

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського

ГАЛАГУЗ ВАДИМ АНАТОЛІЙОВИЧ



УДК: 544.6.076.324.4

**СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТІВ LiFePO_4/C ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ КАТОДНОГО МАТЕРІАЛУ НА ЇХ ОСНОВІ**

02.00.04 – Фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України

Науковий керівник:

доктор хімічних наук, професор
Панов Едуард Васильович,
Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України,
провідний науковий співробітник

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор,
Решетняк Олександр Володимирович,
Львівський національний університет імені Івана Франка,
завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії

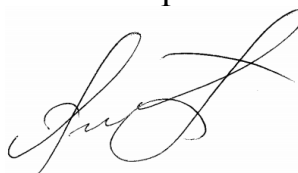
доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Малетін Юрій Андрійович,
Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
завідувач відділу нанорозмірних вуглецевих матеріалів
для акумулювання енергії

Захист відбудеться «14» березня 2019 р. о 10⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.218.01 в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України за адресою: 03142, Київ-142, просп. Палладіна 32/34, конференц-зал.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України за адресою: 03142, Київ-142, просп. Палладіна 32/34.

Автореферат розісланий «21» січня 2019 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Г. Г. Яремчук

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Масове застосування літій-іонних батарей (ЛІБ) в електромобілях та у якості акумулюючих систем для альтернативних джерел енергії стримується рядом недоліків. Однією з головних вад є невисока зарядна ємність катоду та стабільність зворотного циклювання. Так, для найпоширенішого катоду ЛІБ з LiCoO_2 вони становлять близько 140 мАгод/г та 500 циклів. У той час, згідно літературних даних, для зразків катоду на основі LiFePO_4 , можливо досягнути показників ємності ~ 170 мАгод/г та до 10000 циклів. Однак для отримання матеріалу з такими характеристиками необхідно забезпечити високу оборотну дифузію іонів літію в LiFePO_4 та його електронну складову провідності. Вказані недоліки можна мінімізувати при синтезі композитів на основі LiFePO_4 направлено змінюючи його кристалічність, мікроструктуру, морфологію, дисперсність, провідність. Існуючі методи синтезу не дозволяють в повній мірі вирішити вказані вище задачі. Ці методи можна розділити на дві основні групи: рідиннофазні методи синтезу (гідротермальний, золь-гель методи та ін.), для яких характерно отримання аморфного LiFePO_4 з кінцевою стадією синтезу, що полягає у термообробці продукту (від 12 годин і 700 °С) задля його кристалізації та твердофазні методи, що є довготривалими (12-36 годин) та потребують високих температур від 700 °С. Такий довготривалий відпал зразків LiFePO_4 призводить до часткового окиснення Fe(II), утворення домішок, рекристалізації та неконтрольованої зміни морфології. У зв'язку з вказаним вище, розробка рідиннофазного методу синтезу нанорозмірного LiFePO_4 з його одночасною кристалізацією, синтез його композиту з вуглецем LiFePO_4/C , а також встановлення впливу в розробленому методі складу прекурсорів, реакційного середовища, температурного режиму процесу на фазовий склад, дисперсність, мікроструктуру, морфологію синтезованого композиту та його електрохімічні властивості є актуальним і важливим завданням для розуміння умов формування функціональних властивостей матеріалу на основі LiFePO_4 .

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана відповідно до планів наукових досліджень Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України: «Спрямований синтез в іонних розплавах при формуванні електропровідних структур нанокристалічних оксидів, фосфатів, карбідів (Mn, Fe, Sn, W)» номер держреєстрації № 0112U002295 (2012-2014), а також тема в рамках проекту «Розробка нових нанорозмірних матеріалів на основі кремнію і літійзалізофосфату та вивчення фізико-хімічних перетворень при їх зворотному літіюванні в якості електродів літій-іонних акумуляторів нового покоління» державної цільової програми «Нанотехнології та наноматеріали» на 2010-2014 роки, номер держреєстрації № 0110UP04654.

Мета та задачі дослідження. Мета роботи – встановити умови формування нанокристалів LiFePO_4 , їх композиту з провідним вуглецем LiFePO_4/C і визначити вплив різних факторів (природа реакційного середовища, склад прекурсорів і їх співвідношення, температурний режим, взаємодія з надвисокочастотним випромінюванням) на фізико-хімічні властивості і стабільність функціональних характеристик одержаного LiFePO_4/C як катодного матеріалу літій-іонних батарей.

Для досягнення поставленої мети потрібно було вирішити такі **задачі**:

- вивчити взаємодію прекурсорів Li, Fe, P у рідиннофазному середовищі синтезу – розплавах солей хлоридів, нітратів, ацетатів; дослідити залежність фізико-хімічних та електрохімічних властивостей синтезованого LiFePO_4/C від умов взаємодії;
- дослідити взаємодію прекурсорів Li, Fe, P, C в рідиннофазному середовищі іонної рідини холін хлорид-діетиленгліколь (ChCl-DEG). Встановити вплив реакційного середовища, надвисокочастотного випромінювання, типу прекурсорів, температури та тривалості взаємодії на фазовий склад, дисперсність осадів LiFePO_4 їх морфологію і наявність домішок;
- розробити методику одержання нанокомпозиту з провідним вуглецевим покриттям – LiFePO_4/C . Визначити природу вуглецю в отриманих зразках LiFePO_4/C ;
- дослідити електрохімічні властивості катодів на основі синтезованих зразків нанокомпозитів LiFePO_4/C .

Об'єкт дослідження. Нанокристалічний LiFePO_4 та його вуглецевий композит.

Предмет дослідження. Отримання нанокристалів LiFePO_4 та композитів LiFePO_4/C , їх фізико-хімічні та електрохімічні властивості.

Методи дослідження. Рентгенофазовий аналіз (XRD) – для встановлення фазового складу отриманих зразків та середнього розміру кристалів. Електронна мікроскопія (ТЕМ, SEM) – для визначення розміру та морфології отриманих порошків. Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDX) та рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS) – для встановлення елементного складу зразка. Раманівська спектроскопія – для дослідження природи карбонового покриття. Електрохімічні методи дослідження: циклічна вольтамперометрія (CV), метод електрохімічного імпедансу (EIS) та гальваностатичне тестування для оцінки процесів включення/екстракції іонів літію, ємності катодного матеріалу та його здатності до зворотного літіювання.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше показано ефективність іонних рідин при формуванні фізико-хімічних властивостей LiFePO_4 , як катодного матеріалу літій-іонних батарей. Вперше в 7 іонних рідинах (LiNO_3 , $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3$, $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-LiNO}_3$, NaCl-KCl , $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KNO}_3$, $\text{CH}_3\text{COOK-Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ і ChCl-DEG) та з 4 прекурсорами Ферум(II) – $\text{NH}_4\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2\text{Fe}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ отримано нанорозмірні та одночасно кристалічні зразки LiFePO_4 і таким чином виключено традиційну для широко застосовуваних методів стадію довготривалої високотемпературної кристалізації початково аморфного LiFePO_4 і характерні для неї недоліки – рекристалізація і окиснення порошків LiFePO_4 .

Вперше, з використанням іонної рідини (ChCl-DEG), при невисоких температурах (245 °C) з високим виходом (до 99%) отриманий нанокристалічний (30-60 нм) LiFePO_4 . Показано, що змінюючи склад прекурсорів та їх співвідношення в реакційному середовищі можна регулювати дисперсність, фазовий склад, структуру, морфологію LiFePO_4 .

Показано інтенсифікацію процесу отримання LiFePO_4 та зміну морфології і дисперсності LiFePO_4 при взаємодії надвисокочастотного (НВЧ) випромінювання з реакційним середовищем та прекурсорами ($\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CH_3COOLi та carbon black).

Розроблено методику отримання нанокompозиту (нанокристали LiFePO_4 з провідним вуглецевим покриттям) і запропоновано методи його діагностики: оперативний контроль (рентгенівська фотоелектронна і раманівська -спектроскопії) вмісту Ферум(II) в поверхневому шарі LiFePO_4 , провідного sp^2 Карбону в покритті та оцінка його товщини. За допомогою методів спектроскопії, виявлено, що запропонований режим формування нанокompозиту LiFePO_4/C ($700\text{ }^\circ\text{C}$, 1 год) не призводить до окиснення LiFePO_4 про що свідчить незмінний вміст Ферум(II) на поверхні відпаленого і невідпаленого зразків. Для катодів на основі LiFePO_4/C , одержаного в ChCl-DEG , отримані високі робочі характеристики: зворотність процесу літіювання і його висока швидкість.

Практичне значення одержаних результатів. Визначено умови отримання нанокристалів LiFePO_4 у середовищі іонних рідин, у тому числі з інтенсифікацією процесу за допомогою НВЧ-випромінювання. Запропоновано методику отримання нанокompозиту LiFePO_4/C з покриттям із провідного вуглецю. Встановлено умови синтезу нанокристалів LiFePO_4 в іонних рідинах і композиту LiFePO_4/C та фізико-хімічні, функціональні властивості синтезованого матеріалу необхідні для створення технології одержання катодів нового покоління на основі LiFePO_4 для ЛІБ.

Особистий внесок здобувача. Постановка мети та основних завдань роботи, обговорення одержаних результатів та їх інтерпретація виконані автором спільно з науковим керівником роботи д.х.н., професором Пановим Е. В. Експериментальні роботи із синтезу LiFePO_4/C та електрохімічного тестування електродів на основі LiFePO_4/C одержані безпосередньо автором роботи. Дослідження методом XPS проведені спільно з с.н.с., к.ф.-м.н. Кордубан О. М. В обговоренні постановки експериментів брав участь с.н.с., к.х.н. С. М. Мальований.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідались на всеукраїнських конференціях. Серед них – щорічні наукові конференції молодих учених ІЗНХ НАН України (Київ, 2015-2017), VII Український з'їзд з електрохімії (Харків, 2015), Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» (Київ, 2017), VIII Український з'їзд з електрохімії (Львів, 2018).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані в 6 статтях у фахових наукових виданнях. Із них 2 входять до міжнародних наукометричних баз даних. Також надруковано 6 тез доповідей на всеукраїнських конференціях.

