

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського
Національна академія наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ГАЛАГУЗ ВАДИМ АНАТОЛІЙОВИЧ

УДК: 544.6.076.324.4


ДИСЕРТАЦІЯ

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

02.00.04 – фізична хімія
10 – Природничі науки
102 – хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____  _____ В. А. Галагуз

Науковий керівник: Панов Едуард Васильович, доктор хімічних наук, професор

Київ – 2018

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, 2018.

Дисертаційна робота присвячена вивченню впливу фізико-хімічних факторів на формування нанокompозиту LiFePO_4/C та його функціональні властивості.

Вперше синтезовано нанокристали LiFePO_4 в реакційному середовищі іонних рідин: розплави хлоридів, нітратів, ацетатів та холін хлорид-діетиленгліколь. В залежності від умов синтезу (вибору прекурсорів, складу реакційного середовища, механізму нагріву і температури) отримані зразки різного фазового складу, морфології та дисперсності.

Досліджено сім сольових розплавів у якості реакційного середовища: NaCl-KCl , LiCl-KCl , LiNO_3 , $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3$, $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-LiNO}_3$, $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KNO}_3$ та $\text{CH}_3\text{COOK-Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Показано, що у всіх запропонованих розплавах, крім евтектики LiCl-KCl , при використанні у якості прекурсорів $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ відбувається формування нанокристалічного LiFePO_4 протягом 1 години в температурному інтервалі $200\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ (в залежності від складу розплаву). Встановлено, що для утворення LiFePO_4 потрібно стехіометричне співвідношення прекурсорів Літію, Феруму(II) та Фосфору. Надлишок Літію в середовищі розплавлених солей спричинює утворення літій фосфату.

Нами запропоновано метод одержання LiFePO_4 шляхом іонообмінної реакції з використанням амоній ферму(II) фосфату в якості базового прекурсорів та вперше показано ефективність вибору іонної рідини холін хлорид-діетиленгліколь (ChCl-DEG) у якості реакційного середовища. Завдяки подібності кристалічних структур $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і LiFePO_4 отримання літій ферум(II) фосфату відбувається шляхом заміни іона NH_4^+ в $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на іон Li^+ з солі літію. Так, однофазні нанокристалічні зразки LiFePO_4 пластинчастої морфології одержано в ChCl-DEG з

прекурсорами CH_3COOLi та $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Показано, що така морфологія продуктів синтезу зумовлена природою прекурсорів $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Пластини сформовані з нанокристалів LiFePO_4 з переважаючою гранню в площині bc і середнім розміром кристалів ~ 30 нм, які в процесі відпалу збільшуються до ~ 60 нм. Виявлено, що на відміну від розплавів солей, на реакцію утворення літій ферум(II) фосфату в ChCl-DEG не впливає надлишок іонів літію. Утворення нанокристалічного LiFePO_4 з пластинчатою морфологією відбувається при 245 °C. При температурі $200-220$ °C, незалежно від часу синтезу (1-8 годин) отримувані осадки мають повністю аморфну природу або аморфну з невеликим вмістом кристалічної фази.

З використанням мікрохвильового надвисокочастотного випромінювання (НВЧ) вивчено два варіанти впливу на фазовий склад, структуру, морфологію одержуваних нанокристалів LiFePO_4 . У першому варіанті опромінювали суміш прекурсорів $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CH_3COOLi та добавку carbon black в рідині ChCl-DEG , в другому – туж суміш вихідних речовин в твердофазному варіанті (без ChCl-DEG). Виявлено, що причиною нагріву і взаємодії прекурсорів є поглинання НВЧ-випромінювання реакційним середовищем, при цьому можливо декілька механізмів нагріву: за рахунок наявності полярної рідини – DEG , іонної провідності рідкого реакційного середовища та електронної провідності у твердих тілах де електромагнітне випромінювання наводить струми, що сприяє розігріву матеріалу.

Визначено, що НВЧ-опромінювання потужністю 1150 Вт і тривалістю ~ 10 хв є оптимальним режимом при рідиннофазному формуванні нанокристалів LiFePO_4 . Для твердофазного мікрохвильового варіанту оптимальна потужність становить 460 Вт з тривалістю ~ 3 хв. Отримані зразки НВЧ-процесів містять аморфну фазу і потребують довготривалого відпалу, результатом якого є нанокристалічний LiFePO_4/C з невеликими домішками Li_3PO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, Fe_2O_3 . Для зрізків одержаних в холін хлориді-діетиленгліколі з НВЧ-нагрівом характерна пластинчаста морфологія – така ж як і для LiFePO_4 отриманого при термічному нагріві, але у випадку з використанням мікрохвильового опромінювання пластини мають менший розмір. Це свідчить, що механізм реакції синтезу LiFePO_4 не

змінюється при НВЧ-синтезі, але швидкість реакції суттєво збільшується. У випадку твердофазного НВЧ-процесу, майже відсутні пластини, що спостерігались при синтезі в ChCl-DEG з тими ж прекурсорами. Судячи з мікрофотографій та розрахунків за формулою Шеррера при твердофазному НВЧ-процесі отримані зразки мають різну морфологію та дисперсність – це кристали стержнеподібної та сферичної форми з розміром від ~ 50 нм і до декількох сотень нанометрів.

Одержання LiFePO_4 з використанням $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ у якості базового прекурсорю в рідиннофазному середовищі ChCl-DEG та твердофазний варіант, дозволили отримати кращі катодні матеріали порівняно зі зразками, що синтезовані в сольових розплавах. Для синтезу з термічним нагрівом прекурсорів CH_3COOLi та $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в іонній рідині ChCl-DEG отримані кращі характеристики катодного матеріалу: при їх тестуванні має місце оборотний процес включення/екстракція Li^+ при 3,4-3,5 В (по Li/Li^+), стабільне циклювання з ємністю матеріалу ~ 135 мАгод/г і високий коефіцієнт дифузії Li^+ $1,3 \cdot 10^{-10}$ cm^2/c (теоретичне значення D_{Li} для LiFePO_4 становить $1 \cdot 10^{-15}$ cm^2/c).

Виявлено вплив складу прекурсорів Феруму, Фосфору та Літію на фізико-хімічні властивості LiFePO_4 отриманого в ChCl-DEG . 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 . Вивчення взаємодії прекурсорів Ферум (II) з солями Літію показало, що для всіх прекурсорів Феруму (II) має місце повільна реакція утворення нанокристалічного LiFePO_4 . Так, при температурі 245 °C реакція утворення LiFePO_4 відбувається тільки за 14 годин (для $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в ChCl-DEG отримано нанокристалічний LiFePO_4 при 245 °C за 1 годину). Зміна прекурсорю Літію не впливає на швидкість процесу та кінцевий продукт. У випадку використання $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в якості прекурсорю Феруму (II) отримано нанокристалічний LiFePO_4 без домішок, для двох інших прекурсорів Феруму (II) ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2\text{Fe}$) продукт синтезу має домішки фаз Li_3PO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, Fe_2O_3 . Цільова реакція з використанням солі Мора відбувається при двократному надлишку Літію, стехіометричне співвідношення

прекурсорів призводить до утворення домішок. Причиною утворення домішок при використанні прекурсорів $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та, $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2\text{Fe}$ є їх термічна нестабільність в середовищі синтезу. Морфологія LiFePO_4 , отриманого з використання прекурсорів $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, була іншою від результатів з використанням $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: якщо останній сформовано з пластин, то тут ми отримали зразки фрактальної будови. У порівнянні з LiFePO_4/C , що одержаний з використанням $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, для матеріалу з $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ спостерігається погіршення електрохімічних характеристик, що пов'язано з морфологією синтезованого LiFePO_4 . Це помітно при порівнянні ємності катоду (Q) та коефіцієнту дифузії іонів літію (D_{Li}) в електродному матеріалі. Для літій ферум(II) фосфату, синтезованого із $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, вони становлять $Q = 60 \text{ мАгод/г}$, $D_{\text{Li}} = 7.9 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ та $Q = 135 \text{ мАгод/г}$, $D_{\text{Li}} = 1.3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ відповідно. Таке зменшення Q та D_{Li} однозначно обумовлено ускладненням механізму дифузії в матеріалі отриманому із $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Отримання композиту літій ферум(II) фосфату з провідним вуглецем (LiFePO_4/C) є важливою стадією синтезу катодного матеріалу з високою оборотною дифузійною іонів літію в LiFePO_4 та його електронною складовою провідності. Для контролю природи і складу поверхні композиту LiFePO_4/C використані раманівська спектроскопія та рентгенівська фотоелектронна спектроскопія. За їх допомогою встановлено умови формування вуглецевого покриття на LiFePO_4 з переважаючим вмістом провідного sp^2 Карбону та режим карбонізації вуглецевого прекурсорів, що не призводить до окиснення LiFePO_4 .

За допомогою Раманівської спектроскопії визначено, що розроблений спосіб отримання композиту LiFePO_4/C шляхом відпалу порошку LiFePO_4 попередньо вимоченого в розчинах глюкози (або яблучної кислоти) є найбільш ефективним для отримання композиту LiFePO_4/C з електропровідним покриттям. Із застосуванням раманівської спектроскопії вивчено природу вуглецевого покриття на кристалі літій ферум(II) фосфату. Раманівські спектри композитів LiFePO_4/C отриманих з порошку відпаленого з глюкозою та яблучною кислотою мають яскраво виражені D ($\sim 1340 \text{ см}^{-1}$) і G ($\sim 1600 \text{ см}^{-1}$) піки, а також дві додаткові смуги при ~ 1200 і $\sim 1520 \text{ см}^{-1}$

отримані після розкладання основних піків. Відношення пікових інтенсивностей смуг D і G (I_D/I_G) має значення 1,02-1,06 для матеріалу отриманого після карбонізації глюкози та 1,01-1,02 для LiFePO_4/C відпаленого з яблучною кислотою, що означає наявність переважно sp^2 Карбону для якого характерна висока електронна провідність. Ці результати співвідносяться з літературними даними для яких відношення I_D/I_G становить $\sim 0,6-3$ для провідного вуглецевого покриття на поверхні LiFePO_4 . Показано, що не залежно від типу органічного прекурсор (яблучна кислота чи глюкоза) та часу відпалу (1-6 годин), при температурі 700°C отримується провідне вуглецеве покриття з переважаючим вмістом sp^2 Карбону. За даними Раман-спектрів виявлено, що залишки іонної рідини на поверхні кристалу LiFePO_4 призводять до утворення на ній додаткового sp^3 Карбону. Задля мінімізації окиснення кристалів LiFePO_4 оптимальним визначено відпал впродовж 1 години.

Для визначення концентрації Феруму (II) та Феруму (III) на поверхні кристалів LiFePO_4 нами застосовано рентгенівську фотоелектронну спектроскопію (XPS), що також дозволяє дослідити природу вуглецевого покриття на LiFePO_4 .

Проведений аналіз C 1S піку з розкладанням його на компоненти. Спектр складався з декількох компонент різної природи, де найінтенсивніший пік (77,5%) з енергією ~ 285 eV характеризує наявність sp^2 Карбону зі зв'язками C-C або C=C; також присутні піки, що можуть бути віднесені до оксигеновмісних функціональних груп.

Знято XPS спектр $\text{Fe}2p_{3/2}$ невідпаленого LiFePO_4 після синтезу та відпаленого композиту LiFePO_4/C . Порівняння спектрів двох зразків дозволило оцінити вплив стадії карбонізації вуглецевого прекурсор на LiFePO_4 , а саме можливе окиснення Fe(II). Піки з енергіями $\sim 709, 710, 711$ eV відповідають Ферум (II), а компоненти з енергіями 712-715 eV – Ферум (III). Розкладання спектру невідпаленого LiFePO_4 також дозволило отримати компоненти, що відповідають Ферум (II) та Ферум (III). Для обох зразків загальний вміст Ферум (II) становить $\sim 65\%$. Такі результати є підтвердженням того, що режим карбонізації вуглецевого прекурсор на поверхні LiFePO_4 , який запропонований нами (700°C , 1 год), не призводить до окиснення матеріалу.

За допомогою XPS-методу оцінено товщину вуглецевого покриття на поверхні LiFePO_4/C . Інтенсивність зафіксованих спектрів Феруму для LiFePO_4/C , отриманого після термічної карбонізації глюкози, була нижчою, ніж для спектрів Феруму для невідпаленого LiFePO_4 . Це пояснюється специфікою XPS методу, що в нашому випадку здатен аналізувати поверхню зразка з глибиною проникнення променю до 5 нм. Таким чином, нижчий відгук Феруму при аналізі відпаленого матеріалу є опосередкованим підтвердженням наявності вуглецевого покриття оптимальної товщини (до 4 нм), що отримане шляхом термічного розкладання органічного прекурсорю.

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

SUMMARY

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

The dissertation thesis for obtaining a Philosophy Doctor degree in the science of chemistry, speciality 02.00.04 – physical chemistry. – V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine. – Kyiv, 2018.

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. LiFePO_4 nanocrystals were synthesized for the first time in the ionic liquid reaction medium: molten chlorides, nitrates, acetates and choline chloride-diethylene glycol. Depending on the synthesis conditions (the choice of precursors, the composition of the reaction medium, the mechanism of heating and temperature) samples of different phase composition, morphology and dispersion are obtained.

Seven saline melts were tested as the reaction medium: NaCl-KCl , LiCl-KCl , LiNO_3 , $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3$, $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-LiNO}_3$, $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KNO}_3$ and $\text{CH}_3\text{COOK-Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. It is shown that in all mentioned melts, in addition to the LiCl-KCl eutectic, using a

$\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ precursor, a nanocrystalline LiFePO_4 synthesis is possible for 1 hour at 200-700 °C (depending on melt composition). It has been established that a stoichiometric ratio of the lithium, iron (II) and phosphorus precursors is required for the formation of LiFePO_4 . The excess of lithium in the molten salt medium causes the formation of Li_3PO_4 .

We have proposed a method for obtaining LiFePO_4 by ion exchange reaction using ammonium iron (II) phosphate as a base precursor and for the first time demonstrated the efficiency of choosing choline chloride-diethylene glycol (ChCl-DEG) ion liquid as a reaction medium. Thanks to the similarity of the crystalline structures of $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and LiFePO_4 , the production of lithium iron (II) phosphate occurs by replacing the NH_4^+ ion in NH_4FePO_4 with the Li^+ ion from the lithium salt. Thus, single-phase nanocrystalline LiFePO_4 samples of lamellar morphology were obtained in ChCl-DEG with CH_3COOLi and $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ precursors. It is shown that this morphology of synthesis products is due to the nature of the $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ precursor. Plates are formed from LiFePO_4 nanocrystals with a dominant edge in the bc plane and an average size of crystals near 30 nm, increasing up to ~ 60 nm during annealing. Unlike molten salts, the formation of lithium iron (II) phosphate in ChCl-DEG is not affected by the excess of lithium ions. The formation of nanocrystalline LiFePO_4 with lamellar morphology occurs at 245 °C. At a temperature of 200-220 °C, regardless of the time of synthesis (1-8 hours), the resulting precipitates are amorphous or amorphous with a small content of the crystalline phase.

Using microwave ultrahigh-frequency radiation, two variants of influence on phase composition, structure, morphology of obtained LiFePO_4 nanocrystals have been studied. In the first variant, a mixture of precursors $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CH_3COOLi and carbon black in ChCl-DEG were irradiated, in the second one – the same mixture of starting substances in the solid state (without ChCl-DEG). It was found that the reason for heating and interaction of precursors is the absorption of microwave radiation by the reaction medium, with several possible mechanisms: due to the presence of DEG, ionic conductivity of the liquid reaction medium and electron conductivity in solids where electromagnetic radiation leads to currents that promote heating the material.

It has been determined that microwave radiation with a power of 1150 W and a duration of ~ 10 minutes is the optimal mode for liquid phase formation of LiFePO_4

nanocrystals. For a solid-phase microwave option, the optimal power is 460 W with a duration of ~ 3 minutes. Obtained samples of microwave processes contain amorphous phase and require long annealing resulting in nanocrystalline LiFePO_4/C with small impurities Li_3PO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, Fe_2O_3 . For samples obtained in the choline chloride with diethylene glycol microwave heating characteristic is lamellar morphology – the same as for LiFePO_4 obtained by thermal heating, but in the case of using microwave irradiation plates are smaller. This indicates that the reaction mechanism of LiFePO_4 synthesis does not change in the microwave synthesis, but the reaction rate is significantly increased. In the case of a solid-phase microwave process, there are almost no plates observed in the synthesis of ChCl-DEG with the same precursors. According to microphotos and the calculation of Scherrer formula, the samples obtained at solid state microwave process have different morphology and dispersion – a rod-like and spherical crystals with a size of ~ 50 nm to several hundred nanometers.

The formation of LiFePO_4 using $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as the base precursor in the liquid phase medium of ChCl-DEG and the solid phase variant, allowed to obtain better cathodic materials compared to samples synthesized in salt melts. A cathode material with high electrochemical characteristics was obtained. The best characteristics of the cathode material were obtained during the synthesis with thermal heating of CH_3SOOLi and $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ precursors in the ionic liquid. During their testing, there is a reversible process of Li^+ inclusion/extraction at 3.4-3.5 V (according to Li/Li^+), stable cycling at a material capacity of ~ 135 mAh/g and a high Li^+ diffusion coefficient $1.3 \cdot 10^{-10}$ cm^2/s (the theoretical value of D_{Li} for LiFePO_4 is $1 \cdot 10^{-15}$ cm^2/s).

The influence of the composition of precursors of Iron, Phosphorus and Lithium on the physical-chemical properties of LiFePO_4 obtained in ChCl-DEG was found. The following Iron (II) precursors have been studied: the Mora salt $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Iron (II) oxalate $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Iron (II) gluconate $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2\text{Fe}$. The source of Phosphorus was $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, and Li_2CO_3 or CH_3COOLi were used as Lithium precursors. The study of the interaction of Iron (II) precursors with lithium salts showed that there is a slow reaction of the formation of nanocrystalline LiFePO_4 for all of them. Thus, at a temperature of 245 °C, the reaction of LiFePO_4 formation takes only 14 hours (for

$\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in ChCl-DEG we obtained a nanocrystalline LiFePO_4 at 245 °C for 1 hour). Changing the lithium precursor does not affect the process speed and the end product. In the case of using $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as a Iron (II) precursor, a nanocrystalline LiFePO_4 without impurities was obtained, for two other precursors ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2\text{Fe}$) the synthesis product has impurities of Li_3PO_4 phases, $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, Fe_2O_3 .

Target reaction using the Mora salt occurs when a double Lithium surplus, the stoichiometric ratio of precursors leads to the formation of impurities. The reason for the formation of impurities using $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2\text{Fe}$ precursors is their thermal instability at the synthesis temperatures. The morphology of LiFePO_4 obtained from the use of $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ precursor differs from the results using $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: if the latter was formed from plates, then we obtained samples of fractal structure. Compared to LiFePO_4/C , obtained using $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, for a material with $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ there is a deterioration in electrochemical characteristics associated with the morphology of the synthesized LiFePO_4 . This is noticeable when comparing the capacity of the cathode (Q) and the diffusion coefficient of lithium ions (D_{Li}) in the electrode material. For lithium iron (II) phosphate synthesized from $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ they make $Q = 60 \text{ mAh/g}$, $D_{\text{Li}} = 7.9 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $Q = 135 \text{ mAh/g}$, $D_{\text{Li}} = 1.3 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectively. Such a decrease in Q and D_{Li} is unambiguously due to the complication of the diffusion mechanism in the material obtained from $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

The production of lithium iron (II) phosphate with lead carbon (LiFePO_4/C) is an important stage in the synthesis of cathode material with high reversible diffusion of lithium ions in LiFePO_4 and its electronic conductivity component. Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy were used to control the nature and composition of the surface of LiFePO_4/C composite. The formation of a carbon coating on LiFePO_4 with a predominant content of the lead sp^2 carbon and the carbonization of the carbon precursor are established, which does not lead to the oxidation of LiFePO_4 .

