium-ion batteries.

Keywords: lithium-ion batteries, cathode, lithium nickelate, sol-gel, solid-phase synthesis