Структура роботи. Дисертація складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних літературних джерел, що нараховує 173 найменування. Загальний обсяг дисертації становить 147 сторінки, що містять 54 рисунки та 13 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та задачі дослідження, визначено об'єкт і предмет роботи, показано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** подано ґрунтовний аналіз літературних даних за тематикою дисертаційної роботи. Розглянуто сучасний стан та перспективи розробок основних матеріалів літій-іонних батарей: позитивного та негативного електродів та електроліту для ЛІБ. Більш детально описані найбільш поширені і перспективні катодні матеріали.

Окремий підрозділ присвячений літій ферум(II) фосфату (LiFePO_4). Розглянуто існуючі варіанти синтезу матеріалу. Описано його переваги та недоліки. Сформовано основні підходи в синтезі LiFePO_4 , що допоможуть вирішити вади матеріалу задля покращення робочих характеристик катоду на основі LiFePO_4 . Серед них два головні напрямки досліджень: зменшення розмірів кристалів LiFePO_4 і створення спеціальної морфології частинок LiFePO_4 та їх покриття електропровідною добавкою.

У **другому розділі** перелічено реактиви та матеріали, що використовувались у ході досліджень. Також наведено запропонований спосіб синтезу базового прекурсорю – амоній ферум(II) фосфату ($\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Описано гравіметричну методику визначення вмісту вуглецю в синтезованих порошках. Представлено методики виготовлення електродів та електрохімічної комірки для тестування катоду на основі LiFePO_4/C . Розглянуто експериментальні методи дослідження, що використовувались у ході роботи.

У **третьому розділі** наведено результати дослідження із синтезу LiFePO_4 у середовищі сольових розплавів (хлориди, нітрати, ацетати). Його особливістю є взаємодія прекурсорів Li, Fe, P в рідиннофазному середовищі розплаву, яке слугує не тільки для розчинення реагентів, а й бере участь у хімічних перетвореннях. Синтезовано нанокристали LiFePO_4 при температурах 200-700 °C та вивчено вплив компонентів розплаву, складу реагентів, температури та режиму нагріву реакційної суміші на хід процесу осадження кристалів LiFePO_4 і властивості осадів. Встановлено, що використання розплавів дозволяє оптимізувати низку стадій процесу синтезу: збільшити швидкість масопереносу реагентів у зону реакції та швидкість їх взаємодії. Також вони дозволяють забезпечити рівномірність нагріву реакційного середовища та дають можливість ізолювати осад LiFePO_4 від взаємодії з повітрям.

З метою отримання катодного композиційного матеріалу з оптимальними властивостями, випробувано декілька схем синтезу в рідиннофазному середовищі, де можливе осадження кристалічного нанорозмірного продукту. Для синтезу нанокомпозиту LiFePO_4/C застосовано три прийоми: додавання в катодний матеріал ацетиленової сажі, осадження вуглецевого покриття на зернах LiFePO_4 шляхом карбонізації в розплаві органічних прекурсорів (глюкоза, яблучна кислота) або шляхом їх відпалу з синтезованим порошком в атмосфері аргону.

При синтезі LiFePO_4 в сольових розплавах змінювали склад розплаву, час синтезу, температуру та склад прекурсорів (табл. 1). Для евтектичного розплаву LiCl-KCl у якості прекурсорів Літію слугував літій хлорид, що є складовою частиною евтектичної суміші. Прекурсором Феруму(II) та Фосфору були $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Варіювався час синтезу: 1, 4, 8, 12 годин та температура (400, 500, 600 °C). Виявлено, що при використанні евтектики (LiCl-KCl) основною фазою у продуктах синтезу є Li_3PO_4 .

Таблиця 1 – Склад реакційного середовища, прекурсор та умови синтезу LiFePO_4 .

№	Розплав	Li-прекурсор	Fe, P-прекурсор	Тем-ра, °C	Час синтезу, год
1	LiCl-KCl	LiCl	$\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	400-600	1-12
2	LiNO_3	LiNO_3	$\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	300	1-12
3	$\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3$	LiNO_3	$\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	150-250	1-6
4	$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-LiNO}_3$	LiNO_3	$\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	150-200	1-6
5	NaCl-KCl	LiCl	$\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	700	1-12
			$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
6	$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KNO}_3$	LiNO_3 CH_3COOLi	$\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	200	1-6
7	$\text{CH}_3\text{COOK-Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	CH_3COOLi	$\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	200-250	1-12
			$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		

Синтез у LiNO_3 проводили при температурі 300 °C з використанням $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ протягом 1, 4, 8, 12 годин. Літій нітрат з розплаву слугував у якості джерела Літію. Такий варіант синтезу дозволив отримати LiFePO_4 , проте порошок містив домішки Li_3PO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, Fe_2O_3 , особливо у зразках де синтез проводився протягом 12 годин. Мало місце окиснення Феруму(II) у середовищі нітрату. Порошки, отримані в евтектиках $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3$, $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-LiNO}_3$, навіть при мінімальному часі синтезу містили $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ та Fe_2O_3 , а також Li_3PO_4 через надлишок Li^+ . Тому у якості реакційного середовища обрано евтектичні суміші $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KNO}_3$ та NaCl-KCl , що не містять сполук літію і дозволяють корегувати молярні співвідношення прекурсорів.

За даними XRD, основною фазою у порошках синтезованих в евтектиці NaCl-KCl є LiFePO_4 і домішки NaFePO_4 , $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ та Fe_2O_3 . Такий результат є причиною високої температури синтезу та відносно невеликих розмірів іонів натрію, що можуть займати місце Літію в структурі. Літій ферум(II) фосфат, синтезований у нітратній евтектиці ($\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KNO}_3$), мав незначні домішки Li_3PO_4 та Fe_2O_3 . Для порошків синтезованих у вищезгаданих розплавах знято циклічні вольтамперограми (рис. 1). Для всіх зразків спостерігаються схожі результати: потенціали процесу включення/екстракції Li^+ зміщені відносно теоретичних значень (3,4-3,5 В по Li/Li^+), а величини пікового струму не перевищують 0,5 мА, що пояснюється наявністю домішок у синтезованому матеріалі.

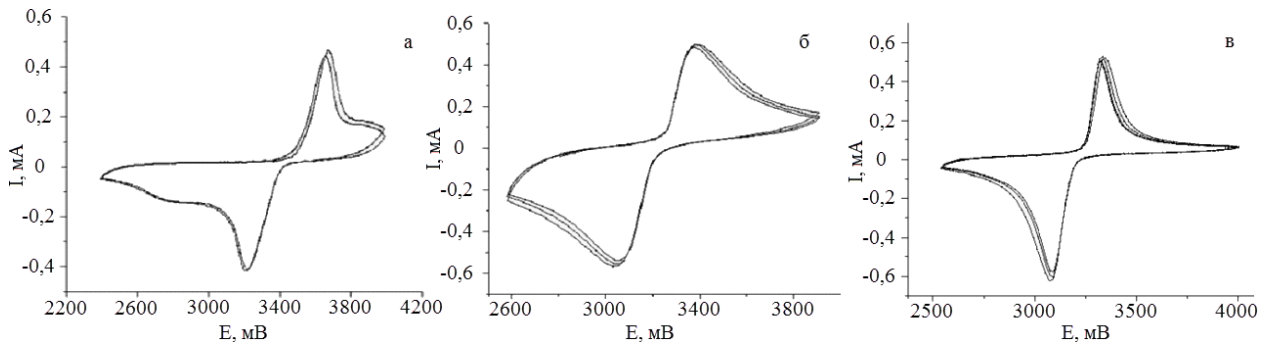


Рисунок 1 – Циклічні вольтамперограми катодів на основі порошків, синтезованих в $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-LiNO}_3$ (а), NaCl-KCl (б), $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KNO}_3$ (в), в 0,6М розчині LiBOB в EC:DMS (1:1) при швидкості розгортки потенціалу 0,1 мВ/с.

Згідно з даними вивчення процесу синтезу LiFePO_4 у нітратних та хлоридних системах, зроблено висновок про те, що для отримання матеріалу без домішок потрібно мінімізувати вплив окисників та забезпечити стехіометричне співвідношення прекурсорів. З огляду на це, обрано низькотемпературну евтектику $\text{CH}_3\text{COOK-Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ і суміш холін хлориду та діетиленгліколю (ChCl-DEG).

Вивчено декілька варіантів синтезу в ацетатній евтектиці. Експеримент проводили при температурах 200-250 °С протягом 1-12 годин. Задля забезпечення відновного середовища разом з прекурсорами додавався діетиленгліколь. На дифрактограмі синтезованого порошку присутні всі рефлекси, що характерні фазі LiFePO_4 і відповідають стандарту (JCPDS No: 00-40-1499), домішки відсутні.

На заряд-розрядних кривих (рис. 2) помітно плато в області потенціалів 3,4-3,5 В (по Li/Li^+), яке відповідає процесу літіювання/делітіювання в структурі LiFePO_4 . Циклічні вольтамперограми (CV) знято в області потенціалів 2,2-4,1 В при 0,1; 0,2; 0,5; 1 мВ/с (геометрична площа катода – 1 cm^2). З CV за допомогою рівняння Рендлса-Шевчика, по експериментально знайденій лінійній залежності I_p від $v^{1/2}$ (I_p – піковий струм, v – швидкість розгортки потенціалу), отримано коефіцієнт дифузії (D_{Li}) іонів літію в LiFePO_4/C , що становить $2,94 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{с}$ для катодного процесу.

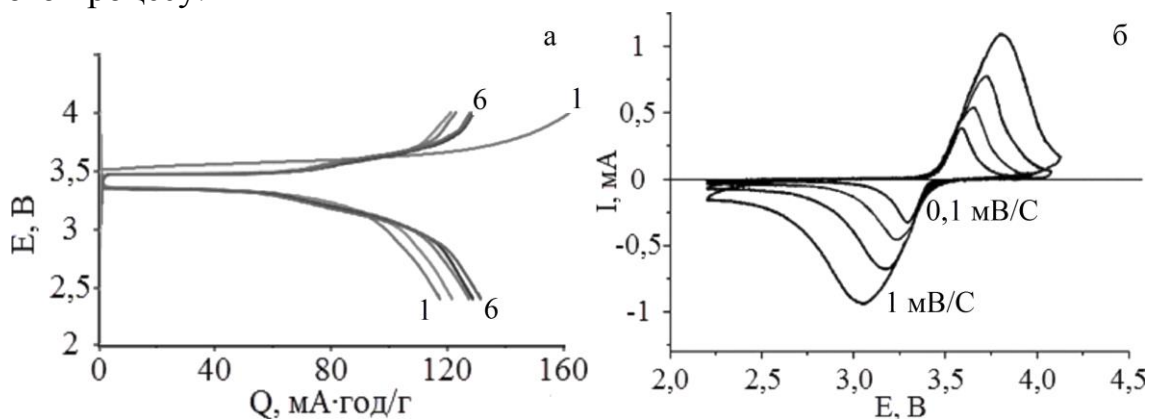


Рисунок 2 – Заряд/розрядні характеристики (6 циклів) при 0,1С (а) та CV (б) електроду на основі LiFePO_4/C (отриманого в ацетатах) в 0,6 М розчині LiBOB в EC:DMS (1:1) при швидкостях розгортки потенціалу 0,1–1 мВ/с.