Using Raman spectroscopy, it has been determined that the developed method for obtaining a LiFePO_4/C composite by annealing of LiFePO_4 powder pre-soaked in solutions of glucose (or malic acid) is most effective in obtaining a LiFePO_4/C composite

with an electrically conductive coating. Using the Raman spectroscopy, the nature of the carbon coating on the crystal of lithium iron (II) phosphate was studied.

The Raman spectra of the LiFePO_4/C composites obtained from an annealed powder with glucose and malic acid have pronounced D ($\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$) and G ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) peaks, as well as two additional bands at ~ 1200 and $\sim 1520 \text{ cm}^{-1}$ obtained after the expansion of main peaks. The ratio of peak intensities of lines D and G ($I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$) has a value of 1.02-1.06 for the material obtained after glucose carbonation and 1.01-1.02 for LiFePO_4/C annealed with malic acid, which means that there is predominantly sp^2 carbon which is characterized by high electron conductivity.

These results correlate with previously published data for which the ratio of $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ is ~ 0.6 -3 for a conductive carbon coating on the surface of LiFePO_4 . It has been shown that, irrespective of the type of organic precursor (malic acid or glucose) and annealing time (1-6 hours), a conductive carbon coating with a predominant content of sp^2 carbon is obtained at $700 \text{ }^\circ\text{C}$. According to the Raman spectra, it was found that the remains of the ionic liquid on the surface of LiFePO_4 crystal lead to the formation of additional sp^3 carbon. In order to minimize the oxidation of LiFePO_4 crystals, an optimal annealing is detected within 1 hour.

We used X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to determine the concentration of Iron (II) and Iron (III) on the surface of LiFePO_4 crystals and the nature of the carbon coating on it. The C analysis of 1S peak was performed with its expansion into components. The spectrum consisted of several components of different nature, where the most intense peak (77.5%) with an energy of $\sim 285 \text{ eV}$ characterizes the presence of sp^2 Carbon with bonds C-C or C=C. Also, there are that can be classified as oxygen-containing functional groups and correspond to sp^3 Carbon.

The XPS $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ spectrum of non-annealed LiFePO_4 after synthesis and annealed LiFePO_4/C composite was obtained. The comparison of the spectra of two samples allowed to estimate the influence of the carbonization stage of the carbon precursor on LiFePO_4 , namely the possible oxidation of Fe (II). Peaks with energies $\sim 709, 710, 711 \text{ eV}$ correspond to Iron (II), and components with energies 712 - 715 eV – Iron (III). The decomposition of the spectrum of non-annealed LiFePO_4 also allowed the components

corresponding to Iron (II) and Iron (III) to be obtained. For both samples, the total content of Iron (II) is ~ 65%. These results confirm that the carbon dioxide carbonization regimen on LiFePO_4 surface proposed by ourselves (700 °C, 1 h) does not lead to the oxidation of the material.

Using the XPS method, the thickness of the carbon coating on the LiFePO_4/C surface was estimated. The intensity of the fixed iron spectra for LiFePO_4/C , obtained after thermal glucose carbonization, was lower than for the iron spectra for non-annealed LiFePO_4 . This is due to the specifics of the XPS method, which in our case is capable of analyzing the surface of the sample with a depth of ray penetration up to 5 nm. Thus, the lower iron response in the analysis of annealed material is indirectly confirmed by the presence of a carbon coating of optimum thickness (up to 4 nm) obtained by thermal decomposition of the organic precursor.

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

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Потапенко О.В. Середньотемпературний синтез та електрохімічні властивості нанокompозиту «C/LiFePO₄» - 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 LiFePO₄/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. Малёванный С.М. Синтез в ацетатных расплавах нанокристаллов композита LiFePO₄/C и свойства катодного материала на их основе / С.М. Малёванный, **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. Малёванный С.М. Жидкофазный синтез нанокристаллов LiFePO₄ и электрохимические свойства катодов на их основе / С.М. Малёванный, **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 LiFePO₄/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. <https://doi.org/10.2298/JSC171028036G>

Особистий внесок здобувача: синтез нанокompозиту, приготування катодної маси, електрохімічне тестування катоду, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису.

які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

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.

ЗМІСТ

	стор
АНОТАЦІЯ	2
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	19
ВСТУП.....	20
Розділ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	25
1.1. Літій-іонні батареї: стан та перспективи.	25
1.2. Катодні матеріали для електродів літій-іонних джерел струму.....	30
1.3. LiFePO_4 як катодний матеріал літій-іонних батарей.	39
1.4. Методи синтезу LiFePO_4	46
1.4.1. Твердофазний метод.	46
1.4.2. Механотермічна активація.	47
1.4.3. Карботермічне відновлення.	48
1.4.4. Мікрохвильовий синтез.	49
1.4.5. Гідротермальний метод.	50
1.4.6. Золь-гель синтез.	51
1.4.7. Метод співосадження.	52
1.4.8. Поліольний метод.	54
1.4.9. Метод спреї-піролізу.	54
1.4.10. Інші методи синтезу.....	55
1.5 DES як новий клас іонних рідин.....	56
1.6 Висновки до розділу 1.	60

Розділ 2. ВИХІДНІ РЕАГЕНТИ, МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА ДОСЛІДЖЕНЬ.....	63
2.1. Вихідні реагенти.....	63
2.1.1. Метод синтезу базового прекурсор $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	63
2.2. Методи виготовлення електродів та електрохімічної комірки.	65
2.3. Гравіметричний метод визначення вмісту карбону в композиті LiFePO_4/C	69
2.4. Характеризація синтезованих зразків.	70
2.4.1. Рентгенофазовий аналіз.....	70
2.4.2. Електронна мікроскопія.	71
2.4.3. Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія.....	71
2.4.4. Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія.....	72
2.4.5. Раманівська спектроскопія.....	72
2.4.6. Метод циклічної вольтамперометрії.....	73
2.4.7. Гальваностатичний метод.	73
2.4.8. Спектроскопія електрохімічного імпедансу.	73
Розділ 3. СИНТЕЗ LiFePO_4/C В СОЛЬОВИХ РОЗПЛАВАХ.....	74
3.1 Висновки до розділу 3.	85
Розділ 4. СИНТЕЗ LiFePO_4/C З ВИКОРИСТАННЯМ $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ У ЯКОСТІ БАЗОВОГО ПРЕКУРСОРУ	87
4.1. Синтез LiFePO_4/C в рідиннофазному середовищі ChCl-DEG	87
4.2. Синтез LiFePO_4/C в рідиннофазному середовищі ChCl-DEG з використанням НВЧ-нагріву.....	100
4.3 Твердофазний синтез LiFePO_4/C з використанням НВЧ-нагріву.	107
4.4 Висновки до розділу 4.	113

Розділ 5. РІДИННОФАЗНИЙ СИНТЕЗ LiFePO_4/C В СЕРЕДОВИЩІ CHCl_3 -DEG З ВИКОРИСТАННЯМ У ЯКОСТІ ПРЕКУРСОРІВ ФЕРУМУ(II) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ТА $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2\text{Fe}$	115
5.1 Висновки до розділу 5.	125
ВИСНОВКИ.....	127
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	130
ДОДАТОК	

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

- ЛІА – літій іонні акумулятори;
- НВЧ – надвисокочастотне випромінювання;
- ХДС – хімічні джерела струму;
- CV – циклічна вольтамперометрія;
- ChCl – холін хлорид;
- ChCl-DEG – іонна рідина холін хлорид-діетиленгліколь;
- DEG – діетиленгліколь;
- DES – глибоко евтектичні розчинники;
- DMC – диметилкарбонат;
- EC – етиленкарбонат;
- EDX – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія;
- EIS – метод електрохімічного імпедансу;
- JCPDS (ICDD) – Міжнародний центр дифракційних даних;
- LiBOB – літій біс-оксалатоборат;
- SEM – скануюча електронна мікроскопія;
- TEM – трансмісійна електронна мікроскопія;
- XRD – рентгенофазовий аналіз;
- XPS – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія;

ВСТУП

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 літійуванні 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 ($245\text{ }^\circ\text{C}$) 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 нанокомпозиту (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 нанокомпозиту 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 нанокомпозиту 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.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Літій-іонні батареї: стан та перспективи.

Більшість існуючих хімічних джерел струму (ХДС) використовують Літій, адже він забезпечує велику питому ємність завдяки одному з найнижчих електрохімічних еквівалентів. Також цей елемент є найсильнішим відновником відносно таких окисників та їх сполук як Флуор, Оксиген, Нітроген. Все це дозволяє літійевим джерелам струму мати високу питому енергію у порівнянні з іншими ХДС (рис. 1.1), що дуже важливо для функціонування портативної техніки та електротранспорту. Наразі поширені невеликі літійеві батареї, що використовуються в портативній електроніці. Висока ціна масивних літійевих джерел струму, наприклад для електромобілів, є основним фактором, що стримує їх широке застосування [1, 2].

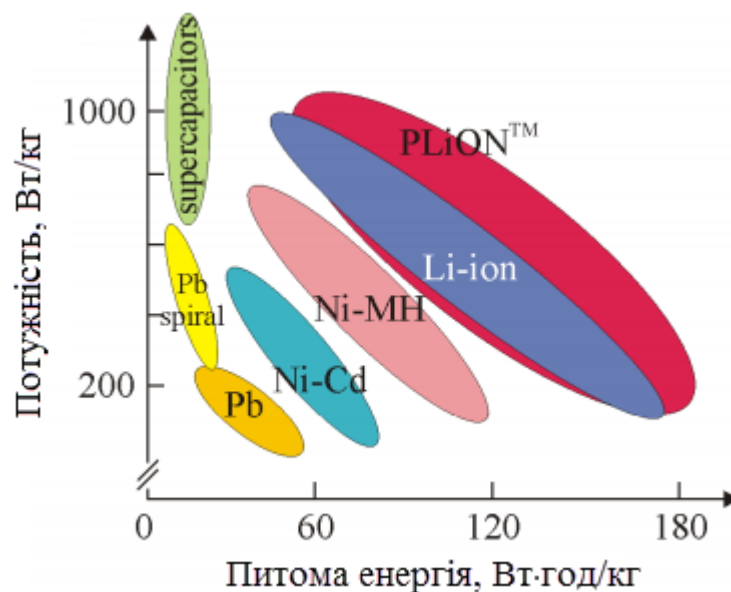


Рисунок 1.1 – Співвідношення питомої енергії та потужності ХДС [1].

Спершу будова літійевих батарей передбачала позитивний електрод де відбувається літіювання/делітіювання твердої фази MoO_3 , TiS_2 або V_6O_{13} і використання негативного електроду з металічного літію. Однак такий анод мав ряд істотних недоліків. При зарядці батареї металічний літій, що утворювався на електроді, ріс у вигляді дендритів, а не лягав рівним шаром на поверхню. Тому був розроблений літій-іонний акумулятор (ЛІА), що повністю замінив батареї з

електродом із металічного літію. В конструкції такого акумулятора замість чистого металу використовуються його сполуки. Тому вважається, що в літій-іонному акумуляторі позитивний і негативний електроди є фазами включення літій іонів. У них Літій знаходиться в іонній формі, а електроди значно відрізняються потенціалами. Це дозволяє уникнути утворення дендритів і підвищити корозійну стійкість акумулятора, але при цьому маса негативного електрода збільшується і знижується питома ємність. [1–4].

Перші літій-іонні акумулятори були створені не так давно, але масштаби їх використання зростали небувалими темпами, і на сьогодні світове виробництво ЛІА обчислюється мільярдами одиниць на рік, а продажі досягли десятків мільярдів доларів. Настільки широке поширення за порівняно короткий термін ЛІА отримали завдяки високій питомій енергоємності та надійності. Саме використання малогабаритних і зручних акумуляторів стало поштовхом до розвитку портативної і переносної електроніки – засобів зв'язку, ноутбуків, цифрових фото- і відеокамер, бездротового інструменту та ін. Важливим є і погіршення екологічної ситуації в світі, яке багато в чому визначається викидами в навколишнє середовище вихлопних газів автотранспорту і теплових електростанцій. Для зниження їх обсягів стали використовувати енергію поновлюваних джерел, а саме – енергію сонця, вітру, морських припливів. Але дія таких джерел є циклічною, тому для їх ефективного використання необхідні системи акумулявання енергії. Як найбільш перспективні серед таких систем розглядають літій-іонні акумулятори. Вони можуть служити, зокрема, джерелами енергії для електромобілів, гібридних автомобілів, підводних човнів і ряду інших засобів пересування; в даний час їх уже активно використовують у багатьох електронних пристроях і інструментах. Все це дає підставу вважати ЛІА одним з найбільш перспективних наукомістких продуктів [1-8].

За показниками питомої енергоємності сучасні ЛІА помітно перевершують інші типи акумуляуючих пристроїв, що багато в чому обумовлено властивостями Літію – найбільш легкого металу з найвищим негативним електрохімічним потенціалом. Такі властивості Літію дозволили довгий час активно використовувати

його в якості електродного матеріалу. Теоретична ємність анодного матеріалу з графіту становить 372 мАгод/г, а катодного матеріалу з літій кобальтату – 274 мАгод/г. Однак в силу ряду причин їх потенціал неможливо використовувати повністю, тому на практиці ємність аноду та катоду не перевищує 320 і 140 мАгод/г відповідно [5,9]. З огляду на повний склад акумулятора, при різниці потенціалів 3-4 В можна стверджувати, що отримані до теперішнього часу показники питомої енергії ЛІА близькі до межі, якої можна досягти використовуючи традиційні електрохімічні системи. Проте слід відзначити значний прогрес в технології ЛІА в останнє десятиліття. Так, актуальною є розробка методів підвищення потужності роботи та швидкості заряду і розряду акумуляторів [1,3].

Наразі, особливістю сучасних досліджень є активне використання наноматеріалів. Останні впевнено зайняли ніші, в яких ще донедавна панували аморфні або кристалічні матеріали. Ідея про те, що наноматеріали можна використовувати в ЛІА не нова. Застосування таких матеріалів має виявитись більш продуктивним. Так, анодні наноматеріали на основі Стануму і Силіцію вже в найближчі роки можуть замінити графіт, оскільки вони відрізняються великою швидкістю процесів заряду, розряду і високою щільністю акумулявання літію. Однак надійність їх роботи і висока ємність досягаються лише при зменшенні розмірів частинок, застосуванні пористих наноструктур або тонких плівок. Саме перехід до наноматеріалів дозволяє вирішити одну з головних проблем, що виникають при використанні анодів на основі Силіцію і Стануму, – руйнування матеріалу за рахунок значних змін об'єму в ході інтеркаляції іонів літію, і домогтися високих електрохімічних характеристик при циклюванні. Уже зараз отримують матеріали на основі наноструктурованих матеріалів на основі Стануму ємністю 500 мАгод/г, які виявляються стабільними в ході більш ніж 200 циклів. Високі значення ємності отримані і для оксидів перехідних металів. Однак їх хорошого циклювання вдалося домогтися лише при використанні нанодисперсних зразків або нанокомпозитів. Характерно, що продукти включення іонів літію в такі системи є композитами літій оксиду з наночастинками металів або інтерметалідів з ще меншим розміром. У випадку іншого перспективного матеріалу – літій титанату,

перехід до нанорозмірних частинок дозволяє вирішити проблему низької електронної провідності. Широкому використанню ряду оксидних наноматеріалів в якості анодів заважає високе значення робочого потенціалу [1, 8-11].

Важливою частиною літій-іонного акумулятора є електроліт. Він повинен бути безпечним, стійким до сильних окисників та відновників, витримувати напруги заряду до 5 В та мати якомога нижчу вартість. Наразі науковці працюють над оптимізацією трьох типів електролітів – це розчини солей літію в апротонних розчинниках, тверді електроліти та тверді полімерні електроліти.

У якості апротонних розчинників (не містять груп OH і NH) застосовують суміші ефірів. Апротонні розчинники мають меншу полярність, ніж вода, тому розчинність і ступінь дисоціації солей у них істотно нижчі. Задля забезпечення хорошої розчинності обирають літієві солі з великими однозарядними аніонами, у яких через великі кількості аніон-аніонних контактів кристалічні фази малостійкі. Серед таких солей літій перхлорат LiClO_4 , літій біс-оксалатоборат $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (LiBOB), літій тетрафлуороборат LiBF_4 , літій гексафлуорофосфат LiPF_6 та літій гексафлуороарсенат LiAsF_6 . Ці солі є дуже гігроскопічними, тому їх повне зневоднення викликає значні труднощі. Одним з найпопулярніших складом електроліту є одномолярний розчин літій гексафлуорофосфату в етиленкарбонаті-диметилкарбонаті (EC-DMC), що при кімнатній температурі має питому електропровідність $\sim 0,01$ См/см [12].

Перовскіти сімейства катіондефіцитних складних оксидів, наприклад, $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ використовують у якості керамічних літієвих електролітів, що не поступаються по провідності рідким апротонним електролітам. При $x < 1/6$ частина катіонних позицій вакантна по яким можливе перескакування іонів літію. Передбачається двовимірна провідність, адже катіони впорядковані пошарово. Хімічна і термічна стійкість є серйозною перевагою таких матеріалів, але великою проблемою залишається забезпечення надійності контакту з електродами [1,5].

Тверді полімерні електроліти – це переохолоджені в'язкі розчини літієвих солей в розплавлених органічних полімерах, наприклад, поліетиленоксиді. На відміну від керамічних, вони є пластичними, забезпечують хороший контакт і

гнучкість. Як і у випадку керамічних електролітів, тверді полімерні електроліти можуть виконувати роль сепараторів і при потребі використовуються у контакті з металічним літієм, але при цьому термодинамічно нестійкі мають низьку провідність і схильні до кристалізації. Ці недоліки є причиною низького рівня впровадженості таких електролітів в літій-іонних акумуляторах. Найбільше поширення отримали рідкі електроліти, однак ведуться інтенсивні дослідження для можливості застосування інших типів електролітів (композиційних, керамічних, полімерних) [1,12].

Вирішення завдання підвищення енергоємності і потужності ЛІА ускладнюється істотно меншою ємністю катодних матеріалів, яка навіть для кращих зразків не перевищує третини від ємності анодів на основі Стануму (рис.1.2.). Тому дослідження в цьому напрямку є ще більш актуальними. Так досить привабливим є досягнення в галузі використання катодів на основі оксидів ванадію, силікатів, а особливо фосфатів перехідних елементів. Серед них найбільшу увагу привертає літій ферум(II) фосфат [10].