Встановлено, що для синтезу в сольових розплавах характерною є невисока відтворюваність результатів та наявність домішок, що пов'язані з термічною

нестабільністю солей або побічними реакціями через високі температури синтезу. Також однією з причин наявності домішок є участь реакційного середовища у процесі утворення LiFePO_4 .

У четвертому розділі наведено результати досліджень процесу синтезу нанокристалічного LiFePO_4 з використанням $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ у якості базового прекурсорю. Розглянуто декілька варіантів синтезу: рідиннофазний синтез у суміші ChCl-DEG з термічним нагрівом, нагрівом під дією надвисокочастотного (НВЧ) випромінювання та НВЧ-твердофазний синтез LiFePO_4 .

Досліджено декілька варіантів рідиннофазного синтезу в ChCl-DEG де варіювали час синтезу, температуру та співвідношення прекурсорів (табл. 2).

Таблиця 2 – Умови синтезу LiFePO_4 в середовищі ChCl-DEG .

Розплав	Прекурсор	Співвідношення Fe:Li	Тем-па, °C	Час синтезу, год
ChCl-DEG	CH_3COOLi NH_4FePO_4	1:1	200, 220, 245	1, 3, 6, 8, 12
		1:1,5	220, 245	1, 3, 6, 8
		1:2	220, 245	1, 3, 6, 8

Подібність кристалічної структури $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та LiFePO_4 була використана для проведення синтезу по схемі обмінної реакції:

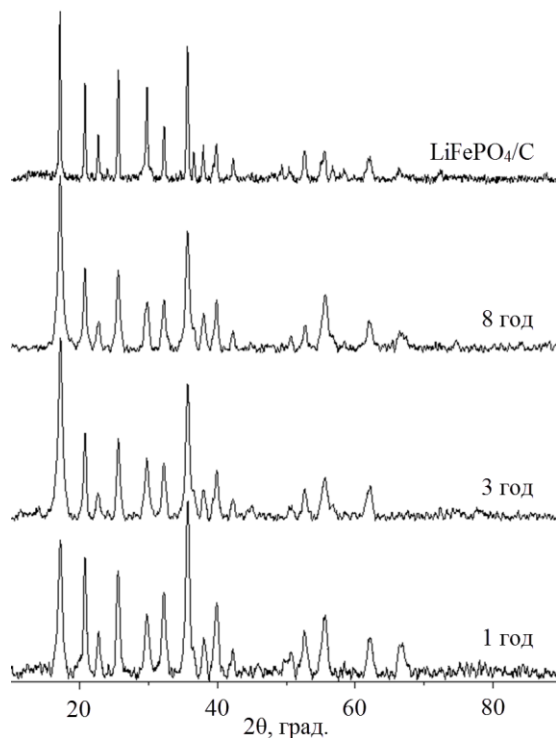


Рисунок 3 – XRD порошку LiFePO_4 синтезованого в ChCl-DEG при 245°C впродовж 1-8 годин і композиту LiFePO_4/C .

обмінної реакції спостерігається зменшення пластин, що складаються з нанокристалів LiFePO_4 розміром ~ 30 нм (рис. 4).

При температурі $200-220^\circ\text{C}$ і часу 1-12 годин отримано осади, що містять аморфну фазу LiFePO_4 . Згідно XRD (рис.3), порошок, синтезований при температурі 245°C , вже після першої години синтезу є нанокристалічним LiFePO_4 . Відсутні домішки (в межах чутливості методу XRD), всі рефлекси узгоджуються зі стандартом JCPDS No: 00-40-1499. Надлишок літію не впливає на склад кінцевого продукту. Згідно з даними EDX аналізу (O – 44.80 ат.%, P – 11.54 ат.%, Fe – 10.77 ат.%) співвідношення Феруму, Фосфору та Оксигену (1:1:4) відповідає сполучі LiFePO_4 .

Синтезовані порошки мають пластинчасту морфологію, що пов'язано з природою прекурсорю $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Останній, був синтезований у вигляді пластин довжиною у декілька мікрон. У процесі

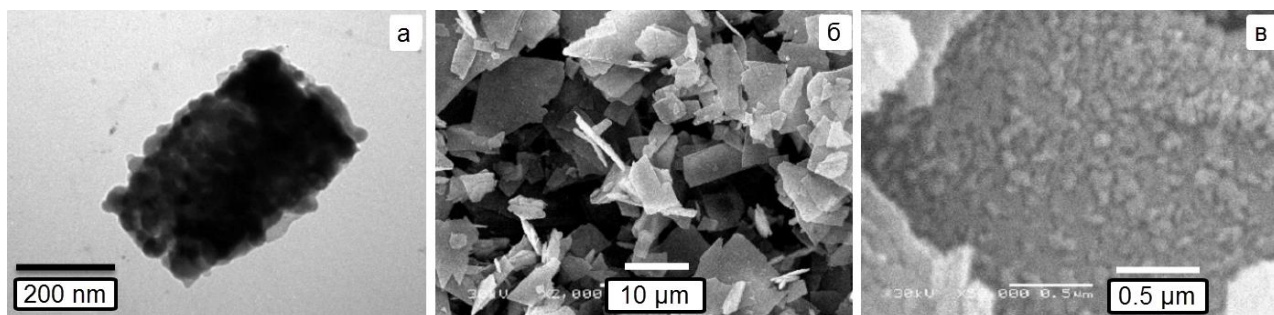


Рисунок 4 – TEM-зображення (а) композиту LiFePO_4/C і SEM-зображення (б, в) порошку LiFePO_4 , синтезованого в ChCl-DEG .

Для отримання композиту LiFePO_4/C порошки змочували спиртовими розчинами яблучної кислоти або глюкози та відпалювали при $700\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфері аргону протягом 1-6 годин. Із застосуванням раманівської спектроскопії вивчено природу карбонового покриття на кристалі LiFePO_4 . Раман-спектри (рис. 5) композитів LiFePO_4/C , отриманих з порошку відпаленого з глюкозою та яблучною кислотою, мають яскраво виражені D ($\sim 1340\text{ cm}^{-1}$) і G ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) піки, а також дві додаткові гаусіани при ~ 1200 і $\sim 1520\text{ cm}^{-1}$, отримані після розкладання основних піків. Відношення пікових інтенсивностей смуг D і G (I_D/I_G) має значення 1,06 для матеріалу відпаленого з глюкозою та 1,01 для LiFePO_4/C відпаленого з яблучною кислотою, що є задовільними показниками і означає наявність переважно sp^2 Карбону для якого характерна хороша електронна провідність. Також встановлено, що час відпалу (1-6 годин) не впливає на показники I_D/I_G .

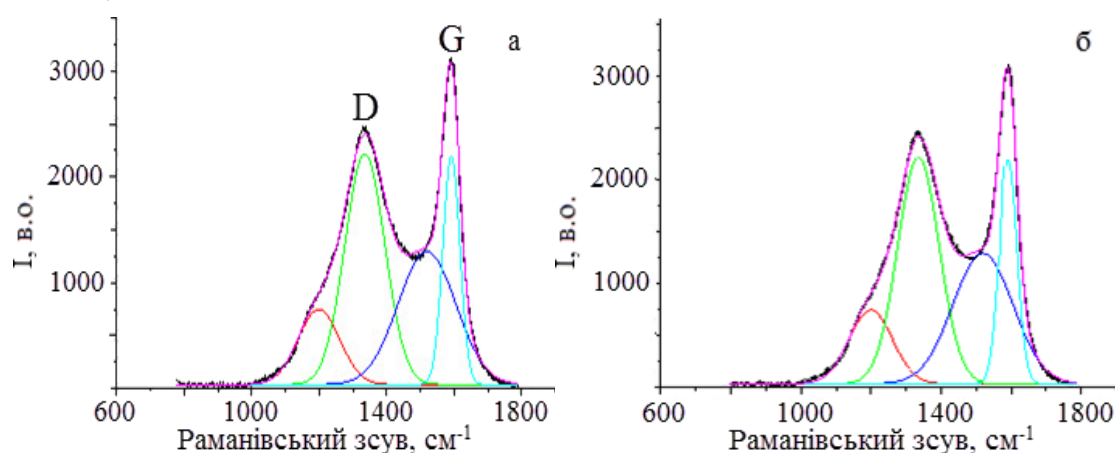


Рисунок 5 – Раманівські спектри LiFePO_4/C , отриманого після карбонізації яблучної кислоти (а) та глюкози (б).

Електрохімічні властивості синтезованого катодного матеріалу оцінювали за даними циклічних вольтамперограм при швидкості розгортки потенціалу 0,1; 0,2; 0,5; 1 мВ/с в області потенціалів 2,4-3,9 В (відносно Li^+/Li - електроду), а також за даними стаціонарних заряд/розрядних характеристик (рис. 6). Коефіцієнт дифузії розрахований за рівнянням Рендсла-Шевчика становить $1,5 \cdot 10^{-10}\text{ cm}^2/\text{s}$ для катодного процесу. Розрядна ємність при струмі 0,1С досягає 135 мАгод/г з 99% збережуваністю впродовж 10 циклів. При циклюванні композиту LiFePO_4/C протягом 25 циклів і зі збільшенням розрядного струму з 0,1С до 2С ємність зразків падає з 135 до 62 мАгод/г. Середня кулонівська ефективність для струму 0,1С становить $\sim 98\%$.

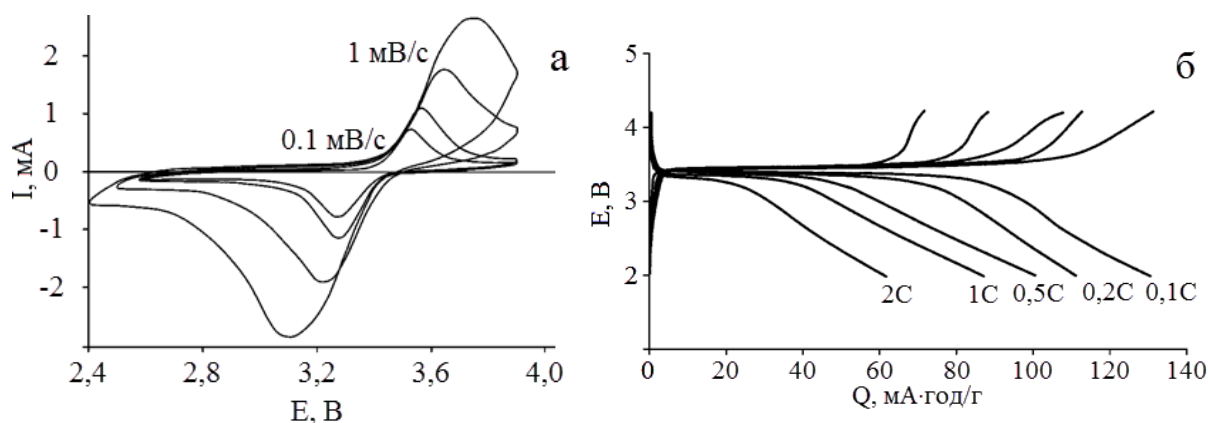


Рисунок 6 – Циклічна вольтамперограма (а) та заряд/розрядні характеристики (б) електроду на основі LiFePO_4/C в 1М розчині LiPF_6 в $\text{EC}:\text{DMC}$ (1:1) при швидкостях розгортки потенціалу 0,1; 0,2; 0,5; 1 мВ/с, по (Li^+/Li).

Вивчено процес одержання LiFePO_4 в НВЧ-полі з реалізацією нагріву реакційного середовища за рахунок взаємодії іонної рідини ChCl-DEG і прекурсорів з НВЧ-випромінюванням. Швидкий, рівномірний розігрів рідини можливий за рахунок іонної провідності ChCl-DEG . Крім того, разом з прекурсорами введено добавку carbon black, що під дією НВЧ-випромінювання приводить до утворення індукованих струмів і збільшує інтенсивність нагріву.

Рідиннофазний синтез з використанням мікрохвильового нагріву проводили в різних режимах НВЧ-опромінення (частота 2,45 ГГц, потужність 460-1150 Вт) з оптимальними прекурсорами Li , Fe , P (табл. 3).

Таблиця 3 – Умови синтезу LiFePO_4 з використанням НВЧ-нагріву.

Розплав	Прекурсор	Потужність, Вт	Час синтезу, хв.
ChCl-DEG	CH_3COOLi NH_4FePO_4	460	40-60
		460-690	40-60
		690	40-60
		920	17-20
		1150	8-10

При мікрохвильовому нагріві з потужністю випромінювання 460 Вт, 460-690 Вт та 690 Вт навіть при синтезі протягом 60 хв у реакцію вступає лише частина вихідних реагентів. Тобто таких потужностей недостатньо для повної взаємодії вихідних речовин. Про це також свідчить наявність на дифрактограмі (рис. 7) яскраво вираженого піку прекурсорів $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (при $2\theta \sim 10^\circ$). Синтез із потужністю мікрохвильового нагріву 920 Вт проводили ~ 20 хв., з 1150 Вт ~ 10 хв. Такі умови забезпечили достатню температуру ($\sim 245^\circ\text{C}$) і як результат – повну взаємодію вихідних реагентів з утворення LiFePO_4 . Але наявність лише головних характерних піків літій ферум(II) фосфату свідчить, що у продукті присутній аморфний LiFePO_4 . З цього порошку тільки після термообробки протягом 12 годин при 700°C отримано повністю кристалічний LiFePO_4 (рис. 7, е), що відповідає стандарту JCPDS No: 00-40-1499. Проте в ньому, після довготривалого відпалу, присутні незначні домішки (на рис. 7, е позначені крапками), що відповідають Li_3PO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, Fe_2O_3 .

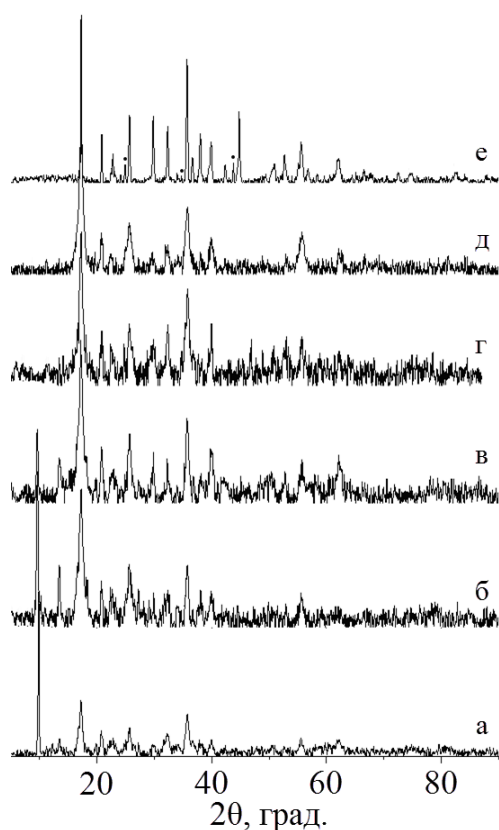


Рисунок 7 – XRD порошку LiFePO_4 синтезованого при різних потужностях НВЧ-нагріву: 460 Вт – а, 460-690 Вт – б, 690 Вт – в, 920 Вт – г, 1150 Вт – д та відпаленого композиту LiFePO_4/C – е.

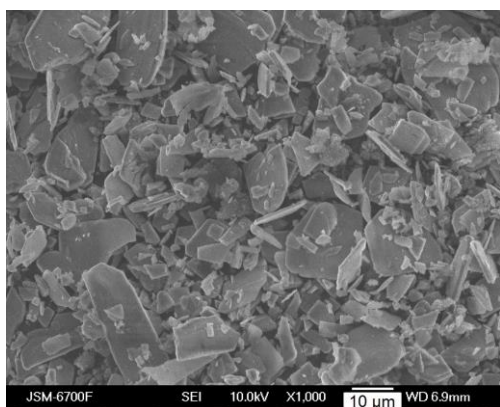


Рисунок 8 – SEM-зображення LiFePO_4/C , синтезованого в ChCl-DEG з НВЧ-нагрівом.

З SEM-зображення (рис. 8) видно, що синтезований порошок має пластинчасту морфологію – таку ж як і для порошку синтезованого при термічному нагріві (рис. 4). Але у випадку з використанням мікрохвильового опромінення пластини мають менший розмір. Це свідчить, що механізм реакції синтезу LiFePO_4 не змінюється при НВЧ-синтезі, але швидкість реакції суттєво зростає.

Раманівські спектри (рис. 9), отримані для композиту LiFePO_4/C , мають яскраво виражені D і G смуги. Розкладання спектру з урахуванням двох додаткових піків при ~ 1200 і ~ 1520 cm^{-1} , свідчить про утворення на поверхні LiFePO_4/C провідного вуглецевого покриття: $I_D/I_G = 1,04$, що вказує на графітоподібну структуру Карбону у покритті з переважаючим вмістом sp^2 вуглецю. Ці результати співвідносяться з літературними даними, для яких відношення I_D/I_G становить $\sim 0,6-3$ для провідного покриття.

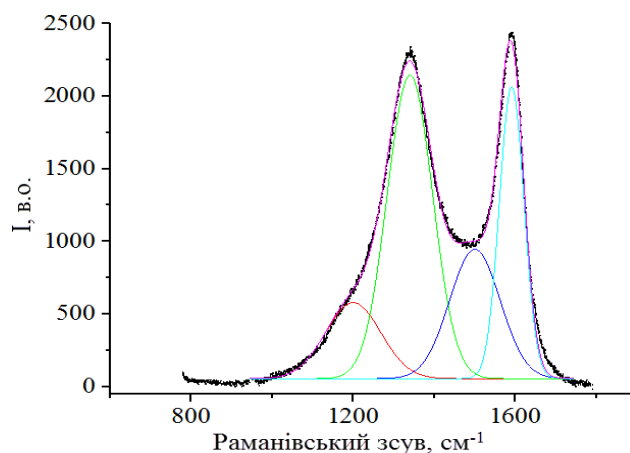


Рисунок 9 – Раманівські спектри LiFePO_4/C синтезованого в ChCl-DEG з НВЧ-нагрівом.

Електрохімічні тестування катоду із продукту рідиннофазного НВЧ-синтезу проводили знімаючи циклічні вольтамперограми при швидкості розгортки потенціалу 0,1; 0,2; 0,5; 1 мВ/с в області потенціалів 2,5-4,0 В (відносно Li^+/Li -електроду), та гальваностатичні заряд/розрядні характеристики при струмах 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2С (рис. 10).

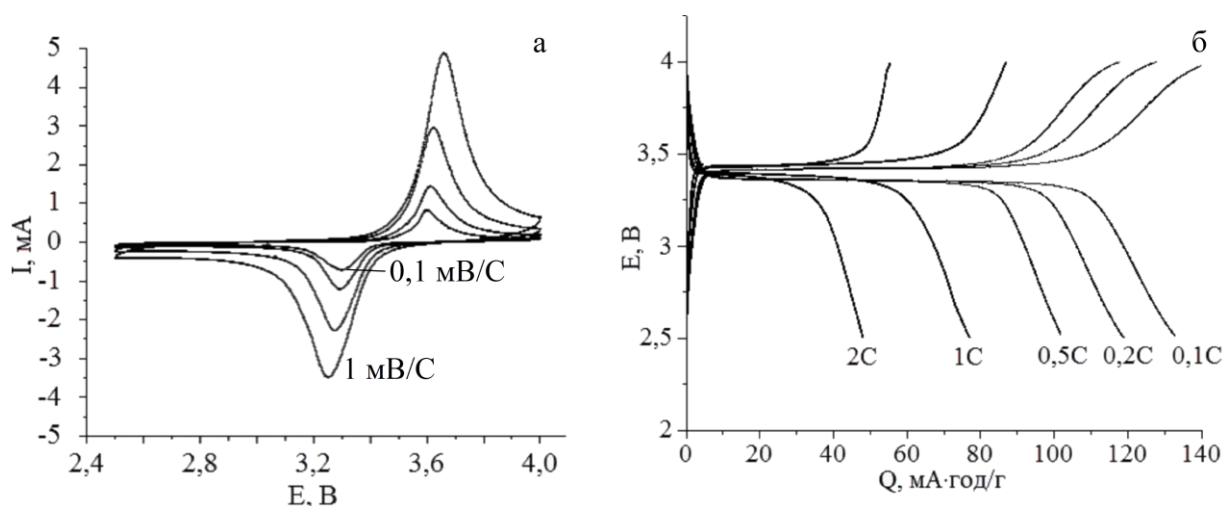


Рисунок 10 – Циклічна вольтамперограма (а) та заряд/розрядні характеристики (б) електроду на основі LiFePO_4/C (синтезованого в $\text{CHCl}_3\text{-DEG}$ з НВЧ-нагрівом) в 1М розчині LiPF_6 в EC:DMS (1:1) при швидкостях розгортки потенціалу 0,1; 0,2; 0,5; 1 мВ/с.