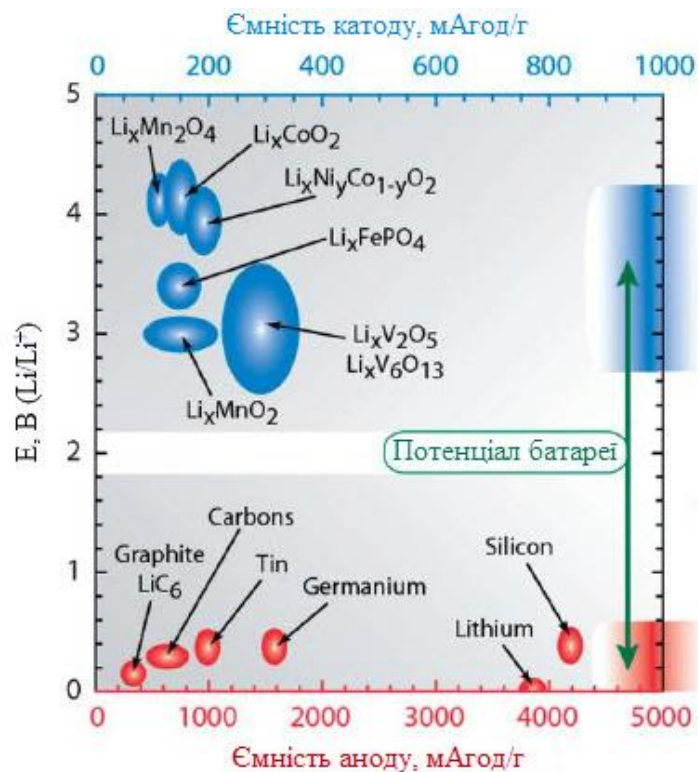


Рисунок 1.2 – Ємність та робочі потенціали катодів та анодів літій-іонних батарей [10].

Використання наноматеріалів буде забезпечувати динамічний розвиток ЛІА в найближчі роки, включаючи вирішення проблем підвищення їх питомої ємності, надійності, стабільності при циклюванні і забезпечення високих швидкостей заряду і розряду. У зв'язку з цим ЛІА, безсумнівно, збережуть домінуючу роль для енергопостачання портативних електронних пристроїв і будуть активно використовуватися в інших областях сучасної індустрії [1].

1.2. Катодні матеріали для електродів літій-іонних джерел струму.

Ключовим компонентом літій-іонних акумуляторів є катодний матеріал, що визначає електрохімічні показники батарей. Він має бути простим у виготовленні, складатися з дешевих матеріалів, що легко утилізуються, та мати високу термічну стабільність. Матеріал позитивного електроду має бути здатним до оборотного літіювання/делітіювання. Для цього необхідною умовою є наявність у його складі елемента, що може оборотно окиснюватись зі збереженням вихідної структури матеріалу. Найчастіше таким елементом виступає d-елемент в нижчому ступені окиснення. У р-елементів також можуть бути змінні ступені окиснення, але велика різниця в радіусах і наявність у неповновалентного катіона активної стереохімічної неподіленої пари не дозволяють зберігати вихідну координацію при окисненні [13].

Катодний матеріал повинен мати високу провідність іонів літію та електронну складову провідності на всіх стадіях заряду-розряду. Менша з них лімітує кінетику переносу іонів літію з глибини кристалу твердої фази до поверхні контакту з електролітом і навпаки з електроліту в катодний матеріал і таким чином лімітує густину струму. Зміни в розмірах матеріалу при літіюванні/делітіюванні повинні бути мінімальними, адже можлива поява механічних напруг в електроді, що призведе до руйнування матеріалу і погіршення контакту з підкладкою. Також бажано щоб електродний потенціал окислювально/відновної системи мав показники в межах 3,0-4,5 В відносно Літію, адже більші значення призведуть до розкладання електроліту в процесі заряду, а менші не забезпечать великих потужностей і питомої енергії [1, 13].

Найбільший інтерес викликають окисно/відновні системи на основі d-елементів четвертого періоду, серед яких: Хром, Ванадій, Манган, Ферум, Купрум, Кобальт, Нікель. Але не завжди окисно/відновні пари d-елементів задовольняють умови збереження вихідних координацій. Октаедрична координація характерна для всіх перерахованих катіонів металів, але при цьому Cu^{2+} , низькоспінові Co^{2+} і Ni^{3+} , високоспіновий Mn^{3+} мають схильність до значних змін октаедру внаслідок ефекту Яна-Теллера (сукупність ефектів, пов'язаних із взаємодією орбітальних станів електронів і спотворень поля кристалічної решітки). У той же час для того ж елемента з іншим ступенем окиснення це не властиво. В тетраедричних координації можуть перебувати Co^{2+} і Mn^{2+} , але для більш окиснених форм вона є нестійкою. Тому тетраедрично координований іон Mn^{2+} в м'яких умов не окиснюється, а в жорстких окиснюється з руйнуванням структури, тоді як в октаедричній формі йон Mn^{2+} окиснюється дуже легко [13, 14].

Якщо катіони d-елементів в різних ступенях окиснення розміщені в одній фазі досить близько, то зазвичай вони забезпечують електронну провідність напівпровідникового, а в деяких випадках металічного типу. Але можливі випадки, коли окиснена і відновлена форми утворюють різні фази. Якщо окиснена фаза позбавлена d-електронів, вона може стати діелектриком. Виникає ізолюючий прошарок після делітіювання з верхнього шару кристалу, і йони літію з внутрішньої частини кристалу перестають екстрагуватися. Тому позиції Літію в структурі, для забезпечення літій-іонної провідності, повинні з'єднуватися між собою з утворенням безперервної системи. Через що в катодних матеріал завжди присутні міграційні шляхи в одному або декількох вимірах. Окиснення d-елемента у процесі роботи, призводить до зменшення радіусу та стиснення структури, але утворення літієвих вакансій при цьому зумовлює розширення, що утворюються через відштовхування аніонів, які оточують вакансію. Ці два ефекти частково або повністю можуть компенсувати одне одного, але в деяких випадках (наприклад, в шаруватих структурах) розширення в одному напрямку супроводжується стисненням в іншому, що спричинює механічні напруження навіть якщо об'єм матеріалу не змінюється [13, 14].

Найбільш комерціалізованим катодним матеріалом для літій-іонних акумуляторів є LiCoO_2 . Він характеризується великими швидкостями переносу електронів та іонів літію. Висока іонна провідність зумовлена шаруватою структурою LiCoO_2 з двовимірної сіткою об'ємних каналів. У структурі LiCoO_2 октаедри CoO_6 пов'язані попарно ребрами і утворюють негативно заряджені шари CoO_2 , які стабілізовані і екрановані шарами октаедрично координованих іонів літію (рис. 1.3). При цьому іони літію можуть вільно переміщатися в площині шару, інтеркалюватися і деінтеркалюватися в дану структуру в значних кількостях з одночасною зміною ступеня окислення кобальту $\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+4}$ [15].

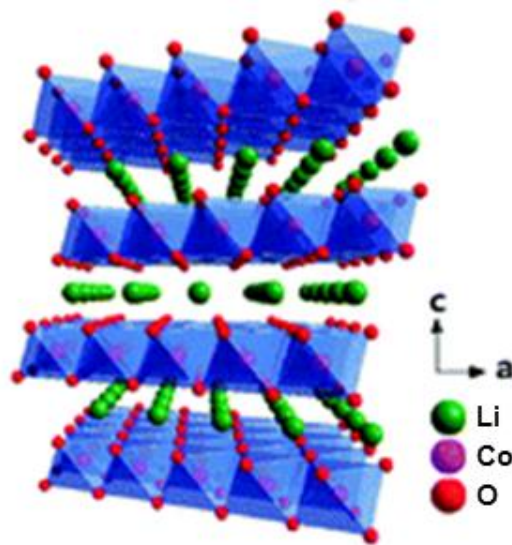


Рисунок 1.3 – Кристалічна структура LiCoO_2 [15]

Катод на основі LiCoO_2 має досить високі значення робочих потенціалів (3.6-4 В) і теоретичної ємності. Однак діоксид кобальту, який повинен формуватися в ході заряду, нестабільний, тому катодні матеріали на основі літій кобальтату зазвичай використовують лише близько половини теоретичної ємності (140 мАгод/г). Це пов'язано з тим, що при вилученні більшої частини іонів літію, структура втрачає стабільність через взаємне відштовхування/зближення однойменно заряджених шарів [3]. Крім того, якщо заряд акумулятора проводити досить швидко при високій різниці потенціалів, формування на поверхні частинок катодного матеріалу нерівноважних фаз може привести до самозаймання, отже, такий акумулятор буде не зовсім безпечний. Також кобальт досить дорогий та потребує утилізації задля уникнення екологічних проблем [4, 16].

Велика увага приділялась дослідженню властивостей LiCoO_2 допованого іншими металами з метою поліпшення його електрохімічних характеристик і зниження собівартості. Використання таких допантів, як Нікель, Ферум або Манган, покращує процес заряду-розряду електродів за рахунок стабілізації структури і зменшення ймовірності фазових переходів [4].

Літійований оксид нікелю розглядався у якості альтернативи LiCoO_2 оскільки його вартість і токсичність істотно нижче, а практична питома ємність (140 мАгод/г) одна з найбільших серед відомих літійованих оксидів металів. Однак в промислових літій-іонних акумуляторах він використовується мало, через труднощі одержання цієї сполуки зі стехіометричним і відтворюваним складом, що пов'язані з можливістю іонів Ni^{2+} заміщати позиції Li^+ під час синтезу та делітіюванні, блокуючи дифузійні шляхи іонів літію. Також LiNiO_2 є навіть більш термічно нестійким, ніж LiCoO_2 . Встановлено, що часткове заміщення Ni на Co є ефективним способом стабілізації структури, а додавання невеликої кількості Al та Mg може покращити термічну стабільність та електрохімічні характеристики. Як результат, катод $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ знайшов комерційне використання, наприклад, в батареях Panasonic для електромобілів [4,10].

Літійовані оксиди мангану є найбільш дешевими і доступними. Вони відрізняються досить високим потенціалом розряду, хорошою термічною стійкістю та нетоксичні. Найбільшу увагу привертає літій-манганова шпінель LiMn_2O_4 (рис. 1.4).

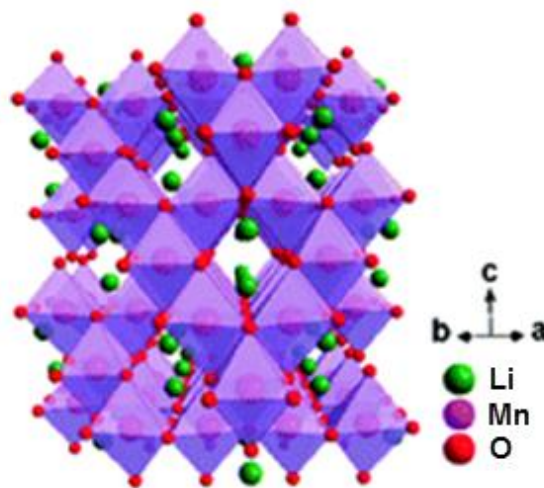


Рисунок 1.4 – Кристалічна структура LiMn_2O_4 [15].

Для неї характерні структурні та фазові переходи, що відбуваються в процесі заряду-розряду, які супроводжуються великими змінами в об'ємі катодного матеріалу і призводять до незворотних змін в структурі катода [15]. До недоліків LiMn_2O_4 можна віднести нижчу теоретичну питому ємність – 148 мАгод/г та достатньо високий саморозряд особливо при підвищених температурах. Для усунення недоліків літійованих оксидів мангану застосовують, як у випадку з кобальтатом і нікелатом літію, методи модифікації поверхні та допування, наприклад, Ni та Co. Так, досліджуються сполуки $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, синтезована нова впорядкована мезопориста літій-збагачена шпінель $\text{Li}_{1.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ з покращеними електрохімічними характеристиками [4, 13].

Ще одним класом катодних матеріалів ЛІА є ортосилікати складу Li_2MSiO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$) (рис.1.5). Вони привернули до себе увагу як новий клас катодних матеріалів порівняно недавно. Їх шарувата структура на основі октаедрів перехідного металу і тетраедрів SiO_4 забезпечує можливість двовимірної дифузії [15, 17].

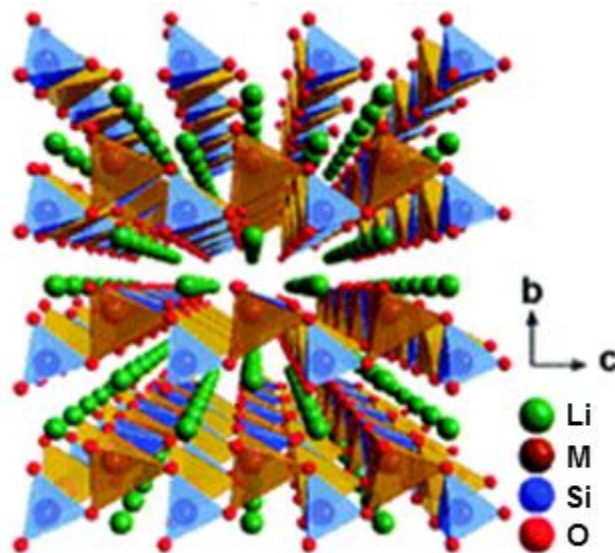


Рисунок 1.5 – Кристалічна структура Li_2MSiO_4 [15].

Їх основним недоліком є низька провідність. Так для $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ вона становить – $5 \cdot 10^{-16} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а для $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ – $6 \cdot 10^{-14} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Основними методами, що використовуються для подолання низької провідності Li_2MnO_4 є зменшення розміру часток і їх покриття вуглецем. Наприклад, матеріали на основі $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ з вуглецевим покриттям і розміром частинок $\sim 100 \text{ нм}$ показали ємність, близьку до

розрахункової, але після 15 циклів вона виявилася <100 мАгод/г. Причиною швидкого зниження ємності $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ при циклюванні вважають руйнування структури при деінтеркаляції іонів літію [17,18]. Певний інтерес можуть представляти композиційні матеріали на основі $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ з вуглецевим покриттям, але і для них характерна висока необоротна ємність на першому циклі. До тепер, з розглянутих силікатних матеріалів, лише для нанокompatитів на основі $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ вдалося досягти хороших результатів при циклюванні. Проте при поліпшенні провідних властивостей і підвищенні стабільності циклювання силікатні матеріали мають перспективи для використання в якості катодів [19].

Увагу дослідників привертають також матеріали на основі оксидів ванадію (рис. 1.6). На відміну від багатьох інших перехідних елементів, ванадій може порівняно легко міняти ступінь окислення від V^{2+} до V^{5+} . У його пентаоксид можна включати до трьох іонів літію, що відповідає розрядній ємності 883.5 мАгод/г, яка більш ніж в 5 разів перевищує ємність комерційних катодних матеріалів ЛІА. Однак, включення іонів літію призводить до суттєвих змін, що характерні для структур зі слабкою взаємодією між шарами. Разом з тим цим фактором визначається легкість дифузії іонів літію в структурах. Крім того, потенціал катодних матеріалів на основі оксиду ванадію істотно змінюється в процесі розряду. Так, включення першого іону літію в V_2O_5 протікає в інтервалі потенціалів від 3,5 до 2,5 В, тоді як при включенні наступних атомів потенціал знижується до 1,5 В, а зміна структури стає незворотною [20,21].

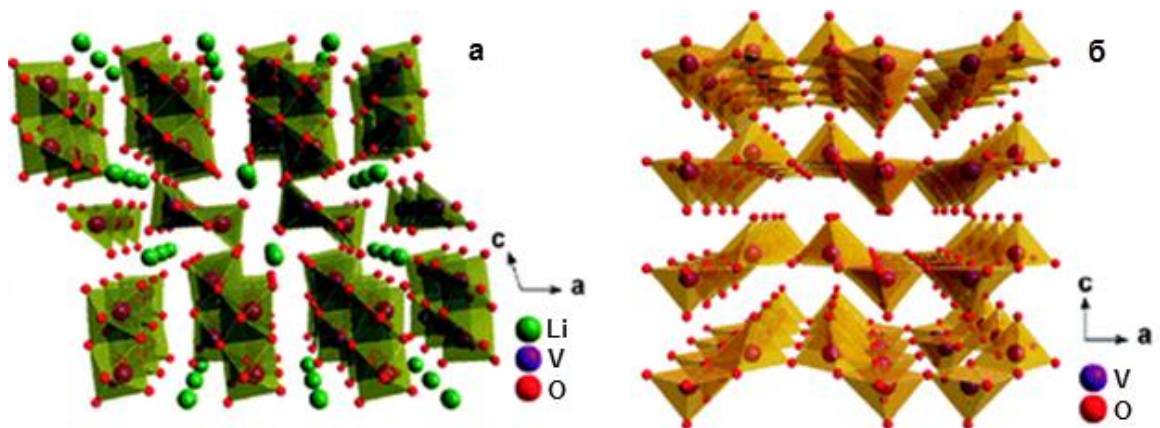


Рисунок 1.6 – Кристалічна структура LiV_3O_8 (а) та V_2O_5 (б) [15].

Ситуація з оборотністю роботи катодних матеріалів на основі оксидів ванадію принципово змінюється при їх використанні у вигляді дуже тонких плівок або наноструктур. Для таких електродів вдається досягти досить високих значень ємності та непоганого циклювання. Наприклад, зниження товщини плівок V_2O_5 до 200 нм дозволило протягом 100 циклів підтримувати ємність катодного матеріалу на рівні не менше 450 мАгод/г [20]. Для поліпшення властивостей V_2O_5 проводять експерименти і з пористими плівками, використання яких дозволяє нівелювати зміну об'єму. Непоганих результатів можна досягти, застосовуючи в якості катодних матеріалів наночастинки (нанотрубки, наносфери та ін.) V_2O_5 . Застосування наноструктурованих матеріалів дозволяє уникнути ускладнень, пов'язаних зі зміною структури оксиду ванадію при включенні іонів літію, але для них характерна низька електронна провідність, для підвищення якої часто використовують гетеровалентне легування оксиду або застосовують його композити з вуглецем [21-25].

Перспективним підходом для поліпшення властивостей оксиду ванадію є отримання композиційних матеріалів і продуктів інтеркаляції в міжшаровий простір полімерів, що відрізняються високою електронною провідністю (поліаніліну, поліпірролу, політіюфену, поліетиленгліколю та ін.). Наприклад, показано, що продукт інтеркаляції поліаніліну в пентаоксид ванадію відрізняється стабільністю при тривалому циклюванні. [26].

В якості катодного матеріалу використовують і триванадат літію LiV_3O_8 . Структура якого залишається незмінною в широкому діапазоні вмісту Літію $Li_{1+x}V_3O_8$ ($0 < x < 4$). Він має досить високу електронну провідність, а коефіцієнт дифузії становить $\sim 1 \cdot 10^{-13}$ см²/с. Теоретична ємність для LiV_3O_8 дорівнює ~ 419 мАгод/г. Однак реально вдалося досягти значно менших значень, причому аморфний матеріал характеризується більшою стабільністю при циклюванні. Істотні переваги дає використання наноструктурованого LiV_3O_8 [27-28].

Ще одним рішенням проблеми удосконалення позитивного електрода полягає в заміні поширених кобальтатів літію на більш стабільні при циклюванні з'єднання.

Такою групою сполук є LiMPO_4 ($M^{2+} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$), що має структуру типу олівіну $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$ (рис. 1.7) [15].

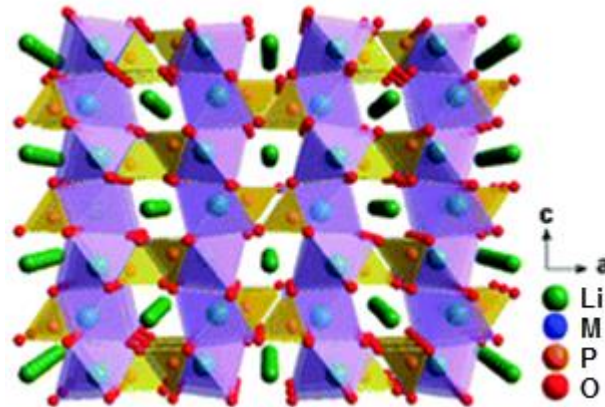


Рисунок 1.7 – Кристалічна структура LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) [15].