На заряд/розрядних кривих в області потенціалів 3,4-3,5 В (по Li/Li^+) реєструється плато, що характеризує процес включення/екстракції іонів літію в структуру композиту. Стабільність циклювання спостерігали протягом 25 циклів. Збільшення розрядного струму з 0,1С до 2С призводить до зниження ємності катоду з 133 до 48 мАгод/г (рис. 10, б). Коефіцієнт дифузії Li^+ дорівнює $6,9 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ для катодного процесу.

Вивчені можливості інтенсифікації процесу твердофазного синтезу за допомогою НВЧ-нагріву з тими ж прекурсорами ($\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і CH_3COOLi), що й у випадку іонної рідини. Для оптимізації нагріву реакційного середовища в суміш прекурсорів введено добавку carbon black та глюкозу. Твердофазний синтез LiFePO_4 проводили в різних режимах мікрохвильового нагріву (табл. 4).

Таблиця 4 – Умови твердофазного синтезу LiFePO_4 з використанням НВЧ-нагріву.

Прекурсор	Потужність, Вт	Час синтезу, хв.
CH_3COOLi NH_4FePO_4	1150	5
	920	5
	690	5
	460	5
	460	3

При нагріванні з потужністю 1150-920 Вт основним продуктом реакції є Fe_2O_3 . Температура синтезу при такому режимі нагріву досягала $\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$. Зі зменшенням потужності температура синтезу зменшувалась: так при 690 Вт і часі синтезу 5 хв вона становила $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$. Окиснення спостерігалось лише у верхньому шарі порошку, що контактував з повітрям. Зменшення часу синтезу до 3 хв при потужності 460 Вт і температурі $\sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ приводило до утворення LiFePO_4 з великою кількістю аморфного продукту (рис. 11, а). Відпал цього продукту при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 12 годин дозволив отримати кристалічний порошок з невеликими домішками, що ідентифіковані як Li_3PO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, Fe_2O_3 (рис. 11, б). Згідно з XRD (рис. 7, д та 11, а), при твердофазному синтезі утворюється продукт з меншим вмістом кристалічного LiFePO_4 , ніж при рідиннофазному методі з НВЧ-нагрівом.

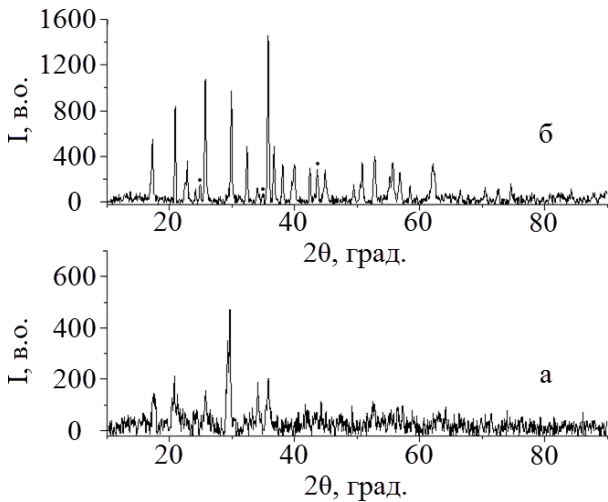


Рисунок 11 – XRD порошку LiFePO_4/C синтезованого твердофазним методом до (а) і після відпалу (б).

Як видно з SEM фотографій (рис. 12), у випадку твердофазного синтезу, майже відсутні пластини, що спостерігались при синтезі в ChCl-DEG з тими ж прекурсорами. При великому збільшенні (рис. 12 в, г) видно окремі частинки сферичної та стержнеподібної форми. Судячи з мікрофотографій та розрахунків за формулою Шеррера розмір кристалів варіює від 50 нм і до декількох сотень нанометрів, тобто при твердофазному синтезі отримується порошок різної морфології та дисперсності.

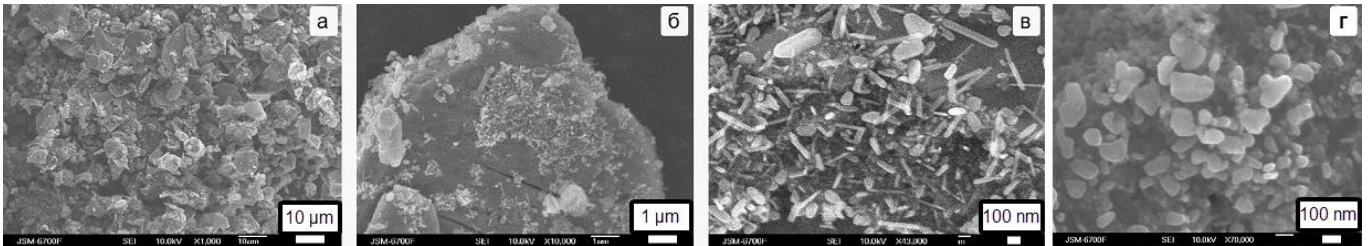


Рисунок 12 – SEM-зображення композиту LiFePO_4/C , отриманого твердофазним-НВЧ синтезом.

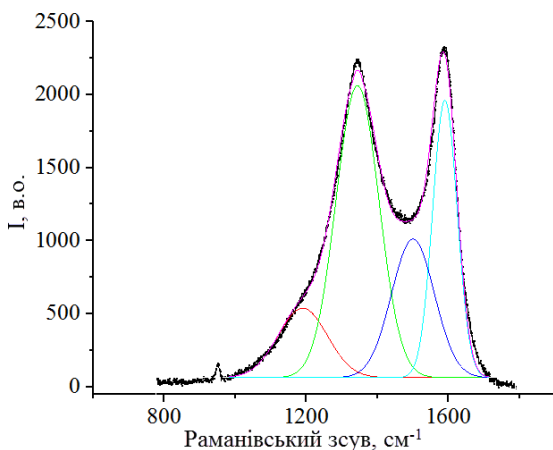


Рисунок 13 – Раманівські спектри композиту LiFePO_4/C , отриманого твердофазним НВЧ-синтезом.

На Раман-спектрах (рис. 13) присутні характерні D та G піки. Їх відношення становить 1,05, що свідчить про переважаючий вміст sp^2 Карбону в композиті.

Для оцінки електрохімічної ефективності синтезованого катодного матеріалу вивчено циклічні вольтемперограми (рис. 14, а) при швидкості розгортки потенціалу 0,1; 0,2; 0,5; 1 мВ/с в області потенціалів 2,5-4,0 В (відносно Li^+/Li - електроду) та стаціонарні заряд/розрядні характеристики (рис. 14, б). На гальваностатичних кривих видно плато в області потенціалів 3,4-3,5 В (по Li/Li^+), що свідчить про оборотне включення/екстракцію іонів літію в кристалічній структурі LiFePO_4 . При струмі 0,1С ємність матеріалу становить ~ 130 мАгод/г з 99% збережуваністю впродовж 5 циклів.

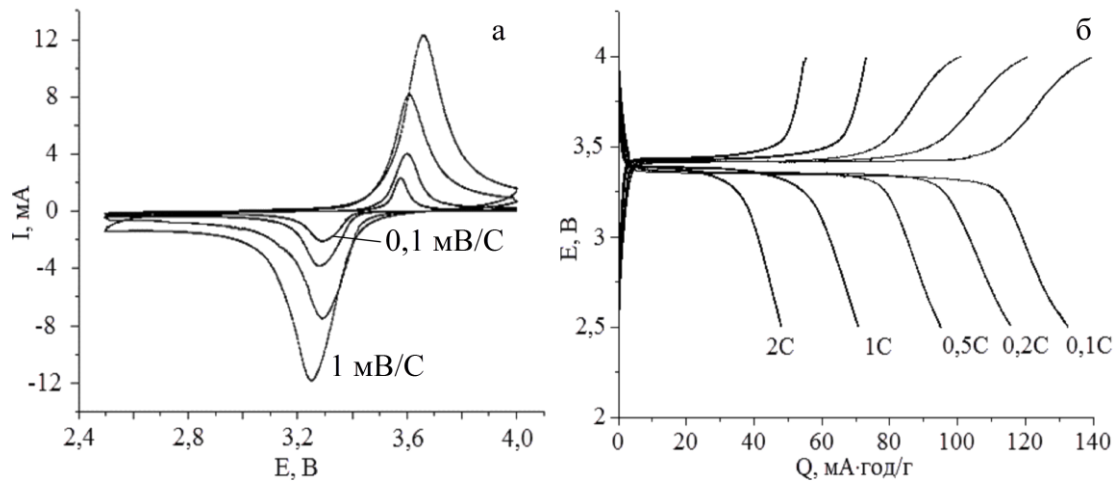


Рисунок 14 – Циклічна вольтамперограма (а) та заряд/розрядні характеристики (б) електроду на основі LiFePO_4/C (синтезованого твердофазним методом) в 1М розчині LiPF_6 в ЕС:DMC (1:1) при швидкостях розгортки потенціалу 0,1; 0,2; 0,5; 1 мВ/с.

Циклювання композиту LiFePO_4/C в діапазоні розрядного струму від 0,1С до 2С призводить до зменшення ємності з ~ 130 до 50 мАгод/г (рис. 14, б). За рівнянням Рендсла-Шевчика коефіцієнт дифузії іонів літію в LiFePO_4/C дорівнює $2,91 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ для катодного процесу.