У LiMPO_4 ($M^{2+} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) кристалічні структури ромбічної симетрії побудовані з тетраедрів PO_4 і октаедрів FeO_6 , з'єднаних вершинами і ребрами. Катіони літію займають октаедри, зв'язані через порожні тетраедри лише в одному вимірі, що, звичайно, обмежує свободу їх переміщення (якщо в деяких місцях катіони Li^+ і M^{2+} поміняються місцями, то канал міграції буде блокований). Крім того, електронна провідність цих фаз є дуже малою. Це пов'язано з тим, що октаедри MO_6 з'єднуються вершинами, а не ребрами, а отже відстань $M-M$ збільшено в порівнянні з раніше розглянутими структурами. Однак істотно підвищити провідність вдається завдяки легуванню і створенню на поверхні зерен вуглецевого шару при синтезі. Найбільший інтерес в цій групі представляє LiFePO_4 [10,15].

Увагу дослідників привертають таворіти – сполуки, що мають молекулярну формулу LiMPO_4F і є похідними олівінових з'єднань. Вони мають хорошу термічну стабільність завдяки сильному зв'язку між фосфором і киснем. Вперше таворітове з'єднання LiVPO_4F було синтезовано шляхом карботермічного відновлення. Експериментальна ємність розряду, отримана для LiVPO_4F , становила 140 mAh/g . Такий матеріал показує хорошу термічну стабільністю та із 90% збереження ємності циклюється впродовж 400 циклів. Інший матеріал цього класу, складу LiFePO_4F , показує експериментальну ємність 150 mAh/g протягом 40 циклів [29, 30].

У якості катоду розглядають подвійний фосфат літію-ванадію $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Моноклінна структура матеріалу складається зі злегка викривлених октаедрів VO_6 і тетраедрів PO_4 , що утворюють тривимірну сітку зі сприятливими каналами для дифузії іонів літію, що забезпечує стабільність при циклюванні [31, 32].

Борати з хімічною формулою LiMBO_3 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) представляють собою новий клас катодних матеріалів, який показує теоретичну ємність ~ 220 мАгод/г. Експериментальна ємність LiFeVO_3 дорівнює 91,8 мАгод/г, а ємність композиту LiFeVO_3 з вуглецевим покриття збільшує розрядну ємність до 158 мАгод/г. LiMnVO_3 можна синтезувати в двох різних структурах: гексагональній та моноклінній. Гексагональна фаза працює при більш високих робочих напругах, але показує дуже низьку ємність [33].

В останні роки одним з перспективних напрямків вважається розробка композиційних катодних матеріалів, що складаються з двох компонентів, з метою використання переваг обох. Так, наприклад, кобальтат літію має високу кулонівську ємність і хороші електрохімічні характеристики, але досить дорогий і термічно нестійкий. Навпаки, літій-марганцева шпінель проявляє високу термічну стабільність і хорошу здатність до циклювання, але має меншу ємність. Композит з цих двох катодних матеріалів мінімізує недоліки індивідуальних речовин, як наслідок композиційний матеріал характеризується більшою потужністю, залишаючись при цьому стабільним і менш дорогим [34]. Синтезовані $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ композити. Показано, що такі електроди характеризуються більш стабільним циклюванням в широкому інтервалі густини струму в порівнянні з індивідуальними компонентами. Перспективним вважається композит $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Подвійний фосфат літію-титану $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ може оборотно включати іони літію, що супроводжується процесом окиснення-відновлення $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$. Розрядний потенціал $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ складає близько 2,5В, а теоретична питома ємність 138 мАгод/г. Він володіє високою іонною провідністю, величина якої істотно залежить від домішок і методу приготування. Показники розрядного потенціалу та теоретичної ємності $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ поступаються LiFePO_4 , але, на відміну від олівіну, він має високу провідність [35].

Цікаві результати отримуються при створенні композиційних катодів триванадату літію і пентаоксиду ванадію складу $0.8\text{LiV}_3\text{O}_8/0.2\text{V}_2\text{O}_5$ для яких отримана ємність 365 мАгод/г [36].

1.3. LiFePO_4 як катодний матеріал літій-іонних батарей.

Уперше можливість використання літій ферум(II) фосфату (LiFePO_4) в якості катодного матеріалу показала наукова група Гуденафа. Однак спочатку ідея комерціалізації цього матеріалу не розглядалась, оскільки він має низькі електропровідність і швидкість дифузії іонів літію. У той же час LiFePO_4 є екологічно безпечним і дешевим матеріалом, а за питомою ємністю він помітно перевершує LiCoO_2 [37, 38].

При заряді комірки на основі LiFePO_4 (рис. 1.8) прикладена різниця потенціалів створює два види струму – іонний і електронний. Електронний струм обумовлений рухом електронів від катода до анода по зовнішньому ланцюзі, тобто через джерело живлення. Іонний струм протікає в електроліті і обумовлений рухом іонів літію від LiFePO_4 до анода. Причиною виникнення цього струму є порушення електрохімічного рівноваги на межах розділу фаз "катод-електроліт" і "анод-електроліт" за рахунок підключення зовнішнього джерела живлення (катод набуває додатковий позитивний потенціал щодо електроліту, а потенціал анода щодо електроліту зменшується). Таке зміщення рівноваги призводить до того, що іони літію починають поступово залишати структуру катода (процес делітіювання) і рухатися через електроліт до аноду. Досягнувши аноду, іони літію вбудовуються в його структуру (процес інтеркаляції). З умови збереження електронейтральності електродів випливає, що електричний струм по зовнішньому ланцюгу і іонний струм через електроліт повинні бути рівні за величиною. При цьому електрони, що компенсують заряд електрода, локалізуються на d-орбіталях атомів металів, що складають "каркас" катодного матеріалу.

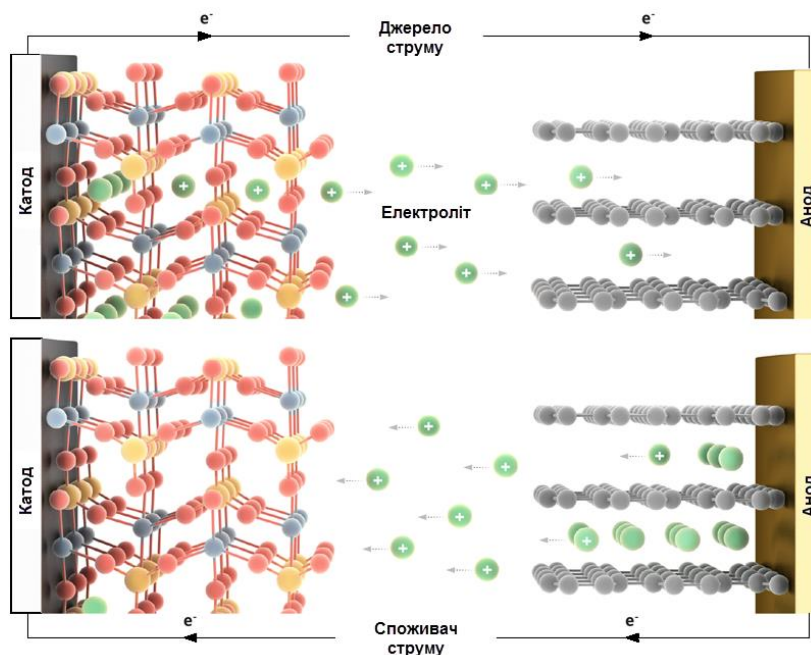
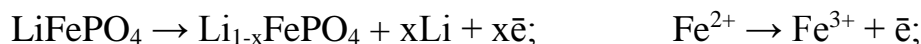


Рисунок 1.8 – Схема роботи ЛІА з катодом на основі LiFePO_4 .

Процес заряду LiFePO_4 , тобто екстракції іонів літію зі структури матеріалу, рух іонів Li^+ через електроліт до аноду та їх вбудовування в структуру аноду, може бути представлений у вигляді наведених нижче окисно-відновних реакціях, що відбуваються на границях розділу фаз "катод-електроліт" та "анод-електроліт" відповідно.



Вважається, що при екстракції іонів літію з LiFePO_4 утворюється FePO_4 . За рахунок низької взаємної розчинності в процесі заряду і розряду змінюється тільки співвідношення фаз LiFePO_4 і FePO_4 , а потенціал процесу, що відповідає рівновазі між ними, залишається сталим $\sim 3,4$ В. Кінетика процесу літіювання/делітіювання визначає показники ємності і швидкості заряду, тому розуміння механізму фазового переходу та шляхів руху іонів літію в процесі заряду/розряду є ключовим аспектом в дослідженні катодного матеріалу [38, 39].

В процесі перетворення однієї фази в іншу не відбувається суттєвих змін в будові кристалічної решітки, адже структури LiFePO_4 і FePO_4 досить близькі (наприклад, об'єми їх елементарних комірок складають 292.3 і 272.4 \AA^3) [39]. Така

незначна зміна об'єму матеріалу, в процесі фазового перетворення, є суттєвою перевагою LiFePO_4 , що забезпечує високу стабільність і безпеку в процесі циклювання. Запропоновано декілька моделей, що ґрунтуються на механізмі двофазного переходу. Відповідно до «core-shell» моделі, оболонка з однієї фази покриває ядро іншої і дифузія іонів літію протікає через поверхню розділу цих фаз [37]. Мозаїчна модель відрізняється від «core-shell» моделі, тим що допускається можливість початку екстракції/введення іонів літію на різних ділянках зародкоутворення. Ці дві моделі зазвичай називаються «традиційним двофазним механізмом». Автори «newcore-shell» моделі, стверджують, що фаза FePO_4 незалежно від напрямку процесу завжди знаходиться в центрі частки, а фаза LiFePO_4 ближче до поверхні. Згідно доміно-каскадної моделі ріст однієї фази всередині іншої значно швидше, ніж зародження. Під час заряду (розряду) всі композиційні та структурні зміни локалізовані в міжфазній зоні. Ця зона дестабілізується і може дуже швидко переміщуватись всередині кристалітів, подібно хвилі, що проходить через частинку в напрямку включення(екстракції). Велика структурна невідповідність між фазами FePO_4 і LiFePO_4 є рушійною силою цього явища. Під час реакції відбувається швидке зміщення фронту міжфазної реакції; енергія активації, витрачена на одній стороні цього фронту реакції, відновлюється з іншого боку [40].

Загальноприйнятий механізм двофазного переходу все більше піддається критиці. Так, наприклад, вважається що він є лімітуючим фактором при великій швидкості заряду/розряду батареї, хоча на практиці літій іонні батареї на основі LiFePO_4 вже комерціалізовані і знаходять застосування в електромобілях, що потребують високих швидкостей заряду/розряду. Протиріччя між теоретично повільною кінетикою і практично високими швидкісними показниками спонукають до перегляду механізму двофазного переходу і до більш детального розгляду можливості реакції в твердому розчині [41].

В роботі [42] було виявлено, що реакція екстракції/введення іонів літію в LiFePO_4 відбувається з утворенням проміжної фази в твердому розчині, що передбачає наявність іншого можливого механізму фазового перетворення. Для

більшості матеріалів, що беруть участь в реакціях фазового переходу в вигляді твердого розчину, характерна рівномірна зміна параметрів кристалічної решітки, що не спостерігається в LiFePO_4 . Наявність в LiFePO_4 твердого розчину і проміжної фази було виявлено при екстремальних умовах: розмір менше 15 нм, температура $\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ і висока швидкість реакції $> 10\text{C}$ [41]. Однак досить високі швидкісні показники даного матеріалу за нормальних умов побічно підтверджують протікання реакції за участю твердого розчину. З огляду на вищесказане, питання про механізм фазового переходу залишається повністю не вивченим і є дискусійною темою.

Недоліками LiFePO_4 є низькі електронна і іонна провідність. Ситуація ускладнюється ще й тим, що іонна провідність LiFePO_4 є одновимірної, оскільки здійснюється уздовж каналів, що тягнуться в структурі вздовж однієї осі b (рис 1.9). Цим визначається низька варіативність процесів переносу в даному матеріалі [37, 40].

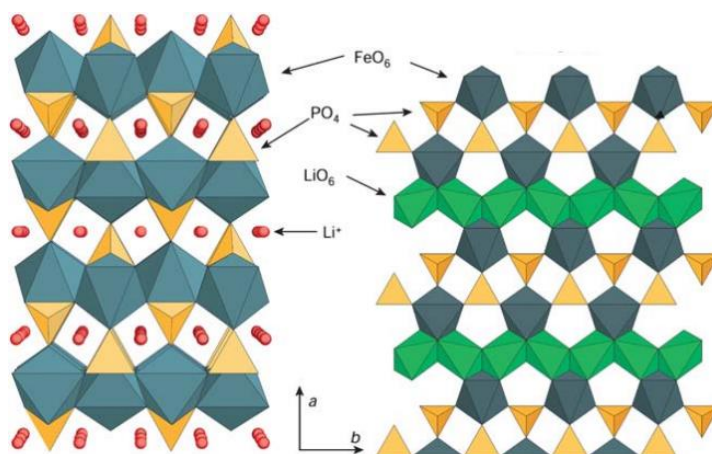


Рисунок 1.9 – Кристалічна структура LiFePO_4 у проекції вздовж $[001]$ [40].

Для вирішення проблеми низької провідності LiFePO_4 використовують ряд підходів:

- зменшення розмірів і створення спеціальної морфології частинок LiFePO_4 ;
- покриття кристалів LiFePO_4 електропровідною добавкою;
- легування LiFePO_4 полівалентними катіонами [43-45].

Одним з основних шляхів підвищення електронної провідності є покриття частинок LiFePO_4 електропровідною добавкою. Найбільш поширеним електропровідним компонентом на даний момент є Карбон і його модифікації.

Однак відомі й інші електропровідні добавки, такі як поліанілін, Fe_2P , аморфний фосфат літію та ін. [45-47].

Основна роль вуглецевого покриття полягає у збільшенні поверхневої електронної провідності нанокристалів порошку, що при високих струмах дозволяє задіяти всю активну масу LiFePO_4 . Також вуглецеве покриття в процесі синтезу зменшує швидкість росту кристалів і запобігає агломерації частинок. Важлива роль вуглецю полягає і в створенні відновлювального середовища, що запобігає окисленню Феруму (II). Карбонове покриття може бути утворене безпосередньо при внесенні до суміші вуглецю різноманітної природи (ацетиленова сажа, графен, вуглецеві нанотрубки та ін.) або ж в процесі відпалу при піролізі органічних сполук. На разі вважається, що покриття, утворене під час термічного розкладання органічних речовин є більш рівномірним, а його структура і електронна провідність залежить від джерела вуглецю і температури відпалу. Чим вище температура утворення вуглецевого покриття з органічних прекурсорів, тим вища його електронна провідність, так як при цьому утворюється більша кількість графітоподібного карбону (sp^2) який має більшу електропровідність в порівнянні з неупорядкованим sp^3 -карбоном [45-49].

Важливим аспектом є кількість і товщина електропровідної вуглецевої добавки. Згідно досліджень товщина до 3-8 нм не перешкоджає дифузії іонів літію і тому є оптимальною для досягнення найкращої розрядної ємності. Деякі дослідники вважають, що вміст вуглецевої добавки не повинен перевищувати 12%. Хоча в залежності від природи отриманого LiFePO_4 вносять від 3 до 30% карбону різного походження [50].

На електрохімічні показники катодного матеріалу значно впливають розмірність і кристалічність синтезованих порошоків. В процесі літіювання/делітіювання в частинках з меншим діаметром зерна іон літію проходить менші відстані (від центру до поверхні кристалу). Тому зменшення розміру часток дозволяє збільшити електрохімічні показники [44,45].

Аналіз даних для зразків з різним розміром кристалів дозволив зробити висновок про те, що ємність катодів на основі LiFePO_4 лінійно зменшується зі

збільшенням розмірів частинок, що може бути обумовлено лише скороченням довжини дифузійного шляху літію. Крім того зменшення розмірів частинок тягне за собою зниження ступеня блокування переносу літію антиструктурними дефектами. Тому для досягнення можливості використання високих швидкостей розряду/заряду, більша увага повинна приділятися зменшенню розміру часток, ніж підбору електропровідної добавки, так як вона забезпечує тільки електронний контакт між частинками і не впливає на швидкість дифузії іонів літію в кристалі. Також велика увага приділяється формі кристалів LiFePO_4 . Так було показано, що LiFePO_4 з розміром приблизно 300-500 нм в довжину і ширину та 10-50 нм у висоту показують великі значення ємностей при високих струмах, що ймовірно пов'язано з одновимірною дифузією іона літію [43, 44, 50].

При дослідженні провідних властивостей LiFePO_4 необхідно враховувати неупорядкованості в його структурі, обумовлену частковим обміном позицій катіонів літію і феруму. Оскільки дифузія іонів літію здійснюється в одновимірних каналах структури, блокування істотно менш рухливими катіонами феруму призводять до негативних наслідків. Так, згідно з розрахунками, заміщення в каналах 0.5% Літію Ферумом має привести до зменшення коефіцієнта дифузії іонів літію більш ніж на два порядки [43]. У той же час в слабо закристалізованих зразках концентрація таких дефектів досягала 7% [51]. За даними статті [52], така дефектність повністю усувається шляхом термообробки при температурі > 500 С. У той же час висновок про необхідність підвищення ступеня упорядкування в матеріалі за рахунок вдосконалення кристалів жодним чином не можна вважати однозначною рекомендацією. Підвищення температури синтезу неминуче призведе до інтенсифікації процесів кристалізації і збільшення розмірів частинок.

Для покращення іонної провідності матеріалу, немало уваги приділялось можливості гетеровалентного заміщення LiFePO_4 . При цьому передбачалося, що включення катіонів в структуру LiFePO_4 може протікати в позиції як Літію, так і Феруму. Зазвичай проводять заміщення частини іонів феруму двовалентними катіонами або іонами з великим зарядом (Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , V^{5+} та ін.). В той же час різними авторами отримані матеріали в яких позиції Феруму або Літію

займають іони Mg, Cu, Al, Na, Nb [53-63]. У публікації [63] зазначено, що легування забезпечує здатність витримувати великі струми при швидких зарядах-розрядах. Таку здатність матеріалу пояснюють тим, що заміщення наприклад, частини Fe^{2+} на Mg^{2+} послаблює зв'язок Li-O, що, в свою чергу, призводить до високої рухливості іонів літію, а отже, до високого коефіцієнту дифузії. Порівняння швидкостей масопереносу в легованому та не легованому літій ферум(II) фосфаті показало збільшення коефіцієнта дифузії для $\text{LiFe}_{1-x}\text{V}_x\text{PO}_4$ та $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4/\text{Fe}_2\text{P}$ [61, 64]. На думку авторів роботи, це пов'язано з оптимізацією мікроструктури легованих зразків, а також з частковим спотворенням структури олівіну. Є відомості про те, що легування Кобальтом дозволяє поліпшити циклювання LiFePO_4 [65, 66]. Включення катіонів V^{3+} в структуру олівіну призводить до деякого розширення каналів провідності, що сприятливо позначається на транспорті іонів літію. Помічено збільшення обсягу елементарної комірки структури олівіну для LiFePO_4 , заміщеного Цинком. Він перешкоджає стисненню структури матеріалу при екстракції іонів літію, що сприяє збільшенню простору для міграції Li^+ , таким чином підвищуючи його рухливості [39, 61].