Вперше показано ефективність вибору іонної рідини (ChCl-DEG) у якості реакційного середовища та синтезовано нанокристали LiFePO_4 за схемою простої обмінної реакції: шляхом заміни іона NH_4^+ в $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на іон Li^+ з CH_3COOLi . Вивчено 3 варіанти синтезу LiFePO_4 з прекурсорами $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і CH_3COOLi : два в іонній рідині (термічний та з НВЧ-випромінюванням) і твердофазний синтез LiFePO_4/C з НВЧ-випромінюванням. У ChCl-DEG, при 245 °С отримано однофазний кристалічний LiFePO_4 пластинчастої морфології. При дії НВЧ-випромінювання тривалість утворення LiFePO_4 в рідиннофазному середовищі ChCl-DEG скорочується до 10 хв, а при твердофазному – до 3 хв, що значно менше порівняно з комерційними методами (12-24 години). Проте, продукти мікрохвильового синтезу також містять аморфний LiFePO_4 , з більшою концентрацією у випадку твердофазного процесу. Встановлено також, що під дією НВЧ-випромінювання морфологія нанокристалів LiFePO_4 змінюється з пластин на сфери і стержні розміром 60-400 нм. Згідно з даними Раман-спектроскопії, визначено, що для отримання провідного вуглецевого покриття на LiFePO_4 достатньо відпалу продуктів синтезу з прекурсором вуглецю (глюкоза або яблучна кислота) протягом 1 години при 700 °С. Для всіх випадків синтезу отримано катодний матеріал з достатньо високими електрохімічними характеристиками. Для синтезу з термічним нагрівом прекурсорів CH_3COOLi та $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в іонній рідині отримано кращі характеристики катодного матеріалу: має місце оборотний процес включення/екстракція Li^+ при 3,4-3,5 В (по Li/Li^+), стабільне циклювання при ємності матеріалу ~ 135 мАгод/г і коефіцієнті дифузії Li^+ $1,3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$. Середня кулонівська ефективність для струму 0,1С становить $\sim 98\%$.

У п'ятому розділі встановлено вплив складу прекурсорів Феруму, Фосфору та Літію на фізико-хімічні властивості синтезованого LiFePO_4 . У якості прекурсорів

Феруму(II) вивчені: сіль Мора – $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Ферум(II) оксалат – $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Ферум(II) глюконат – $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2\text{Fe}$. Джерелом Фосфору слугував $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, а у якості прекурсорів Літію використовували Li_2CO_3 або CH_3COOLi (табл. 5). Порівнювали вихід продукту, фазовий склад, дисперсність і морфологію з властивостями LiFePO_4 , синтезованого в системі ChCl-DEG з NH_4FePO_4 та CH_3COOLi або Li_2CO_3 .

Таблиця 5 – Умови синтезу LiFePO_4 .

Розплав	Li, P-прекурсор	Fe-прекурсор	Li:Fe:P	Тем-ра, °C	Час синтезу, год
ChCl-DEG	Li_2CO_3 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1:1:1	220, 245	6, 10, 12, 14
	CH_3COOLi $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2:1:1	245	6-14
		$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2\text{Fe}$			245

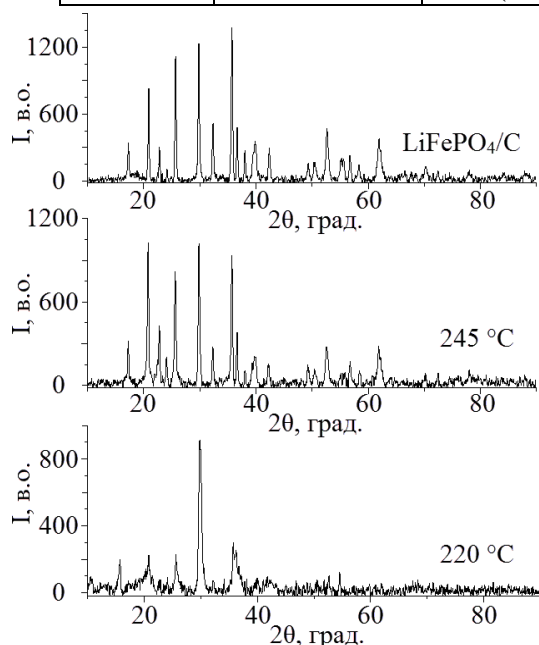


Рисунок 15 – XRD LiFePO_4/C синтезованого з використанням $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 220 °C, 245 °C і композиту після відпалу.

Фаза літій ферум(II) фосфату без домішок була отримана з використанням $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ після 14 годин синтезу при 220 °C. Проте на рентгенограмі видно (рис. 15) лише найбільш характерні рефлекси LiFePO_4 , що мають невелику інтенсивність. Усі рефлекси LiFePO_4 спостерігаються на рентгенограмі після підвищення температури синтезу до 245 °C.

При використанні $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2\text{Fe}$ вихід LiFePO_4 зменшувався за рахунок утворення домішок Li_3PO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, Fe_2O_3 . Зміна прекурсорів Літію не впливає на продукт реакції.

Морфологія порошків (рис. 16), які синтезовані з $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, значно відрізняється від отриманих з прекурсором $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Спостерігаються агломерати фрактальної природи, середній розмір (з XRD) кристалів – 50 нм, після термообробки – 60 нм.

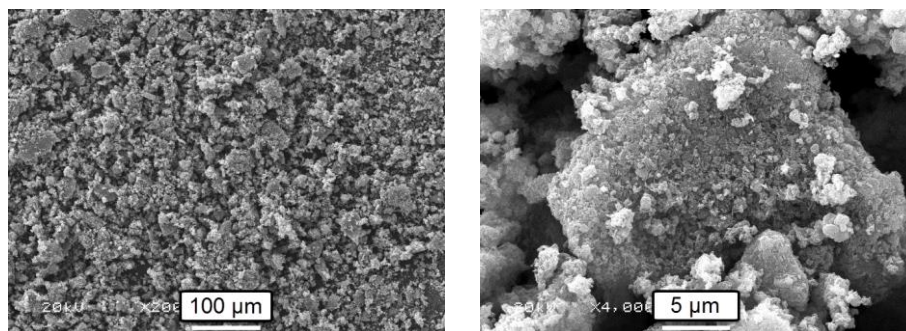


Рисунок 16 – SEM-зображення композиту LiFePO_4/C синтезованого з використанням $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

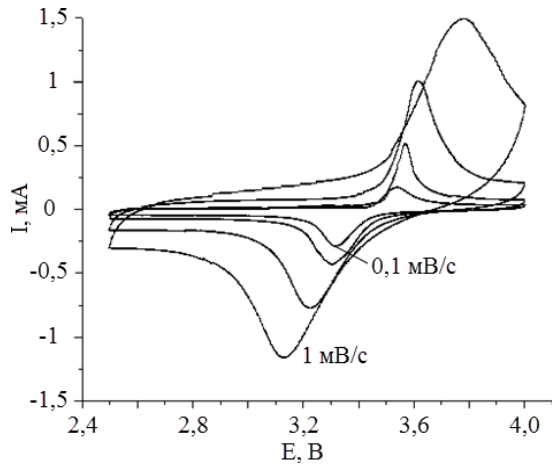


Рисунок 17 – CV електроду на основі LiFePO_4/C (синтезованого з $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в 1М розчині LiPF_6 в ЕС:DMC (1:1) при швидкостях розгортки потенціалу 0,1;0,2;0,5;1 мВ/с.

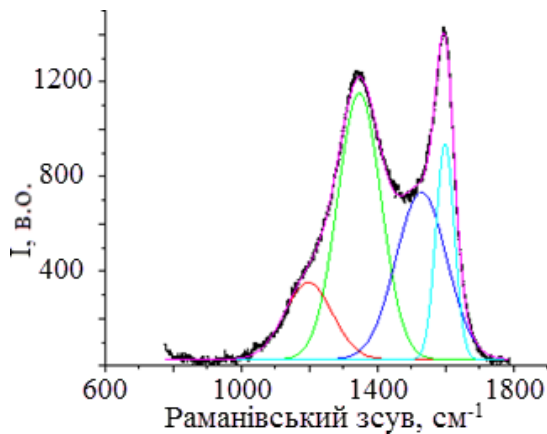


Рисунок 18 – Раманівські спектри LiFePO_4/C , синтезованого з використанням $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Електрохімічні властивості катодного матеріалу на основі отриманого композиту LiFePO_4/C , що синтезований з використанням $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, оцінювали за даними циклічних вольтамперограм при швидкості розгортки потенціалу 0,1; 0,2; 0,5; 1 мВ/с в області потенціалів 2,4-4,0 В (відносно Li^+/Li - електроду) (рис.17). За рівнянням Рендсла-Шевчика розраховано величину коефіцієнту дифузії іонів літію, що дорівнює $7,9 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ для катодного процесу. Ємність матеріалу для струму 0,1С становить $\sim 60 \text{ мАгод/г}$.

Виходячи зі співвідношення піків D та G ($I_D/I_G = 1,23$), рис. 18, для композиту LiFePO_4/C синтезованого з використанням $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, отримано менш провідну фазу у порівнянні з результатами спектроскопії для інших синтезованих матеріалів ($I_D/I_G = 1,01-1,06$), що пов'язано з карбонізацією слідів реакційного середовища на поверхні кристалів.

Нами застосовано метод XPS для визначення концентрації Ферум(II) та Ферум(III) на поверхні кристалів LiFePO_4 та природи вуглецевого покриття на ній.

Таблиця 6 – Компоненти XPS спектру C 1s.

Енергія C 1s, eV	Ат. %	
284,75	77,5	C-C, C=C
286,1	13,5	C-O
287,4	4,0	C=O
288,9	3,2	C-O-C O-C=O
291,2	1,8	π - π

Отримано XPS спектри вуглецевого композиту LiFePO_4/C для Li, Fe, P, O та C. Для оцінки природи вуглецевого покриття проведено аналіз C 1S піку з розкладанням його на компоненти (табл. 6). Спектр складався з декількох компонент різної природи. Так, найінтенсивніший пік (77,5%) з енергією $\sim 285 \text{ eV}$ відносять до sp^2 Карбону зі зв'язками

C-C або C=C, також присутні піки, що можуть бути віднесені до оксигеновмісних функціональних груп.

Таблиця 7 – Компоненти XPS спектру Fe 2p_{3/2} відпаленого LiFePO₄/C.

Енергія Fe 2p _{3/2} , eV	Ат.%	Fe(II)/Fe(III)
709,7	24,2	Fe(II)
710,4	8,2	Fe(II)
711,3	32,0	Fe(II)
712,6	13,2	Fe(III)
713,8	4,6	Fe(III)
714,5	7,4	Fe(III)
716,1	8,4	sat
718,0	2	sat

Для оцінки впливу відпалу на LiFePO₄, а саме можливого окиснення Fe(II), знято XPS спектр Fe2p_{3/2} невідпаленого LiFePO₄ та відпаленого композиту LiFePO₄/C. Для LiFePO₄/C виділено 8 компонент, дві з яких є сателітами (табл. 7). Піки з енергіями ~709, 710, 711 eV відносять до Fe(II), а компоненти з енергіями 712-715 eV до Fe(III).

Таблиця 8 – Компоненти XPS спектру Fe 2p_{3/2} невідпаленого LiFePO₄.

Енергія Fe 2p _{3/2} , eV	Ат.%	Fe(II)/Fe(III)
709,2	20,5	Fe(II)
710,2	14,9	Fe(II)
711,3	29,3	Fe(II)
712,5	16,1	Fe(III)
713,6	9,3	Fe(III)
714,6	6,2	Fe(III)
716,0	3,7	sat

Розкладання спектру невідпаленого LiFePO₄ дозволило отримати 7 компонент (табл. 8), що відповідають Fe(II) та Fe(III). Для обох зразків загальний вміст Fe(II) становить ~65% (табл. 7, 8). Такі результати є підтвердженням того, що режим карбонізації вуглецевого прекурсорю на поверхні LiFePO₄, який запропонований нами (700 °C, 1 год), не призводить до окиснення матеріалу.

Для композиту LiFePO₄/C, отриманого відпалом з глюкозою, інтенсивність зафіксованих спектрів Феруму була нижчою, ніж для LiFePO₄ без покриття. Це пояснюється специфікою XPS методу, що здатен аналізувати тільки поверхню зразка з глибиною проникнення променя до 5 нм. Таким чином, нижчий відгук Феруму при аналізі відпаленого матеріалу є опосередкованим підтвердженням наявності вуглецевого покриття оптимальної товщини (< 4 нм), що отримане шляхом термічного розкладання органічного прекурсорю.

Вивчення взаємодії прекурсорів Ферум(II) з солями літію показало, що для всіх прекурсорів Феруму(II) має місце повільна реакція утворення нанокристалічного LiFePO₄, а зміна прекурсорю Літію не впливає на хід взаємодії. При оптимальній температурі (245 °C) реакція утворення LiFePO₄ відбувається тільки за 14 годин. У випадку використання (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O в якості прекурсорю Феруму (II) отримано нанокристалічний LiFePO₄ без домішок, для двох інших прекурсорів Феруму (II) (FeC₂O₄·2H₂O, (C₆H₁₁O₇)₂Fe) продукт синтезу має фази Li₃PO₄, Li₃Fe₂(PO₄)₃, Fe₂O₃. Причиною утворення домішок є термічна нестабільність цих прекурсорів при температурах синтезу. Морфологія LiFePO₄, отриманого з вищезгаданими прекурсорами Ферум (II), відрізнялась від результатів для NH₄FePO₄·H₂O: якщо останній був пластинчастий, то тут ми отримали осаді фрактального типу. У порівнянні з LiFePO₄/C, що синтезований з використанням NH₄FePO₄·H₂O, для матеріалу з (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O спостерігається погіршення електрохімічних характеристик, що пов'язано з морфологією синтезованого LiFePO₄. Це помітно при порівнянні ємності катоду (Q) та коефіцієнту дифузії Li⁺

(D_{Li}) в електродному матеріалі. Для $LiFePO_4$, синтезованого із $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ і $NH_4FePO_4 \cdot H_2O$, вони становлять $Q = 60$ мАгод/г, $D_{Li} = 7.9 \cdot 10^{-12}$ см²/с та $Q = 135$ мАгод/г, $D_{Li} = 1,3 \cdot 10^{-10}$ см²/с відповідно. Таке зменшення Q та D_{Li} однозначно обумовлено механізмом дифузії в матеріалі отриманому із $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Відповідальною стадією синтезу провідного катодного матеріалу є формування композиту $LiFePO_4$ з вуглецем. Нами показано, що використання двох методів аналізу: Раман- та XPS-спектроскопії дозволяє ефективно контролювати природу і склад поверхні композиту $LiFePO_4/C$. За їх допомогою встановлено умови формування вуглецевого покриття на $LiFePO_4$ з переважаючим вмістом провідного sp^2 Карбону. Показано, що XPS-метод дозволяє оцінити товщину вуглецевого покриття та встановити концентрацію Ферум (II) на поверхні $LiFePO_4$ після карбонізації органічного прекурсорю. Залишки іонної рідини на поверхні кристалу $LiFePO_4$ призводять до утворення на ній додаткового sp^3 Карбону. Встановлено, що при використанні запропонованої методики (700 °С, 1 год) отримання композиту $LiFePO_4/C$ поверхня $LiFePO_4$ не окиснюється.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі розв'язано важливе наукове завдання – з використанням іонних рідин в якості реакційного середовища отримано $LiFePO_4$ одразу в кристалічній нанорозмірній формі і виключено необхідність в традиційній високотемпературній стадії кристалізації, що погіршує функціональні властивості катодного матеріалу на основі $LiFePO_4$. Встановлено вплив ряду факторів (складу реакційного середовища, прекурсорів, температурного режиму, НВЧ-випромінювання) на фазовий склад, структуру, морфологію, швидкість дифузії іонів літію, електронну провідність і кулонівську ефективність композиту $LiFePO_4/C$ та, в результаті, на його перспективність у якості нового катодного матеріалу літій-іонних батарей.

1. З використанням іонних рідин (розплави хлоридів, нітратів, ацетатів та $ChCl-DEG$) у якості реакційного середовища синтезовано нанокристали $LiFePO_4$. Встановлено, що надлишок іонів літію та високі температури в середовищі сольових розплавів призводять до утворення домішок Li_3PO_4 , $Li_3Fe_2(PO_4)_3$, Fe_2O_3 .

2. Оптимальні результати отримано в реакційному середовищі іонної рідини $ChCl-DEG$ з прекурсором $NH_4FePO_4 \cdot H_2O$ і CH_3COOLi . У цьому середовищі при 245 °С за 1 годину до кінця протікає реакція обміну NH_4^+ на Li^+ з високим виходом (до 99%) кристалів $LiFePO_4$ з середнім розміром 30 нм та пластинчастою морфологією. При температурах менше 200 °С синтезовано аморфний $LiFePO_4$. Надлишок Літію не призводить до утворення домішок, як у випадку з сольовими розплавами.

3. Взаємодія прекурсорів Феруму (II) ($FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$, $(C_6H_{11}O_7)_2Fe$, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) з $(NH_4)_2HPO_4$ і CH_3COOLi в середовищі $ChCl-DEG$ з утворенням нанокристалів $LiFePO_4$ збільшується до 14 годин через низьку швидкість цільової реакції. Розмір кристалів $LiFePO_4$, їх фазовий склад, морфологія, не залежать від типу прекурсорю Літію, але змінюються в залежності від вибору прекурсорю Феруму (II). Для $LiFePO_4$, що отримано з вищезгаданих прекурсорів,

середній розмір кристалів становить 50 нм, морфологія фрактальна, тоді як при використанні $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – пластинчаста. Така зміна морфології веде до зменшення швидкості дифузії Li^+ , що експериментально проявляється у зменшенні коефіцієнту дифузії з $1,3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ для пластинчастої і $7,9 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ для фрактальної морфології. Цільова реакція з використанням $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ відбувається при двократному надлишку Літію. Використання $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ або $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2\text{Fe}$, незалежно від стехіометрії прекурсорів, незмінно призводить до утворення домішок Li_3PO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, Fe_2O_3 .

4. Показано, що взаємодія НВЧ-випромінювання частотою 2,45 ГГц з середовищем синтезу приводить до суттєвого збільшення швидкості утворення LiFePO_4 . При дії НВЧ-випромінювання на суміш прекурсорів $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і CH_3COOLi тривалість утворення LiFePO_4 як в рідиннофазному середовищі ChCl-DEG при 200-250 °С, так і в твердофазному середовищі при 400 °С суттєво скорочується до 10 і 3 хвилин, відповідно. Таке прискорення процесу синтезу виникає через ініціювання НВЧ-полем нагріву іонної рідини (ChCl-DEG , прекурсори) та провідної твердої фази (прекурсори, carbon black). Показано, що під дією НВЧ-випромінювання також змінюється морфологія нанокристалів LiFePO_4 : з пластин на сфери і стержні розміром 60-400 нм. Однак зміна морфології не вплинула на порядок $10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ величини коефіцієнта дифузії Li^+ .

5. Запропоновано методику синтезу композиту LiFePO_4/C шляхом термічної карбонізації глюкози або яблучної кислоти при 700 °С за 1 годину. Показано, що методи Раман- і XPS-спектроскопії дозволяють контролювати фізико-хімічні властивості отриманого композиту LiFePO_4/C . Встановлено, що утворене вуглецеве покриття має товщину до 4 нм і складається з провідного sp^2 Карбону. Залишки іонної рідини на поверхні кристалу LiFePO_4 призводять до утворення додаткового sp^3 Карбону. Доведено, що запропонований режим карбонізації органічного прекурсору не призводить до окиснення LiFePO_4 про що свідчить незмінність вмісту Ферум (II) (65 %) на поверхні відпаленого і невідпаленого зразків.