Автори більшості робіт, присвячених дослідженню впливу легування LiFePO_4 гетеровалентними катіонами, помітили поліпшення електрохімічних характеристик катодного матеріалу при великій щільності струму, що пояснили збільшенням електронної та іонної провідності матеріалу. Автори публікації [67] вважають, що гетеровалентне заміщення невеликої частини атомів Феруму призводить до агрегації антиструктурних дефектів і до меншого блокування каналів провідності. Подібне припущення про зменшення антиструктурних розвпорядкувань при частковому заміщенні Феруму Алюмінієм, Цирконієм або Ніобієм висловлено і в інших роботах. Показано, що при частковому заміщенні Феруму на Манган підвищуються електронна провідність матеріалу, та потенціали заряду/розряду. Вдалося домогтися невеликого збільшення іонної і електронної провідності зразків при заміщенні 55% атомів Феруму на Манган і істотного (на кілька порядків) підвищити електронну провідності при включенні невеликих кількостей іонів Al^{3+} та Ti^{4+} в позиції Літію [55, 57, 58].

Слід зауважити, що в багатьох роботах не наведені вагомі докази того, що легуючий катіон включається саме в очікувану позицію. Також отримані результати часто не відтворюються. У більшості випадків автори ґрунтуються лише на стехіометрії прекурсорів і відсутності значних змін рентгенограм в порівнянні з однофазним продуктом, що при ступені заміщення Літію $\sim 1\%$ не цілком коректно [68]. Також дослідження ефекту допування показує, що покращення електрохімічних показників при допуванні значно нижче, ніж при використанні якісного електропровідного покриття в поєднанні з синтезом дрібнодисперсних частинок. Використання навіть незначних кількостей додаткових агентів і додаткових стадій підготовки позначаються на витратах при виробництві катодного матеріалу, що економічно не вигідно.

1.4. Методи синтезу LiFePO_4 .

1.4.1. Твердофазний метод.

Твердофазний синтез – це метод синтезу, що проводиться при високій температурі без будь-яких розчинників у різних атмосферах або без них та включає кілька послідовних стадій ретельного подрібнення і відпалу суміші вихідних речовин. Зазвичай, у випадку з літій ферум(II) фосфатом, вихідна суміш складається з стехіометричної кількості солі Феруму (ферум(II) ацетат, ферум(II) оксалат), сполук літію (літій карбонат або літій гідроксид), і найчастіше амоній фосфату, як джерела Фосфору [39].

У більшості випадків метод твердофазного синтезу починається з гомогенізації реагентів. Після чого, як правило, суміш реагентів пресують у гранули, які в подальшому будуть відпалюватись. У деяких випадках синтез проводиться в одну стадію, однак, хороші результати при такій методиці виходять досить рідко, і тому використовують двоступеневу систему синтезу. Під час першої стадії, що відбувається при температурі 300-400 °С, відганяються гази, що є продуктами реакції вихідних речовин. Друга стадія – відпал, що відбувається в температурному діапазоні від 400 до 800 °С протягом 10-24 годин. Велику роль на стадії відпалу

відіграє склад газового середовища. Щоб мінімізувати небажане окиснення Феруму з утворенням побічних продуктів: Fe_2O_3 , FePO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)$ синтез проводять в атмосфері аргону, відновлювальних сумішей аргону або азоту з додаванням водню, а також у вакуумі. Синтез за цим методом також можливий із застосуванням вуглецю як добавки, що підвищує електричну провідність кінцевого продукту. Найчастіше використовуються різноманітні органічні реагенти, які в ході термічного розкладання утворюють вуглець [69-76].

Метод твердофазного спікання є найбільш вивченим і широко поширеним. До недоліків цього методу можна віднести те, що реакція йде при високих температурах протягом тривалого часу, що спричинює агломерацію кристалів та окиснення Феруму(II).

1.4.2. Механотермічна активація.

Механотермічна активація базується на збільшенні хімічної активності реагентів при помелі на планетарних млинах. Основною причиною підвищення реакційної здатності є утворення вільних валентностей, а також збільшення площі зіткнення реагентів. Даний метод дозволяє синтезувати порошки з порівняно малим розміром частинок і найчастіше використовується як підготовчий крок для твердофазного методу, задля зменшення часу синтезу основного компоненту. Він дозволяє отримувати добре кристалізовані структури з однаковою морфологією, кращою ніж при звичайному спіканні. Як правило, синтез починається з тривалого помелу суміші в планетарному млині, який займає від 3 до 15 годин. Потім суміш гранулюється і відпалюється при температурі (600-900) °C в інертній атмосфері. Частинки, одержувані при механотермічній активації, як правило, мають розміри від 60 нм до 300 нм. При цьому вони досить монодисперсні і володіють однорідною морфологією. Комбінування з іншими методами дозволяє зменшити розмір частинок і їх дисперсність. Для збільшення електричної провідності в суміш вводяться графіт або сажу для приготування LiFePO_4/C композитів, або композитів LiFePO_4 з Fe_2P , а також для отримання легованих зразків LiFePO_4 [64, 77-82].

Механотермічна активація має ряд недоліків, таких як зростання температури під час помелу, що призводить до окиснення Феруму та забруднення порошків частинками матеріалу, що використовується в млинах. Також цей метод синтезу є достатньо енергозатратним.

1.4.3. Карботермічне відновлення.

У всіх твердофазних методах здебільшого використовуються реагенти, що містять Ферум (II). Метод карботермічного відновлення дозволяє використовувати в якості прекурсорів з'єднання Ферум (III), що є набагато дешевші та хімічно стабільніші [39].

Карботермічним відновлення – це високотемпературний процес, в якому вуглець використовується як відновлювальний агент. Для цих цілей найчастіше використовують сажу, графіт, органічні сполуки. Процес карботермічного відновлення сильно ендотермічний, тому для досягнення мети температура середовища повинна бути достатньою і для відновлення, і для синтезу кінцевого продукту. Також вкрай важлива висока гомогенізація суміші для якісного проходження реакції. Властивості кінцевого продукту безпосередньо залежать від умов проходження реакції: тиску, температури, співвідношення реагентів та відновлювальних агентів [83].

Зазвичай процедура включає в себе 2 основних етапи: спільне розтирання стехіометричної суміші прекурсорів та відновного агента в планетарних млинах протягом 2-4 годин і відпал (зазвичай без попереднього прожарювання) при температурі (550-850) °C в інертній атмосфері протягом 8-10 годин [83-86].

Це простий метод синтезу, що дозволяє реалізувати його в промисловому масштабі. Разом з тим, він має ряд недоліків, що характерні методам твердофазного синтезу та механохімічній активації.

1.4.4. Мікрохвильовий синтез.

Мікрохвильовий синтез – це простий і швидкий спосіб отримання LiFePO_4 . На відміну від інших твердофазних методів синтезу, це процес на молекулярному рівні, який дозволяє проводити нагрів безпосередньо в масі суміші за допомогою поглинання мікрохвиль. При цьому розігрів відбувається в самому матеріалі. Сила нагріву може регулюватися потужністю мікрохвильового випромінювання.

До переваг мікрохвильового нагріву можна віднести контрольованість процесу, рівномірність і селективність нагріву, дуже короткий час нагрівання (2-20 хвилин), малу енерговитратність, хорошу відтворюваність. До того ж такий процес низькотемпературний. У мікрохвильових процесах для збільшення ефективності нагріву часто використовують мікрохвильовий абсорбент. Найбільш використовуваний абсорбент – вуглець, оскільки він недорогий, швидко виробляє тепло, створює відновну атмосферу, і тим самим перешкоджає утворенню включень Ферум (III). Таким чином, при використанні вуглецю синтез порошку LiFePO_4 можна проводити на повітрі. Також вуглець допомагає зменшити розміри одержуваних часток і поліпшити електрохімічні показники. Але хоча він і є найбільш поширеним мікрохвильовим абсорбером, також використовують залізо та органічні сполуки. Час мікрохвильового нагріву вкрай важливий для контролю розмірів одержуваних часток і як наслідок електрохімічних показників. Зазвичай більш тривалий нагрів веде до збільшення розмірів кристалів, починає утворюватися фаза Fe_2P , LiFePO_4 переходить в $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Але, занадто короткий час нагріву призводить до утворення аморфного порошку. За різними даними оптимальний час нагрівання становить від 4 до 6 хвилин при 750 Вт. [87-95].

Метод мікрохвильового нагріву може бути комбінований з іншими методами синтезу LiFePO_4 . Наразі відомі комбінації з твердофазним нагрівом, механотермічною активацією, золь-гель методом, гідротермальним синтезом, співсадженням [91, 95]. Так механотермічна активація зменшує температуру основного синтезу і збільшує однорідність одержуваних кристалів. Метод співсадження дозволяє одержати більш гомогенізовану суміш.

Як і в інших твердофазних методах, частинки, отримані в результаті мікрохвильового нагріву, мають переважно сферичну форму схожої морфології. Але в комбінації з іншими методами синтезу можливе отримання частинок іншої форми. Так були синтезовані нанопалички шириною (25-40) нм і довжиною (0,1-1) мкм з використанням сольвотермального синтезу. Ці нанопалички були перемішані з вуглецевими нанотрубками для поліпшення електричної провідності. Кінцевий матеріал мав розрядну ємність 166 мАгод/г і хорошу стабільність при циклюванні [95].

1.4.5. Гідротермальний метод.

Особливістю гідротермального методу синтезу є використання автоклаву в якості реактора. В ньому, шляхом підвищення температури та тиску, створюються умови, що дозволяють покращити розчинність компонентів реакційної суміші. При цьому розчинність кисню в таких системах дуже мала, що дозволяє проводити експеримент не створюючи інертної атмосфери. Перевагою гідротермального методу синтезу є те, що він дозволяє отримувати нанокристали LiFePO_4 з високою дисперсністю [96, 97].

Розрізняють гідротермальні синтези LiFePO_4 в докритичній воді з температура до 200 °C та надкритичній з температурою більше 200 °C [98]. В якості прекурсорів для синтезу LiFePO_4 Янг та ін. [99] використовували FeSO_4 , LiOH і H_3PO_4 з молярним співвідношенням 1:1:3. Франгер та ін. [100] проводили синтез використовуючи $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)$ і Li_3PO_4 . Вихідні речовини змішувались в дистильованій воді та поміщались в автоклав в якому підтримувалась інертна атмосфера аргону. Суміш витримували при температурі 220 °C і тиску 2.4 МПа протягом 1 години. Отриманий порошок фільтрували, сушили у вакуумі та відпалювали з сажею. Ємність отриманого композиту LiFePO_4/C досягла 125 мАгод/г і 160 мАгод/г при C/15 і C/20 відповідно. В публікації [101] в якості вихідних речовин для гідротермального синтезу при 170 °C обрали LiOH , FeSO_4 і $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$. Ємність синтезованих порошків становила 90 мАгод/г та мала домішки Fe_2O_3 на поверхні

частинок LiFePO_4 . Після відпалювання з глюкозою ємність порошку LiFePO_4 досягала 150 мАгод/г.

Рядом авторів, був показаний вплив рН на синтез літій ферум(II) фосфату. В [98] стверджують, що LiFePO_4 може бути отриманий виключно у вузькому діапазоні рН: нейтральному або слабо лужному середовищі. Автори публікації [102] отримували матеріал і в кислому середовищі. При цьому згідно їх досліджень рН середовища впливає на вихід і морфологію продукту.

Гідротермальний синтез досить простий метод отримання LiFePO_4 , перевагами якого є низький рівень споживання енергії в порівнянні з високотемпературними методами синтезу. Недоліком методу є те, що він придатний тільки для синтезу невеликої кількості матеріалу. Адже створення автоклавів для промислового виробництва є важким та затратним завданням.

1.4.6. Золь-гель синтез.

Золь-гель синтез - технологія отримання матеріалів, що включає в себе утворення золю та переведення його в гель, тобто одержання колоїдної системи. Вона складається з дисперсійного середовища, яке вкладене в просторову сітку з об'єднаних елементів дисперсної фази.

На першому етапі золь-гель синтезу, завдяки реакціям поліконденсації та гідролізу, утворюється колоїдний розчин – золь з дисперсною фазою, в якому розмір частинок досягає кількох десятків нанометрів. Зміна об'ємної концентрації дисперсної фази, чи інша зміна умов, наприклад рН середовища, заміна розчинника, зумовлює формування гелю в якому молекули розчинника утворюють стійку тривимірну сітку. Концентрування золів та подальше гелеутворення здійснюють за допомогою діалізу, ультрафільтрації, упарювання при низьких температурах та ін. Наступною стадією золь-гель синтезу є сушка. Залежно від способу видалення розчинника з гелю отримують різні продукти синтезу. Їх спільними особливостями є нанорозмірність та дисперсність порошків LiFePO_4 [39].

Для отримання LiFePO_4 золь-гель методом використовують широкий спектр прекурсорів: N, N-диметилформамід, вода з аскорбіновою кислотою, або лимонною

кислотою у якості хелатуючого агенту; етиленгліколь, етанол, літій ацетат, ферум (II) ацетат, літій фосфат, феруму(III) цитрат з фосфорною кислотою, літій оксалат і ферум(II) оксалат, літій карбонат та ін. Золі отримані комбінацією різних прекурсорів та розчинників сушать та прожарюють при температурі від 500 до 700 °С в інертній атмосфері (аргон або азот), або в злегка відновній атмосфері (аргон/азот, в якому 5-10 % водню) [103-110].

Крім гомогенного перемішування прекурсорів на молекулярному рівні, значною перевагою методу є те, що одразу можливе отримання вуглецевого покриття, коли використовується органічний розчинник або карбонвмісний прекурсор (ацетати, цитрати, оксалати і т.п.). Також може бути отримане покриття на основі фосфіду феруму. Для цього гель, що отриманий з прекурсорів ферум (III) нітрату, 2-метоксіетанолу, сахарози та прекурсорів Li та P піддають карботермічній реакції відновлення [110]. Композити з вуглецем і фосфідом ферму також можуть бути отримані з використанням етиленгліколю, як джерела вуглецю, і прожарюванням в атмосфері $N_2 + 5\% H_2$ [47]. Застосування цитрату в приготуванні гелей сприяє утворенню ієрархічно організованих пор в мезо- і макро діапазоні. Ці пори містять вуглець в мікронних монокристалах $LiFePO_4$. Таким чином формуються іонно та електронно провідні переплетені 3-D мережі [105, 109].

Преваги золь-гель синтезу, полягають в тому, що він забезпечує більш високу чистоту і однорідність синтезованого матеріалу при низьких температурах синтезу в порівнянні з традиційними високотемпературними методами.

1.4.7. Метод співосадження.

Співосадження – це рідиннофазний легко контрольований метод, який дає можливість отримати добре кристалізовані порошки з малим розміром частинок. У цьому методі літійові і фосфатні складові в розчині змішуються і співосаджуються. У ході отримання кінцевого продукту ведеться контроль рН розчину. Осад фільтрується, промивається і висушується в інертній атмосфері. На цьому етапі отримується аморфний $LiFePO_4$. Після випалу при температурі (500-800) °С

протягом 12 годин в атмосфері аргону або азоту утворюється кристалічна фаза [111-117].

Залежно від прекурсорів використовуються різні технології приготування розчину, оскільки досить часто потрібно додавати 3 фази, причому взаємоосаджувані. Так Делакурт та ін. [116] нагрівали розчин, що містить іони Li^+ , Fe^{2+} , та P^{5+} вище $105\text{ }^\circ\text{C}$ зі значенням рН в межах від 6 до 10, що сприяє утворенню LiFePO_4 . Розчин повинен також містити речовини з високою точкою кипіння, що змішуються з водою, такі як: етиленгліколь, діетиленгліколь, N-метилформамід, диметилформамід, диметилсульфоксид. Після того, як температура розчину підвищується до точки кипіння розчинника, LiFePO_4 починає випадати в осад. Наступним кроком є прожарювання отриманого осаду при $500\text{ }^\circ\text{C}$ у відновній атмосфері. Так як кристалічна фаза LiFePO_4 вже сформована під час стадії осадження, температура і час прожарювання значно зменшуються в порівнянні з твердофазним методом синтезу.

Арнольд та ін. [111] додавали розчин LiOH в суміш розчинів $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ і H_3PO_4 в атмосфері азоту. Контролюючи значення рН отримували осад, що складався з суміші $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ і Li_3PO_4 . Після чого його спікали при температурі між $650\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$, щоб отримати порошок LiFePO_4 .

Перевагою методу співосадження є те, що він дозволяє отримати рівномірно змішаний осад прекурсорів. У результаті температура синтезу знижується. Процес дуже простий і його легко реалізувати в масовому виробництві. Зразки, підготовлені за допомогою цього методу, як правило, мають невеликі розміри частинок з однорідним розподілом за розмірами. Також саме при використанні цього методу була зроблена спроба покриття частинок графеном. Отриманий порошок мав розрядну ємність близько 160 мАгод/г при $0,2\text{C}$ і частинки розміром 100 нм [117]. Також даний метод дозволяє вводити металеві допанти на стадії приготування аморфної фази [115].

1.4.8. Поліольний метод.

Поліольний метод синтезу є низькотемпературним методом, який дозволяє отримати кристалічний, нанорозмірний порошок літій ферум(II) фосфату, що не потребує додаткової стадії відпалу. Також однією з переваг методу є відновне середовище процесу, що дозволяє проводити синтез на повітрі і перешкоджає окисленню Fe^{2+} . Таке середовище забезпечують поліольні агенти в якості яких використовують етиленгліколь (EG), діетиленгліколь (DEG), триетиленгліколь (TEG) та тетраетиленгліколь (TTEG). Прекурсорами Феруму, Літію та Фосфору слугують літій ацетат і феруму (II) ацетат, феруму (II) сульфат та феруму (II) хлорид, літій дигідроген фосфат (LiH_2PO_4), амоній дигідроген фосфат, фосфорна кислота [118-125].

Так Кім та інші [118, 125] розчиняли суміш $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, LiCH_3COO та H_3PO_4 в DEG, TEG та TTEG. Розчини витримувались протягом 16 годин при температурі 245, 278 та 320 °C, відповідно. Після чого порошок відмивали у ацетоні/метанолі та сушили при 120 °C протягом 2 годин. Отриманий нанорозмірний порошок, в залежності від середовища синтезу, мав ємність 124, 154 та 167 мАгод/г при струмі 0,1 С. У публікації [120] проводили схожий експеримент, де показано, що синтез в DEG не дає кристалічного продукту, а найкращий продукт отримується при синтезі в TTEG.

Для покращення електрохімічних показників на порошок LiFePO_4 наносять вуглецеве покриття, синтезують нанокompозити з графеном та карбоновими нанотрубками [119-121].

1.4.9. Метод спреї-піролізу.

Синтез LiFePO_4 за допомогою методу спреї-піролізу є ефективним методом отримання катодних порошків з задовільним розміром частинок і морфологією. Для цього розчини прекурсорів розпилюють за допомогою ультразвуку або перестальтики у високотемпературному реакторі при температурі від 450 до 650 °C в інертній атмосфері. Як і у випадку зол-гель синтезу в методі спреї-піролізу відбувається гомогенізація на молекулярному рівні. Прекурсори органічної природи,

як і в попередньо розглянутих методах, використовуються для отримання карбонвмісного композиту та створення відновного середовища [126-133].