6. Для зразків LiFePO_4/C , які отримано в іонній рідині ChCl-DEG при 245 °С за 1 годину з використанням прекурсорів CH_3COOLi та $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, одержано високі параметри катодного матеріалу – розрядна ємність $Q=135 \text{ мАгод/г}$ з 99% збережуваністю протягом 10 циклів, високий коефіцієнт дифузії іонів літію $D_{\text{Li}}= 1,3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ і середня кулонівська ефективність ~98% для струму 0,1С.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Потапенко О.В. Середньотемпературний синтез та електрохімічні властивості нанокompозиту «С/ LiFePO_4 » - катоду літій-іонного акумулятора / О.В. Потапенко, Ю.О. Тарасенко, М.Т. Картель, **В.А. Галагуз**, Е.В. Панов // *Поверхность*. – 2014. – 6. – С. 184-192. *Особистий внесок здобувача*: синтез нанокompозиту, приготування катодної маси, участь у збірці і тестуванні електроду, участь у підготовці рукопису та обговоренні результатів.
2. **Galaguz V.A.** Diffusion characteristics of the LiFePO_4/C composite in an electrolyte based on LiBOB / **V.A. Galaguz**, O.V. Potapenko, E.V. Panov // *Research & Reviews in*

Electrochemistry. – 2015. – 6(2). – P. 049-057. *Особистий внесок здобувача*: синтез нанокompозиту, приготування катодної маси, участь у збірці і тестуванні електроду, участь у підготовці рукопису та обговоренні результатів.

3. Малёваный С.М. Синтез в ацетатных расплавах нанокристаллов композита LiFePO_4/C и свойства катодного материала на их основе / С.М. Малёваный, **В.А. Галагуз**, Э.В. Панов // УХЖ – 2016. – 82(7) – С. 40-45. *Особистий внесок здобувача*: синтез нанокompозиту, приготування катодної маси, електрохімічне тестування електроду, участь у підготовці рукопису та обговоренні результатів.

4. Малёваный С.М. Жидкофазный синтез нанокристаллов LiFePO_4 и электрохимические свойства катодов на их основе / С.М. Малёваный, **В.А. Галагуз**, Э.В. Панов // УХЖ – 2017. – 6 – С. 125-129. *Особистий внесок здобувача*: синтез нанокompозиту, електрохімічне тестування катоду, участь у підготовці рукопису і обговоренні результатів.

5. **Галагуз В.А.** Раманівська спектроскопія нанокompозиту LiFePO_4/C та його електрохімічні властивості / **В.А. Галагуз**, С.М. Мальований, Е.В. Панов // Питання хімії і хімічної технології – 2018. – 3 – С. 14-17. *Особистий внесок здобувача*: синтез нанокompозиту, електрохімічне тестування катоду, розшифровка раманівських спектрів, написання та оформлення статті – за участю всіх авторів.

6. **Galaguz V.** Synthesis of LiFePO_4 nanocrystals and properties of cathodic material on their basis / **V. Galaguz**, S. Malovanyi, E. Panov // J. Serb. Chem. Soc. – 2018 – 83(10) – С. 1123-1129. doi.org/10.2298/JSC171028036G (online 03.04.18) *Особистий внесок здобувача*: синтез нанокompозиту, приготування катодної маси, електрохімічне тестування катоду, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису.

7. Потапенко О.В. Диффузия лития в катод C/LiFePO_4 из электролита на основе раствора бис(оксалато)бората лития / О.В. Потапенко, **В.А. Галагуз**, Е.В. Панов // VII Український з'їзд з електрохімії (Харків, 21–25 вересня 2015 р.): Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць. – Харків : НТУ «ХП» – 2015. – С. 35–36.

8. Потапенко О.В. Синтез, структура і електрохімічні властивості нанокompозиту C/LiFePO_4 / О.В. Потапенко, Ю.О. Тарасенко, М.Т. Картель, **В.А. Галагуз**, Е.В. Панов // VII Український з'їзд з електрохімії (Харків, 21-25 вересня 2015р.): Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць. – Харків: НТУ «ХП» – 2015. – С. 58–59.

9. **Галагуз В.А.** Вплив складу прекурсорів на фізико-хімічні властивості та електрохімічну активність катодного матеріалу на основі LiFePO_4 синтезованого в розплаві. // Наукова конференція молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (17-18 листопада 2016 року): збірник тез доповідей. – Київ, 2016. – С. 25.

10. Malovanyi S. M. Liquid-phase synthesis of LiFePO_4 nanocrystals and properties of obtained cathode material / S. M. Malovanyi, **V. A. Galaguz**, E. V. Panov. // Ukrainian Conference with International participation “Chemistry, physics and technology of surface”. – 24-25 May 2017, Kyiv, Ukraine. - P. 60.

11. **Галагуз В.А.** Синтез та електрохімічні властивості нанокompозиту LiFePO_4/C // Наукова конференція молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (16-17 листопада 2017 року): збірник тез доповідей. – Київ, 2017. – С. 30.

12. **Галагуз В.** Раманівська спектроскопія нанокompозиту LiFePO_4/C та його електрохімічні властивості / **В. Галагуз, С. Мальований, Е. Панов** // VIII Український з'їзд з електрохімії (Львів, 4–7 червня 2018 р.): Збірник наукових праць: В 2-х частинах – Львів. – Ч.2 – С.335-337.

Анотація

Галагуз В. А. Синтез нанокompозитів LiFePO_4/C та фізико-хімічні властивості катодного матеріалу на їх основі. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, 2019.

Дисертаційна робота присвячена вивченню впливу фізико-хімічних факторів на формування нанокompозиту LiFePO_4/C та його функціональні властивості. Вперше синтезовано нанокристалічний LiFePO_4 в середовищі сольових розплавів та іонної рідини ChCl-DEG . Залежно від вибору прекурсорів, складу реакційного середовища, механізму нагріву і температури отримані зразки з різними властивостями. Використання ChCl-DEG та CH_3COOLi , $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ у якості прекурсорів, дозволило зменшити час синтезу до 1 години при 245°C і отримати однофазний нанокристалічний LiFePO_4 пластинчастої морфології. При впливі НВЧ-випромінювання на реакційне середовище (іонна рідина ChCl-DEG або твердофазна реакція) інтенсифікується процес утворення нанокристалів LiFePO_4 з домішками аморфного LiFePO_4 . Синтез в ChCl-DEG з $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2\text{Fe}$ або $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у якості прекурсорів Феруму(II) приводить до утворення осадів фрактальної текстури зі збільшенням часу синтезу до 14 годин. За допомогою Раман- та XPS-спектроскопії встановлені умови формування LiFePO_4/C з провідним sp^2 Карбоном. Показано залежність електрохімічних параметрів катоду від фізико-хімічних властивостей синтезованого матеріалу. Зразки синтезовані в іонній рідині ChCl-DEG з використанням CH_3COOLi та $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ демонструють найкращі показники: $Q = 135 \text{ mAгод/г}$, $D_{\text{Li}} = 1.5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, середня кулонівська ефективність $\sim 98\%$.

Ключові слова: катодний матеріал, нанокристали LiFePO_4 , нанокompозит LiFePO_4/C , синтез в іонних рідинах, літій-іонні батареї.

Анотація

Галагуз В. А. Синтез нанокompозитів LiFePO_4/C и физико-химические свойства катодного материала на их основе. – На правах рукописи.

Дисертація на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, 2019.

Диссертационная работа посвящена изучению влияния физико-химических факторов на формирование нанокompозита LiFePO_4/C и его функциональных свойств. Впервые синтезирован нанокристаллический LiFePO_4 в среде солевых расплавов и ионной жидкости ChCl-DEG . В зависимости от выбора прекурсорів,

состава реакционной среды, механизма нагрева и температуры получены образцы обладающие различными свойствами. Использование ChCl-DEG и CH_3COOLi , $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в качестве прекурсоров, позволило сократить время синтеза до 1 часа при 245°C и получить однофазный нанокристаллический LiFePO_4 пластинчатой морфологии. При воздействии СВЧ-излучения на реакционную среду (ионная жидкость ChCl-DEG или твердофазная реакция) интенсифицируется процесс образования нанокристаллов LiFePO_4 с примесями аморфного LiFePO_4 . Синтез в ChCl-DEG с $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2\text{Fe}$ или $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в качестве прекурсоров Железа (II) приводит к образованию осадков фрактальной текстуры с увеличением времени синтеза до 14 часов. С помощью Раман- и XPS-спектроскопии установлены условия формирования LiFePO_4/C с проводящим sp^2 углеродом. Показана зависимость электрохимических параметров катода от физико-химических свойств синтезированного материала. Образцы синтезированы в ионной жидкости ChCl-DEG с использованием CH_3COOLi и $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ демонстрируют лучшие показатели: $Q = 135 \text{ мАч/г}$, $D_{\text{Li}} = 1.5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, средняя кулоновская эффективность $\sim 98\%$.

Ключевые слова: катодный материал, нанокристаллы LiFePO_4 , наноккомпозит LiFePO_4/C , синтез в ионных жидкостях, литий-ионные батареи.

Abstract

Galaguz V. A. Synthesis of LiFePO_4/C nanocomposites and physicochemical properties of cathode material on their basis. – Manuscript.

The dissertation thesis for obtaining a degree of Candidate of chemical sciences, specialty 02.00.04 – physical chemistry. – V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine. – Kyiv, 2019.

The thesis is devoted to the study of the impact of physicochemical factors on the formation of LiFePO_4/C nanocomposite and its functional properties. For the first time, LiFePO_4 nanocrystals were synthesized in the medium of saline melts and ionic liquid ChCl-DEG . Depending on the selection of precursors, composition of the reaction medium, mechanism of heating and temperature, samples with different properties were obtained. The use of CH_3COOLi and $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as precursors and the reaction medium, ChCl-DEG , allowed to obtain monophasic nanocrystalline LiFePO_4 samples of lamellar morphology for 1 hour at 245°C . With the influence of microwave radiation on the reaction medium (ChCl-DEG ionic liquid or solid phase reaction), the process of formation of LiFePO_4 nanocrystals with admixture of amorphous LiFePO_4 is intensified. Synthesis in ChCl-DEG with $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2\text{Fe}$ or $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as the precursor of the Iron (II) results in the formation of fractal texture precipitates and increases the interaction time to 14 hours. Using Raman and XPS-spectroscopy, the conditions for the formation of a conductive coating on sp^2 carbon on LiFePO_4 . The dependence of the electrochemical parameters of the cathode on the physical and chemical properties of the synthesized samples is shown. Samples synthesized in ionic liquid of ChCl-DEG composition using CH_3COOLi and $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ show the best capacitance parameters $Q=135 \text{ mAh/g}$, $D_{\text{Li}}=1.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, average coulomb efficiency $\sim 98\%$.

Key words: cathode material, LiFePO_4 nanocrystals, LiFePO_4/C nanocomposite, synthesis in ionic liquids, lithium ion batteries.