Суміш прекурсорів отримана шляхом розчинення стехіометричних кількостей карбонату літію, ферум (II) оксалату і амонійдигідроген фосфату в азотній кислоті з додаванням сахарози, дозволяє проводити синтез на повітрі. Де вуглевод служить джерелом вуглецю, і робить можливим утворення відновної атмосфери [129]. LiFePO_4/C порошок також синтезують використовуючи прекурсор на основі Fe^{3+} , наприклад шляхом розчинення нітратів металів, фосфорної кислоти, аскорбінової кислота і сахарози у воді, або за допомогою комбінації методу спреї-піролізу з методом синтезу в планетарних мельницях з наступною термообробкою [131]. Крім того, метод спреї-піролізу є зручним для допування LiFePO_4 , адже дозволяє розчиняти допанти в азотній кислоті, що використовується у якості прекурсорі. Наприклад в [132] ультразвуковий спреї-піроліз був використаний для отримання зразків вуглецевого композиційного порошку, допованого іонами магнію.

1.4.10. Інші методи синтезу.

Крім вищевказаних методів отримання літій ферум(II) фосфату, котрі є добре відпрацьованими вченими різних науково-дослідних груп, тривають пошуки нових альтернативних способів отримання LiFePO_4 . Одним з них є метод ліофалізації [133]. Розчин, що містить лимонну кислоту, ферум(II) ацетат, літій гідроксид і амоній дигідрогенофсфат заморожують в сухому азоті і піддають процесу ліофалізації. Отриманий таким чином порошок прожарюють в два етапи, при 350 і 600 °C і отримують вуглецевий композиційний порошок LiFePO_4 . Спроба отримати літій ферум(II) фосфат реалізована з використанням хлоридних розплавів [134]. Також LiFePO_4/C отримують методом сушіння емульсій де автори публікації [135] розчиняли прекурсорі у воді, після чого отриманий розчин змішували з маслянистою фазою (суміш емульгаторів) для отримання гомогенної емульсії вода-в-маслі. Завершальним етапом отримання LiFePO_4 було введення емульсії в гарячий гас з подальшим відпалом продукту при 750 °C. Однорідні нанокристали LiFePO_4/C

композиту можуть бути отримані шляхом піролізу акрилатів (що містять Літій, Ферум, Фосфор) у відновній атмосфері [136].

1.5 DES як новий клас іонних рідин.

Одним з актуальних напрямків розвитку сучасної хімії і хімічної технології є дослідження різноманітних теоретичних і прикладних аспектів синтезу, властивостей і використання іонних рідин. Останнім часом велика увага приділяється до систем на основі низькотемпературних глибоко евтектичних розчинників («deep eutectic solvents», DES), що вирізняються серед інших іонних рідин. DES вперше отримані й охарактеризовані А. П. Ебботтом (A.P. Abbott) та співавторами у 2003 році [137, 138].

Низькотемпературні евтектичні розчинники – це системи іонної природи у яких рідкий агрегатний стан зберігається за температур, близьких до кімнатних; у більш загальному випадку, за температури $<100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вони одержані в результаті змішування у певному співвідношенні (евтектичному чи близькому до нього) ряду індивідуальних речовин, найчастіше органічних сполук, з високою температурою плавлення. Так, одним із обов'язкових компонентів DES є, як правило, галогенід четвертинної амонієвої основи (найчастіше в ролі такої солі використовують холін хлорид (ChCl) хоча відомі й інші варіанти, наприклад, неорганічна сіль – цинк хлорид), який у суміші є акцептором водневого зв'язку. Іншим компонентом DES є або сіль металу (галогенід) або так званий донор водневого зв'язку (багатоатомні спирти, аміди, карбонові кислоти, тощо), рис. 1.10.

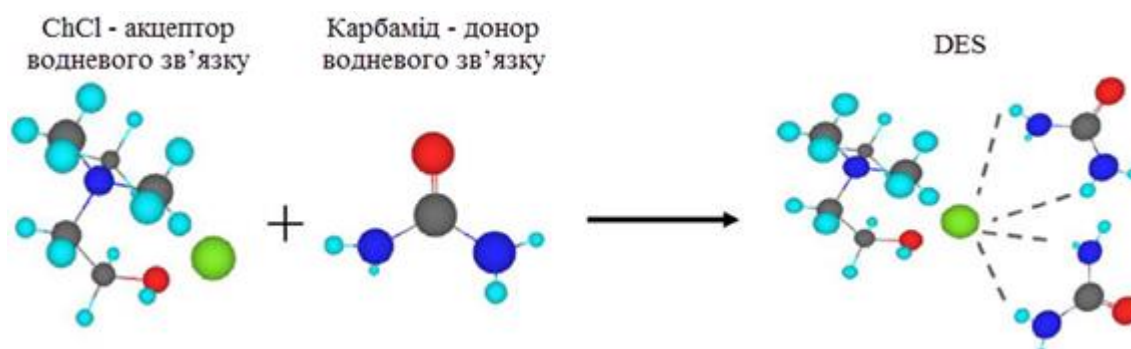
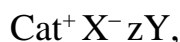


Рисунок 1.10 – Схематичне зображення утворення DES складу ChCl-карбамід [139].

У результаті утворення комплексів за рахунок водневих зв'язків (наприклад, між галогенід-іоном четвертинної амонієвої солі з молекулою донора водневого зв'язку) формується евтектична суміш, температура затвердіння якої суттєво нижча, ніж температура затвердіння окремих компонентів [138, 139].

Хімічний склад низькотемпературних евтектичних розчинників може бути виражений загальною формулою наступного вигляду:



де Cat^+ – катіон тетраалкілзаміщеної амонієвої сполуки, імідазолінію, фосфонію або сульфонію, X^- – основа Льюїса (наприклад, галогенід-іон), Y – кислота Льюїса або Бренстеда, z – кількість молекул Y , що взаємодіють із аніоном [137].

Головним чином, запропонована класифікація різноманітних DES ґрунтується, на природі кислоти Льюїса або Бренстеда, що беруть участь в утворенні комплексів (табл. 1.1). Представниками першого типу DES у класифікації, що розглядається, є добре відомі системи – рідкі розплави: хлороалюмінат плюс сіль імідазолінію. В цих іонних рідинах формуються комплексні аніони типу $[\text{AlCl}_4]^-$ та $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ [138].

Таблиця 1.1 Класифікація типів DES [138].

Умовний номер	Загальна формула	Пояснення позначень
I	$\text{Cat}^+ \text{X}^- z\text{MCl}_x$	$\text{M} = \text{Zn}, \text{Sn}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$
II	$\text{Cat}^+ \text{X}^- z\text{MCl}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$	$\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}$
III	$\text{Cat}^+ \text{X}^- z\text{RA}$	$\text{A} = \text{CONH}_2, \text{COOH}, \text{OH}$
IV	$\text{MCl}_x + \text{RA} = \text{MCl}_{x-1}^+ \cdot \text{RA} + \text{MCl}_{x-1}^-$	$\text{M} = \text{Al}, \text{Zn}, \text{Cr};$ $\text{A} = \text{CONH}_2, \text{OH}$

Тип II відрізняється від попереднього використанням при приготуванні сумішей твердих гідратованих солей металів, що суттєво розширює спектр отримуваних таким чином DES. Серед численних переваг DES другого типу слід назвати толерантність до домішкових кількостей води, що нетипово для більшості іонних рідин [137, 138].

Для III типу характерна відсутність у його складі іонів металів. Такі іонні рідини, утворені з холін хлориду і донорів водневого зв'язку, представляють інтерес

у зв'язку з їх здатністю розчиняти широкий спектр сполук перехідних металів. Також ці DES прості в приготуванні не вступають в реакцію з водою, здатні до біоруйнування і мають низьку вартість у порівнянні з іншими іонними рідинами. Завдяки широкому вибору донорів водневого зв'язку (аміди, карбонові кислоти, спирти), властивості DES третього типу дуже варіативні. Адже, багато в чому вони залежать від донора водневого зв'язку і шляхом його зміни можуть бути легко адаптовані для конкретних задач. Було показано, що цей клас глибоких евтектичних розчинників є особливо універсальним з широким спектром можливих застосувань. Хоча їх електрохімічні «вікна» значно менші, ніж для деяких іонних рідин з імідазолінієвою сіллю, вони придатні для електроосадження металів. Також іонні рідини III типу все більше знаходять застосування в хімічному синтезі [137, 140].

Відомо багато комбінацій компонентів, що утворюють DES третього типу шляхом самоасоціювання донорів і акцепторів водневого зв'язку, хоча на сьогоднішній день найбільш популярними і добре вивченими прикладами є суміші холін хлориду з карбамідом, етиленгліколем або гліцерином, як правило, в співвідношеннях 1:2. Ці найбільш використовувані іонні рідини називають «reline» (холін хлорид/карбамід), «ethaline» (холін хлорид/етиленгліколь) та «glyceline» (холін хлорид/гліцерол) [141].

Особливістю четвертого типу DES є неорганічна природа катіона Cat^+ (алюміній, цинк, хром(III)), що відрізняє ці суміші від трьох попередніх.

Таким чином, для загального випадку умовну реакційну схему утворення DES можна відобразити наступним чином:



де термін «комплексний аніон» означає продукт взаємодії вихідного аніона і кислоти Льюїса або Бренстеда.

З вищесказаного випливає, що DES не є іонними рідинами в класичному розумінні їх складу (рідкий розплав, що містить індивідуальні дискретні аніони), однак за комплексом різноманітних хімічних і фізичних властивостей вони являють

собою повні аналоги іонних рідин і тому зараз розглядаються як особливе покоління останніх [137, 138].

З моменту відкриття DES вони зарекомендували себе як зручні «зелені» альтернативи традиційним розчинникам. Все більше вивчається потенціал застосування DES де основні дослідницькі зусилля зосереджені в трьох напрямках: в області полімерів, металообробки та наноматеріалів [139, 142].

Застосування DES для отримання полімерних матеріалів з поліпшеними функціональними, структурними і морфологічними характеристиками є відносно новим дослідницьким напрямком. Їх використовують у якості розчинників, функціональних добавок та мономерів.

В процесі електроосадження металів для отримання різних покриттів існує ряд обмежень пов'язаних з характером електролітів, основним компонентом яких є вода. Вона зумовлює деякі незручності, що пов'язані з вузьким «вікном» потенціалів, реактивністю по відношенню до деяких металів і негативними ефектами, що спричинені присутністю водню. Ці аспекти ставлять під загрозу ефективність процесу. Можливим способом подолання перерахованих недоліків є використання неводних розчинників, що характеризуються розширеним «вікном» потенціалів і поліпшеною хімічною інертністю. DES є особливо перспективним класом таких систем, що в залежності від складу можуть змінювати природу осадів [137, 138].

В останні десятиліття використання DES в синтезі наноматеріалів зарекомендувало себе як один з найбільш перспективних напрямків досліджень. А протягом останніх двох років були отримані важливі результати в розробці простих, екологічно чистих, доступних та стабільних технологій на основі DES для виробництва неорганічних наноматеріалів.

DES в основному використовуються в якості реакційного середовища для синтезу наноматеріалів, електролітичного покриття, а також в якості середовища, що дозволяє контролювати морфологію наночастинок. Серед різних наноматеріалів, отриманих з використанням DES, найбільш популярні є вуглецеві наноматеріали, наночастки оксидів металу і наночастинки золота. Синтез в рідиннофазному середовищі іонних рідин, володіє цікавими особливостями і потенційними

перевагами в порівнянні з традиційними сольвотермальним і гідротермальних методами синтезу, адже дозволяє використовувати іонні рідини у якості розчинника та матриці (або агенту, що направляє структуру) при утворенні твердих тіл. Такий синтез схожий на гідротермальний або сольвотермальний синтез, де розчинником є вода або поліол. Але на відміну від вищезгаданих, синтез в DES має багато переваг. На відміну від гідротермального синтезу, синтез в іонній рідині може відбуватися при атмосферному тиску, усуваючи проблеми безпеки при використанні автоклавів. Потенційно доступні мільйони різноманітних комбінацій іонних рідин у порівнянні з ~ 600 молекулярними розчинниками, які можуть бути задіяні для гідротермального та сольвотермального синтезу. Це надає великі можливості для варіації реакційного середовища і синтезу нових матеріалів. Також, використання DES зменшує ймовірність взаємодії з водою або можливість її наявності в кінцевому продукті, яка часто є небажаною [137, 139, 140].

Поряд з використанням DES у якості реакційного середовища увагу дослідників привертає електроосадження наночастинок в середовищі DES. Воно визнано легким, здатним до масштабування та економічним підходом у виробництві наноматеріалів. Крім того, використання DES в якості електролітів, дає додаткові переваги, такі як більш однорідний розподіл часток, а також високі швидкості осадження зі зменшенням кількості відходів синтезу. Також описано застосування DES у якості агентів для функціоналізування вуглецевих нанотрубок [137, 141].

1.6 Висновки до розділу 1.

Аналіз літературних джерел показав, що у зв'язку зі стрімким розвитком портативної електроніки, електропристроїв, електромобілів та ін., необхідно удосконалювати існуючі системи акумулювання енергії. Найбільш перспективні серед таких систем є літій-іонні акумулятори. За показниками питомої енергоємності вони помітно перевершують інші типи акумулюючих пристроїв. Наразі, найбільш поширеним типом акумуляторів є літій-іонні, але отримані дотепер показники питомої енергії ЛІА близькі до межі, якої можна досягти,

використовуючи традиційні електрохімічні системи. Тому актуальною є розробка методів підвищення потужності роботи та швидкості заряду і розряду акумуляторів.

Нині, особливістю досліджень є активне використання наноматеріалів застосування яких в силу ряду причин має виявитись істотно більш продуктивним. Так, анодні наноматеріали на основі сполук Стануму і Силіцію вже в найближчі роки можуть замінити графіт. Однак надійність їх роботи і висока ємність досягаються лише при зменшенні розмірів частинок, застосуванні пористих наноструктур або тонких аморфних плівок. Саме перехід до наноматеріалів дозволяє вирішити головні проблеми, що виникають при використанні анодів на основі сполук Стануму і Силіцію та домогтися високих електрохімічних характеристик при циклюванні електродів.

У найближчі роки, впровадження наноматеріалів буде забезпечувати динамічний розвиток ЛА, включаючи вирішення проблем підвищення їх питомої ємності, надійності, стабільності при циклюванні і забезпечення високих швидкостей заряду і розряду. У зв'язку з цим ЛА, безсумнівно, збережуть домінуючу роль для енергопостачання портативних електронних пристроїв і будуть активно використовуватися в інших областях сучасної індустрії.

Підвищенню енергоемності і потужності ЛА заважає істотно менша ємність катодних матеріалів, яка навіть для кращих зразків не перевищує третини від ємності анодів. Тому дослідження в цьому напрямку є найбільш актуальними. Увагу вчених привертають дослідження в галузі використання катодів на основі оксидів ванадію, силікатів, а особливо фосфатів перехідних елементів. Серед них найбільш перспективною є група сполук – LiMPO_4 ($\text{M}^{2+} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$), що має структуру типу олівіну. Літій ферум(II) фосфат LiFePO_4 заслуговує на найбільшу увагу, адже є термічно стабільним, екологічно безпечним та дешевим матеріалом. Серед недоліків цього матеріалу низька електронна і йонна провідність. Для вирішення вищезгаданих проблем використовують ряд підходів: зменшення розмірів і створення спеціальної морфології частинок LiFePO_4 , покриття частинок LiFePO_4 електропровідною добавкою, легування LiFePO_4 полівалентними катіонами. Одним з основних шляхів підвищення електронної провідності є покриття частинок

LiFePO_4 електропровідною добавкою. Найбільш поширеним електропровідним компонентом на даний момент є Карбон і його модифікації. Основна роль вуглецевого покриття полягає у збільшенні поверхневої електронної провідності нанокристалів порошку, що при високих струмах дозволяє задіяти всю активну масу LiFePO_4 . Також вуглецеве покриття в процесі синтезу зменшує швидкість росту кристалів і запобігає агломерації частинок. Також завдяки вуглецю створюється відновлювальне середовище, що запобігає окисненню Ферум (II). Тому перед науковцями стоїть важлива задача отримання якісного вуглецевого покриття нанорозмірних кристалів LiFePO_4 .

При розробках методів синтезу LiFePO_4 особливу увагу дослідники надають розміру синтезованих порошоків, адже в процесі літіювання/делітіювання в частинках з меншим діаметром зерна іон літію проходить менші відстані (від центру до поверхні частинки). Тому зменшення розміру часток дозволяє збільшити електрохімічні показники.

Як видно з літератури, існуючі методи синтезу не дозволяють в повній мірі вирішити вказані вище задачі. Так для гідротермальних, золь-гель методів характерно отримання аморфного продукту, а для твердофазних методів синтезу LiFePO_4 важко контролювати морфологію і розмір кристалів. У зв'язку з вище сказаним, актуальною є розробка нових методів синтезу нанокристалічного LiFePO_4 з якісним вуглецевим покриттям, що підлягають масштабуванню та подальшій комерціалізації.

РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ РЕАГЕНТИ, МЕТОДИ СИНТЕЗУ ТА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Вихідні реагенти.

Для синтезу прекурсору амоній ферум(II) фосфату, літій ферум(II) фосфату та композиту на його основі використовували реактиви марки «х.ч.»:

Діетиленгліколь $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$,	Сіль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
Холін хлорид $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ClNO}$,	Ферум (II) глюкокат $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2\text{Fe}$,
Диамонійгідрофосфат $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$,	Ферум (II) фосфат FePO_4 ,
Амоній дигідрофосфат $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,	Літій хлорид LiCl ,
Літій нітрат $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,	Калій хлорид KCl ,
Калій нітрат KNO_3 ,	Натрій хлорид NaCl ,
Амоній нітрат NH_4NO_3 ,	Глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$,
Літій карбонат Li_2CO_3 ,	Яблучна кислота $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$,
Літій ацетат $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,	Етиловий спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,
Калій ацетат CH_3COOK ,	Ізопропіловий спирт $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$.
Кадмій ацетат $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}$,	
Ферум (II) оксалат $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,	

Під час приготування катодної маси, збірки та тестування катодів на основі LiFePO_4/C використовувались наступні реактиви «SigmaAldrich»:

металічний літій;	літій біс-оксалатоборат $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$,
Carbon black;	літій гексафлуорофосфат LiPF_6 ,
полі 1,1-дифлуороетилен (PVDF);	етиленкарбонат (EC)
1-метил-2-піролідон;	диметилкарбонат (DMC).

2.1.1. Метод синтезу базового прекурсору $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для синтезу прекурсору амоній ферум(II) фосфату $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, необхідного для отримання LiFePO_4 , нами розроблена і оптимізована методика взаємодії фосфату амонію з сульфатом феруму, в присутності ацетатного або форміатного буферних розчинів. З метою оптимізації умов утворення

стехіометричного $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ досліджено вплив складу прекурсорів Феруму і Фосфору, а також рН середовища на взаємодію сульфатів феруму з гідрофосфатом амонію у водних розчинах. У якості вихідних реагентів використовували $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ та $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (джерело Феруму(II)), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ та $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (джерело Фосфору). Для регулювання рН реакційного середовища застосовували розчини H_2SO_4 , NH_4Ac , NH_4HCO_2 , NH_4OH . Висушений осад амоній ферум(II) фосфату аналізували на вміст Феруму, Фосфору і NH_4^+ . За нашими даними, він істотно залежить від типу прекурсорів і рН розчину. Як виявилось (табл. 2.1), реакція утворення $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ протікає у вузькому інтервалі рН (~4). Оскільки в ході цієї реакції рН знижується, то взаємодія прекурсорів Фосфору і Феруму можна проводити тільки в буферному розчині. Така взаємодія вивчена нами в ацетатному і формиатному буферних розчинах. При $\text{pH} > 4$ осад містить більше Феруму і менше Фосфору (табл. 1), що пов'язано з утворенням домішок основного фосфату або гідроксиду феруму [143].

Таблиця 2.1. Вміст Феруму, Фосфору і амонію в синтезованих порошках $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в залежності від використовуваних прекурсорів і рН розчину

Прекурсор Fe	Прекурсор P	рН	Вміст, % мас.		
			Fe	P	NH_4^+
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	6	41,27	14,08	8,33
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	4	33,52	18,04	10,51
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	2	25,60	28,37	9,12
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	6	43,05	13,71	8,17
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	4	34,22	17,98	10,82
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	6	42,86	13,89	8,45
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	4	35,14	17,92	10,78
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	2	27,78	26,07	9,31

При $\text{pH} < 4$ в осаді спостерігається зменшення вмісту NH_4^+ , Fe^{2+} і зростання вмісту Фосфору, що може бути пов'язано з утворення гідрофосфату HFePO_4 і дифосфату $\text{H}_4\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ феруму. Як видно (табл. 1) однакові умови зростання концентрації NH_4^+ (за рахунок введення $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ або $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) призводять до збільшення вмісту Феруму в осаді. Ми припускаємо, що це обумовлено позитивним впливом зовнішньосферного катіона NH_4^+ на стійкість комплексів феруму з фосфатним лігандом. Чистота синтезованого продукту підтверджується даними рентгенофазового аналізу (рис.1), JCPDSNo: 00-045-0424, що (в межах чутливості методу) показує відсутність рефлексів будь-яких домішок на дифрактограмі.

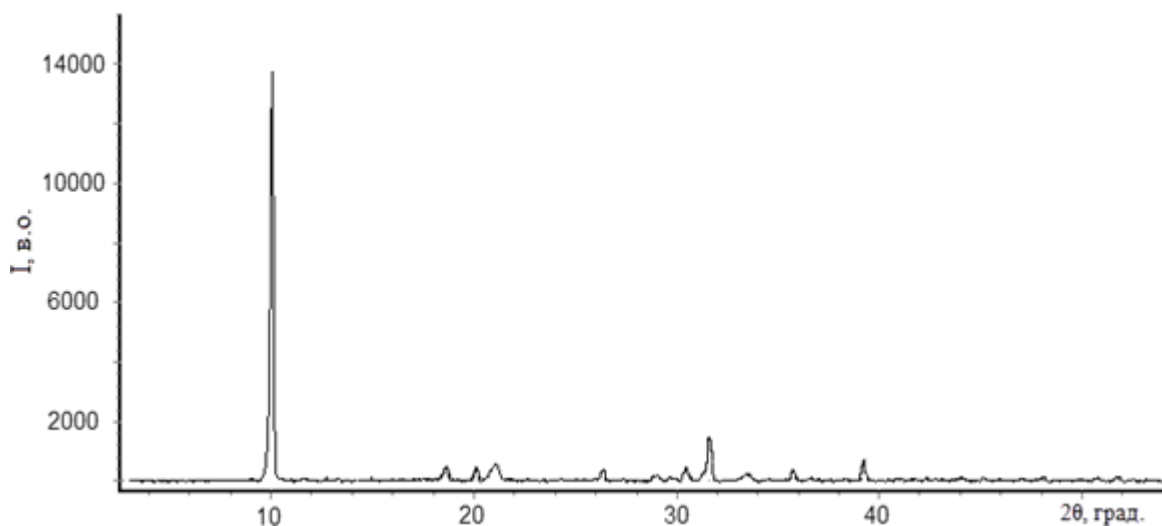


Рисунок 2.1 – Рентгенівська дифрактограма синтезованого $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2.2. Методи виготовлення електродів та електрохімічної комірки.

Основними компонентами катодної суміші є активний матеріал, електропровідна добавка, зв'язуюча речовина і розчинник для неї. Ємність електрода залежить від кількості активного матеріалу. Тому мінімальний вміст зв'язуючої речовини і електропровідної добавки будуть забезпечувати вищі показники катоду. Мінімальні і максимальні значення вмісту компонентів в суміші для катодного композиту на основі LiFePO_4/C залежать від природи отриманого

порошку і варіюються від 60 до 95% для активного матеріалу; від 2 до 25% для зв'язуючої речовини і від 3 до 30% для електропровідної добавки [144].

Наявність зв'язуючої речовини в електродній суміші необхідна для склеювання частинок активного матеріалу і електропровідної добавки, формування якісного контакту плівки електродного матеріалу і підкладки на яку він наноситься та механічної стабільності електроду. У якості зв'язуючої речовини використовують хімічно інертні флуорполімери, що мають високу термічну стабільність. Для зв'язуючого розчину полімер необхідно розчинити у відповідному розчиннику. При цьому дуже важливе співвідношення кількості розчинника і полімеру для створення необхідної в'язкості катодної суміші. В якості зв'язуючої речовини ми використовували 6% розчин PVDF у 1-метил-2-піролідоні [144, 145].

Електродну пасту, яка наноситься на підкладку електрода, отримують шляхом змішування необхідної кількості компонентів катодної маси. Послідовність змішування цих компонентів в процесі приготування електродної пасти може впливати на електрохімічні показники елемента. Зазвичай, вже попередньо гомогенізовану суміш активного матеріалу і електропровідної добавки додають в розчин зв'язуючої речовини. Реологічні властивості суміші залежать від взаємодії активного матеріалу, електропровідної добавки і розчину зв'язуючої речовини. В таких сумішах можлива агломерація і седиментація окремих компонентів, що може призводити до нерівномірного розподілу компонентів катодної маси в об'ємі електродної пасти. Катодна маса повинна мати хорошу текучість для рівномірного розподілу частинок і одночасно високу в'язкість для запобігання осадження активної маси і електропровідної добавки. Диспергування компонентів для формування електродної пасти проводилось в ступці та з використанням ультразвукового змішування [146, 147].

Ми використовували 2 типи двоелектродних комірок: т-подібна комірка власного виробництва (рис. 2.2, а) та комірка типу «coin cell» (рис. 2.2, б). Т-подібна електрохімічна комірка складалась з катоду на основі LiFePO_4 , сепаратору та другого літієвого електроду, що був також електродом порівняння. Для отримання

катодів, що використовувались в цій комірці, на сітку з нержавіючої сталі наносили катодну масу наступного складу: 80% композиту LiFePO_4/C , 10% carbon black (ацетиленова сажа), 10% PVDF у 1-метил-2-піролідоні. В якості електроліту використовували 1М розчини LiPF_6 в еквімолярній суміші етилен карбонату (EC) та диметилкарбонату (DMC), а також 0,6 М розчин біс(оксалато)борату літію (LiBOB) в еквімолярній суміші EC-DMC.

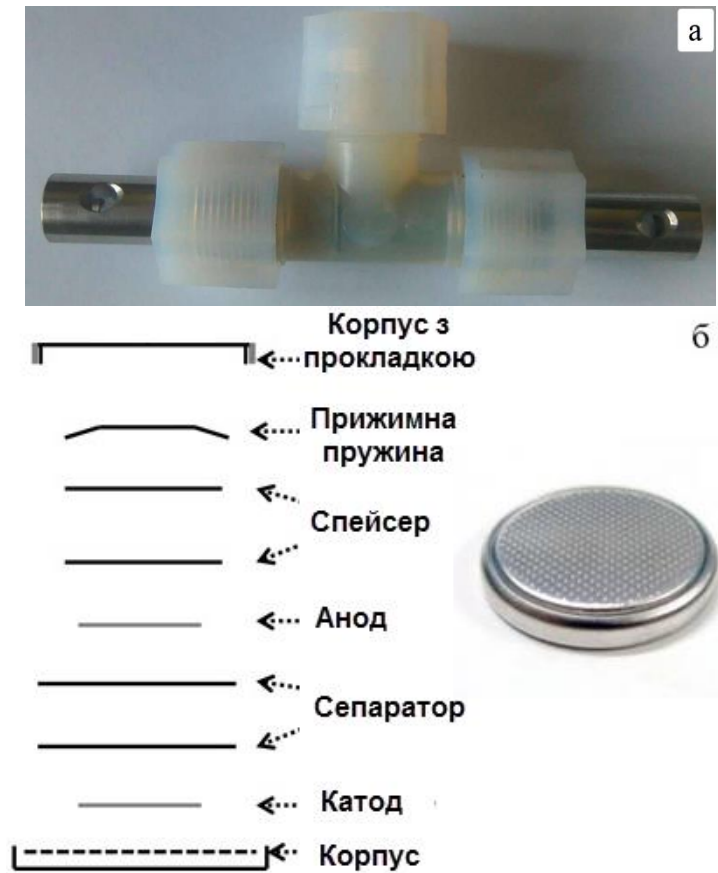


Рисунок 2.2 – Т-подібна комірка власного виробництва (а) та комірка типу «coin cell» (б).

Після процесу приготування катодної маси вона наноситься на підкладку катоду. Для забезпечення хорошої адгезії між катодним матеріалом і підкладкою її зачищають та знежирюють. У випадку використання комірки «coin cell» підкладкою слугувала алюмінієва фольга на яку можна наносити катодну масу декількома способами: методом лиття, намазування або методом друку. У методі лиття (casting) катодна маса наливається на алюмінієву фольгу, після чого лезом формується плівка із заданою товщиною. У методі екструзії (coating) вона видавлюється з резервуара на рухому алюмінієву фольгу. Для нанесення катодного матеріалу також

використовують метод друку (printing) де покриття наноситься за допомогою валиків. При збірці комірки «coin cell» нами використовувався метод друку, а при тестуванні матеріалу за допомогою т-подібної комірки власного виробництва катодна маса намазувалась на підкладку вручну.

Стадія сушки є наступною після нанесення електродного матеріалу. Це фундаментальний етап в приготуванні електроду, що впливає на його фізико-хімічні характеристики, мікроструктуру, ступінь пористості. Спершу застосовують первинну сушку (~ 60 °C, 2 година), що полягає у видаленні основної маси розчинника при низькій температурі. Різке збільшення температури спричинює високу швидкості випаровування і утворення бульбашок, що можуть призвести до нерівномірності покриття і руйнування електродного шару. Сутність другої стадії полягає у видаленні залишку розчинника при ~ 120 °C, 2 години.

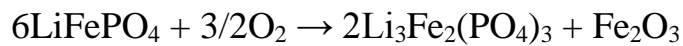
Пресування висушеного композиту проводилося нами при збірці катода типу coin cell. Воно використовується для поліпшення контакту між частинками активного матеріалу і провідної добавки, а також для збільшення зчеплення електродної маси з підкладкою.

Якість підготовки катодної маси, метод її нанесення, сушки, пресування і збірки комірки для тестування електроду має дуже важливе значення. Відсутність можливості якісного проведення процесу збірки призводить до зниження електрохімічних показників катода. Навіть різниця в методі нанесення катодної маси може суттєво впливати на кінцеві показники катода. Так, автори [144] використовували два методи виготовлення електродів – метод «printing» та «casting». В результаті ємність катода мала різні показники в залежності від використовуваного методу. При струмі 0,5C різниця становила ~ 10 % а при струмі 5C показники ємності відрізнялись в 3 рази.

2.3. Гравіметричний метод визначення вмісту карбону в композиті LiFePO₄/C.

Важливим параметром, що характеризує катодний матеріал є вміст електропровідної добавки. Визначити наявність кристалічних фаз і оцінити їх співвідношення дозволяє рентгенівський аналіз порошку, але при цьому цей метод не зможе визначити наявність рентгеноаморфних фаз вуглецю.

Методика гравіметричного визначення вуглецю, що запропонована авторами [148], заснована на тому, що LiFePO₄ окислюється при високотемпературній витримці в атмосфері повітря. Цьому процесу відповідає рівняння реакції:



Речовини, що отримані після окислення літій ферум(II) фосфату, ідентифікуються за допомогою рентгенофазового аналізу. Але такий аналіз не обов'язковий, якщо вважати, що Ферум (II) при термообробці в атмосфері повітря повністю окислиться до Ферум (III), то відповідно до наведеного вище рівняння маса порошку, що піддається термообробці, повинна збільшитись на масу Оксигену, що бере участь в реакції.

Δm – зміна маси зразка LiFePO₄;

m_0 – маса зразка до прожарювання;

m_1 – маса зразка після прожарювання;

$$m_1 = m_0 + m(\text{O}_2);$$

$$\Delta m = m(\text{O}_2) = m_1 - m_0;$$

$$\alpha - \text{частка зростання маси } \alpha = \frac{m(\text{O}_2)}{m_0}$$

За стехіометричним рівнянням, частка зростання маси зразка становить:

$$\alpha = \frac{3/2M(\text{O}_2)}{6M(\text{LiFePO}_4)} = 0.05071 \quad (2.1)$$

$$\text{Звідси } \Delta m = 0,0571m_0$$

Отже, для синтезованого порошку літій ферум(II) фосфату можливо визначити вміст вуглецю застосовуючи гравіметричні розрахунки. Для цього має бути

встановлено, що єдиною кристалічною фазою синтезованого порошку є LiFePO_4 , а також, що вуглець є єдиним домішковим компонентом, що повністю видаляється з порошку при термообробці в атмосфері повітря. У нашому випадку, карбонове покриття, що утворюється в результаті піролізу органічних речовин в інертній атмосфері аргону, швидко окислюється на повітрі при температурах вище $500\text{ }^\circ\text{C}$ з утворенням оксидів карбону [4]. З огляду на вищенаведені факти, можна вивести рівняння для визначення Карбону в синтезованому матеріалі.

Якщо врахувати наявність вуглецю, то:

Δm_1 – практична зміна маси після зважування,

$$\Delta m_1 = m_0 + m(\text{O}_2) - m(\text{C}) = \Delta m - m(\text{C});$$

$$m(\text{C}) = \Delta m - \Delta m_1;$$

$$w(\text{C}) = \frac{m(\text{C})}{m_0} = \frac{\Delta m - \Delta m_1}{m_0} = \frac{0,05071m_0 - \Delta m_1}{m_0} = 0,05071 - \frac{\Delta m_1}{m_0} \quad (2.2)$$

де $w(\text{C})$ – вміст карбону в частках від 1.

Для експериментальної реалізації методу, наважку матеріалу (в попередньо прожареному алундовому тиглі), зважену до четвертого знаку на аналітичних вагах, вносили в піч та витримували впродовж 2 годин при температурі $550\text{ }^\circ\text{C}$. Після чого, задля зменшення поглинання вологи з повітря, охолодження тиглю з порошком проводили в ексикаторі через який пропускали аргон.

2.4. Характеризація синтезованих зразків.

2.4.1. Рентгенофазовий аналіз.

Рентгенофазовий аналіз (XRD), теоретичні основи якого ґрунтуються на явищі Брегівської дифракції, є ефективним аналітичний метод визначення структури речовини. Якісний рентгенофазовий аналіз полягає в ідентифікації кристалічних фаз на основі притаманних їм значень міжплощинних відстаней і відповідних інтенсивностей ліній рентгенівського спектра.

Дифрактограми порошків отримували з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-3 з CuKa-випромінюванням. Реєстрування дифрактограм проводили при напрузі на рентгенівській трубці 30кВ, струмі 30 мА і з кроком 0,04° час експонування точки – від 3 до 8 секунд. Розшифровку фазового складу проводили використовуючи бази даних Міжнародного центру дифракційних даних (ICDD або JCPDS) та програмне забезпечення Match.

Для визначення середніх розмірів кристалів використовувалась формула Шеррера:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.3)$$

де d – середній розмір кристалів; K – стала Шеррера; λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; β – ширина рефлексу на піввисоті; θ – кут дифракції.

2.4.2. Електронна мікроскопія.

Існує два типи електронної мікроскопії: - скануюча електронна мікроскопія (SEM) та трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ). В скануючій електронній мікроскопії зображення формується із сигналів, які генеруються в процесі сканування поверхні зразка пучком електронів. Роздільна здатність SEM обмежена через розсіювання електронів. У трансмісійній електронній мікроскопії фіксуються сигнали, що генеруються електронами, які проходять через зразок. Після чого ці електрони фокусуються в реальне зображення і реєструються за допомогою комп'ютера. Електронні фотографії є джерелом інформації про форми кристалів та морфологію отриманих порошків.

Мікрофотографії знімали на електронних мікроскопах JEOL JSM – 6060 LA, JEOL JSM – 6700F та JEOL JSM – 1230.

2.4.3. Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія.

Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDX) – є аналітичним методом визначення елементного складу твердих речовин. EDX ґрунтується на аналізі енергії емісії рентгенівського спектру досліджуваного матеріалу. Аналізуючи

енергетичний спектр випромінювання, що утворюється при збудженні атомів досліджуваного зразка, можна робити висновки про його якісний та кількісний склад.

Аналіз проводився за допомогою модуля JED 2300 електронного мікроскопу JSM-6060.

2.4.4. Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія.

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS) є кількісний спектроскопічний метод дослідження елементного складу, емпіричної формули, хімічного і електронного стану атомів, що присутні у досліджуваному матеріалі. Метод заснований на явищі зовнішнього фотоефекту. Спектри XPS отримують опроміненням матеріалу пучком рентгенівських променів з реєстрацією залежності кількості електронів від їх кінетичної енергії.

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія використовувалась нами для оцінки природи вуглецевого покриття та вмісту Fe(II)/Fe(III) на поверхні частинок композиту LiFePO_4/C . Аналіз проводили за допомогою рентгенівського фотоелектронного спектрометра на базі енергоаналізатора EC-2402.

2.4.5. Раманівська спектроскопія.

Раманівські спектри знімалися за допомогою мікрораманівського спектрометра ДФС52 оснащеного CCD детектором з використанням твердотілого лазера з довжиною хвилі випромінювання 532 нм. Дослідження проводилися при кімнатній температурі в оптичному діапазоні коливань $800\text{-}1800\text{ см}^{-1}$. Даний метод є неруйнівним безконтактним аналізом. Метод раманівського розсіювання відноситься до коливальної молекулярної спектроскопії. Коливання виникають в молекулах за рахунок зміщення ядер від положення рівноваги і реєструються у вигляді раманівських спектрів.

Метод раманівської спектроскопії використовувався нами для дослідження природи карбонового покриття.

2.4.6. Метод циклічної вольтамперометрії.

Метод циклічної вольтамперометрії полягає у використанні багаторазових повторюваних циклів лінійної розгортки потенціалу між заданими значеннями початкового і кінцевого потенціалу робочого електрода і реєстрацією прямого і зворотного ходу кривої в одному циклі вимірювань. Цей метод дозволяє вивчати як пряму, так і зворотну стадію окисно-відновної реакції.

Циклічні вольтамперограми знімали на потенціостаті «IPC Compact» та «Autolab-30 PGSTAT302N» з модулем FRA (Frequency Response Analyzer)

2.4.7. Гальваностатичний метод.

Гальваностатичний метод являє собою електрохімічний методом дослідження, в якому застосовується постійний струм (заряду/розряду) і потенціал записується як функція часу або повного заряду/розряду, що проходить через систему. Результати отримані при застосуванні гальваностатичного методу дозволяють оцінити стабільність робочого потенціалу електрода на основі LiFePO_4 , ємність катодного матеріалу та його здатність до циклювання.

Заряд/розрядні характеристики знімали на «Autolab-30 PGSTAT302N» з модулем FRA (Frequency Response Analyzer)

2.4.8. Спектроскопія електрохімічного імпедансу.

Спектроскопія електрохімічного імпедансу (EIS) служить для визначення годографів імпедансу $Z'-Z''$ катоду в складі електрохімічної комірки з Li-анодом і електролітом. Спектроскопія електрохімічного імпедансу дозволяє шляхом аналізу годографа $Z'-Z''$ отримати еквівалентну електричну схему імпедансу електрода і з неї визначити складові: R – омичних втрат (спротив електроліту в сепараторі), опір реакції переносу заряду редокс-пари $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ і активну складову фарадеївського імпедансу з низькочастотної частини графіка $Z'-Z''$ з якої по σ визначають коефіцієнт дифузії Li^+ .

Спектри електрохімічного імпедансу знімали на потенціостаті «Autolab-30 PGSTAT302N» з модулем FRA (Frequency Response Analyzer).

РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ LiFePO_4/C В СОЛЬОВИХ РОЗПЛАВАХ

Для реалізації методу синтезу нанокристалічного LiFePO_4 , що не містить стадії довготривалої (12-24 ч) високотемпературної (до $900\text{ }^\circ\text{C}$) термообробки отриманого продукту, запропоновано наступну схему синтезу: взаємодія прекурсорів Літію, Феруму, Фосфору в рідиннофазному середовищі (розплав), який не тільки слугує для розчинення реагентів, але й бере участь в хімічних перетвореннях.

Для отримання LiFePO_4 обрані розплави солей, в яких можливо реалізувати синтез при температурах $150\text{ }^\circ\text{C}$ і вище та спостерігати вплив компонентів розплаву, складу вихідних реагентів і температури на процес синтезу та пов'язати ці параметри з фізико-хімічними властивостями отриманих осадів. Ми вважали, що використання розплавів дозволить оптимізувати декілька стадій отримання LiFePO_4 : збільшити швидкість масопереносу і як наслідок швидкість реакції синтезу, та дозволить отримати при цьому високодисперсний кристалічний порошок літій ферум(II) фосфату. Під час вибору складу розплаву (хлориди, нітрати, ацетати) враховували температури плавлення солей, розчинність компонентів у розплаві, можливість протікання побічних реакцій та можливість відмити цільовий продукт реакції від середовища розплаву. Температурний діапазон застосовуваних розплавів ($150\text{-}700\text{ }^\circ\text{C}$) обраний для встановлення оптимальної температури утворення LiFePO_4 з задовільною кристалічністю [149].

З метою отримання катодного композиційного матеріалу з оптимальними властивостями, досліджено декілька схем синтезу в рідиннофазовому середовищі, де при невисоких температурах можлива реалізація швидких реакційних та транспортних стадій з одночасним отриманням кристалічного нанорозмірного продукту. Проведено ряд експериментів, в ході яких варіювались час синтезу, температура розплаву та склад прекурсорів (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 Склад реакційного середовища, прекурсори та умови синтезу LiFePO_4 .

№	Розплав	Li-прекурсор	Fe-прекурсор	Тем-ра, °C	Час синтезу, години
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	KNO_3 - LiNO_3	LiNO_3	$\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	150-250	1-6
4	NH_4NO_3 - 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	NH_4NO_3 - KNO_3	LiNO_3 CH_3COOLi	$\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	200	1-6
7	CH_3COOK - $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	CH_3COOLi	$\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	200-250	1-12
			$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		

Базовим прекурсором реакції обрано амоній ферум(II) фосфат ($\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), що мало забезпечити швидку взаємодію з літій-вмісною сіллю з утворенням LiFePO_4 за схемою: $\text{Li}^+ + \text{NH}_4\text{FePO}_4 \rightarrow \text{LiFePO}_4 + \text{NH}_4^+$. Рідиннофазове середовище синтезу (розплав) знаходився в кварцовому реакторі в атмосфері аргону. Реактор з розплавом поміщали в електропіч «Карболіт» з терморегулятором та програмованим режимом нагріву та охолодження (КУП БАЙТ ТРП 08-ТП7) і витримували до встановлення заданої температури. Після чого в нього вносили гомогенізовані прекурсори Літію та $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і витримували при заданій температурі від 1 до 12 годин. Після охолодження, плав розчиняли у дистильованій воді. Отриманий осад відмивали від солей шляхом декантації, виділяли з розчину центрифугуванням та висушували при 120 °C 6 годин.

Застосовано два прийоми для формування вуглецевих наноконкомпозитів LiFePO_4/C : додавання в катодний матеріал дисперсного вуглецю (carbon black) або осадження вуглецевого покриття на зернах LiFePO_4 шляхом піролізу в розплаві

органічних прекурсорів (глюкоза, яблучна кислота), або шляхом їх відпалу з синтезованим порошком в атмосфері аргону. Отримані зразки LiFePO_4 аналізували методом рентгенофазового аналізу для визначення фазового складу та середнього розміру кристалу LiFePO_4 .

У якості реакційних середовищ досліджено евтектику LiCl-KCl , температура плавлення якої становить $350\text{ }^\circ\text{C}$ та розплав LiNO_3 , температури плавлення – $255\text{ }^\circ\text{C}$ [150], що дозволяло проводити синтез при відносно низьких температурах, та по його завершенню відмивати синтезований порошок від хлоридів і нітратів, що добре розчинні у воді. Прекурсорами Літію виступали: LiCl , LiNO_3 , CH_3COOLi . А в якості прекурсорів Феруму та Фосфору обрано $\text{NH}_4\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Джерелом вуглецю слугували: carbon black, глюкоза, яблучна кислота.

В евтектиці (LiCl-KCl) у якості прекурсорів Літію слугував літій хлорид, що був складовою частиною евтектичної суміші. Прекурсором Феруму(II) та Фосфору був амоній ферум(II) фосфат. Також одним із варіантів синтезу було додавання до суміші прекурсорів глюкози, що слугувала відновлювальним агентом. Варіювався час синтезу: 1, 2, 4, 8, 12 годин та температура ($400, 500, 600\text{ }^\circ\text{C}$). Виявлено, що при використанні евтектики (LiCl-KCl) основною фазою у продуктах синтезу є Li_3PO_4 . Літій ферум(II) фосфат не виявлено у жодному з продуктів синтезу, що проводився за різних умов.

Синтез в літій нітраті проведено при температурі $300\text{ }^\circ\text{C}$ з використанням амоній ферум(II) фосфату та при різному проміжку часу: 1, 2, 4, 8, 12 годин. Літій нітрат з розплаву виступав у якості джерела Літію. Такий варіант синтезу дозволив отримати LiFePO_4 (рис. 3.1), вже після першої години синтезу. Проте порошок містив домішки Li_3PO_4 , та сполуки Феруму (III): $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, Fe_2O_3 , особливо у порошках де синтез проводився 12 годин. Мало місце окиснення Fe (II) у середовищі нітрату. Тому наступним кроком був вибір нітратних розплавів з низькою температурою плавлення. Так, у якості реакційних середовищ вивчено евтектичні розплави $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3$ з температурою плавлення $136\text{ }^\circ\text{C}$ та $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-LiNO}_3$ – $125\text{ }^\circ\text{C}$.

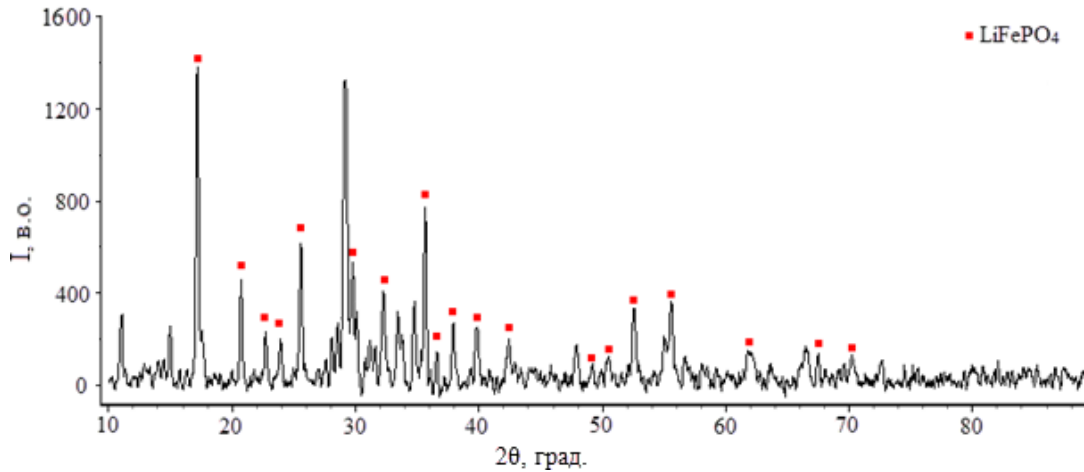


Рисунок 3.1 – Рентгенівська дифрактограма синтезованого порошку в LiNO_3 .

Порошки отримані в нітратних евтектиках ($\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3, \text{NH}_4\text{NO}_3\text{-LiNO}_3$) (табл. 3.2) навіть при мінімальному часі синтезу все ж містили домішки $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, Fe_2O_3 , а також Li_3PO_4 (рис. 3.2).

Таблиця. 3.2. Склад реакційного середовища, прекурсори та умови синтезу LiFePO_4 .

Розплав	Li-прекурсор	Fe-прекурсор	Тем-ра, °C	Час синтезу, години
$\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3$	LiNO_3	$\text{NH}_4\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	150, 200, 250	1
$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-LiNO}_3$				2
				4
				6

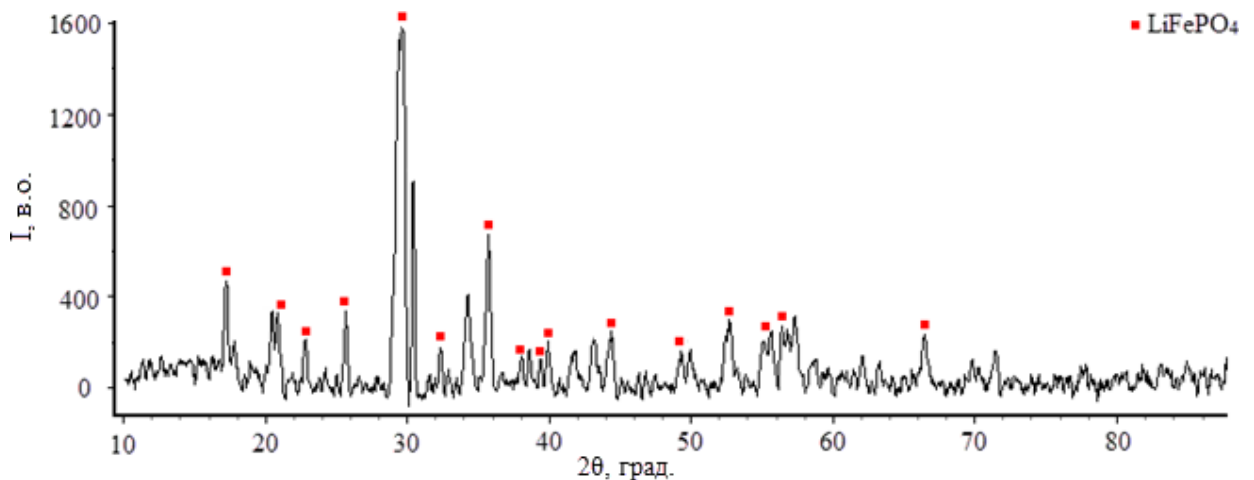


Рисунок 3.2 – Рентгенівська дифрактограма синтезованого порошку в евтектиці $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-LiNO}_3$.

Зняті циклічні вольтамперограми (CV), для порошоків синтезованих в нітратних розплавах, показують схожі результати. Для них характерні викривлення в завершальній стадії катодного процесу (рис 3.3), що згідно [1] зумовлено наявністю значної кількості Fe^{3+} . На циклічних вольтамперограмах потенціали процесу зміщені, а величини пікового струму незначні, що пояснюється ймовірною дефектністю структури LiFePO_4 та наявністю великої кількості домішок.

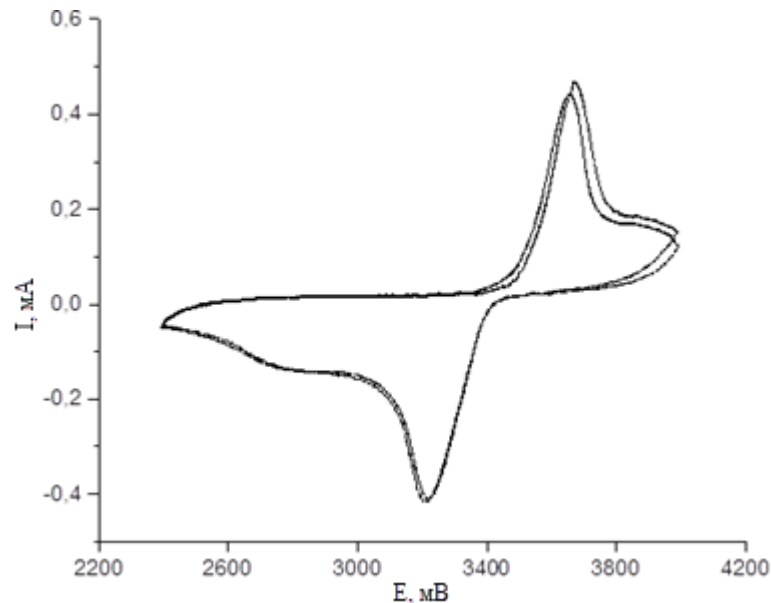


Рисунок 3.3 – Циклічна вольтамперограма катоду на основі порошку синтезованого в евтектиці $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-LiNO}_3$ в 0,6 М розчині LiBOB в ЕС:ДМС (1:1).

Виявлено, що негативний результат може бути пов'язаний не тільки з окисненням Феруму(II) в процесі реакцій, а й з надлишком іонів літію у розплаві, що призводить до утворення літій фосфату. Тому в якості реакційного середовища обрано евтектичні суміші на основі нітратів та хлоридів, що не містять сполук літію і дозволяли корегувати молярні співвідношення прекурсорів: $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KNO}_3$ температура плавлення – 157 °С та NaCl-KCl – 645 °С [150].

Згідно даних рентгенофазового аналізу основною фазою у порошках синтезованих в хлоридній евтектиці (NaCl-KCl) (табл. 3.3) є LiFePO_4 , проте мають місце 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 (рис. 3.4). Такий результат є причиною високої температури синтезу та відносно невеликих розмірів іонів Натрію, що можуть займати місце Літію в структурі LiFePO_4 . Збільшення часу синтезу, як і у випадку з нітратними евтектиками, призводить до утворення більшої

кількості домішок. При синтезі з використанням ферум (II) оксалату та діамонійгідрофосфату отримати LiFePO_4 не вдалося. Продуктами реакції в такому випадку є фосфати літію та феруму, що пов'язано з термічною нестабільністю ферум (II) оксалату.

Таблиця 3.3. Склад реакційного середовища, прекурсори та умови синтезу LiFePO_4

Розплав	Li-прекурсор	Fe-прекурсор	Тем-ра, °C	Час синтезу, години
NaCl-KCl	LiCl	$\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	700	1
				3
		$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		6
				8
				12

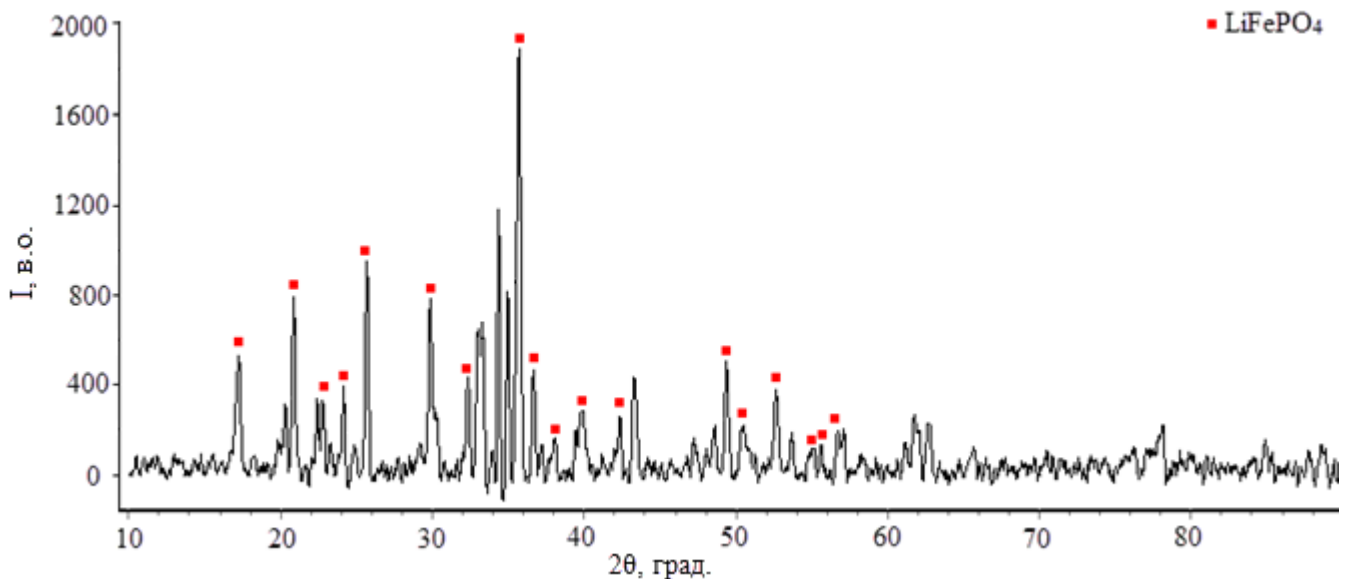


Рисунок 3.4 – Рентгенівська дифрактограма синтезованого порошку в евтектиці NaCl-KCl.

З циклічної вольтамперограми помітно (рис. 3.5), що потенціали процесу включення/екстракції йонів літію, характерні для літій ферум(II) фосфату, зміщені.

Криві катодного та анодного процесів розширені, їх піки показують низькі значення, що пов'язано з наявністю домішок.

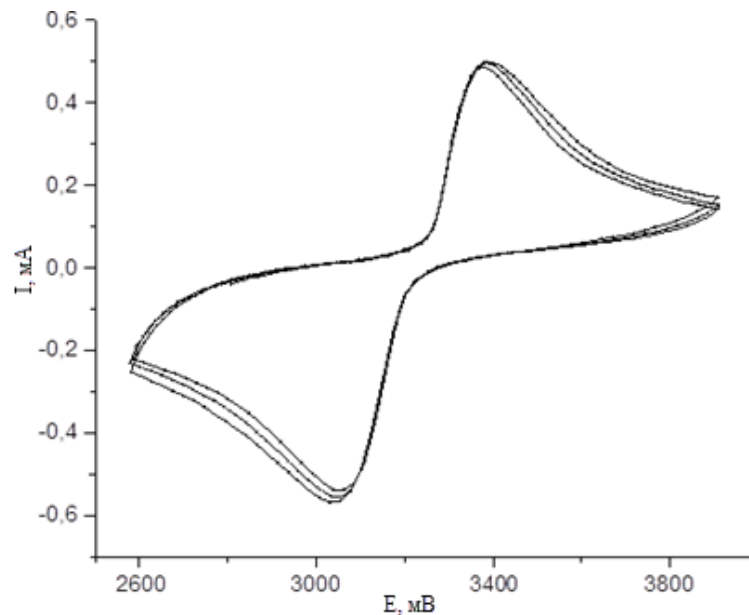


Рисунок 3.5 – Циклічна вольтамперограма катоду на основі порошку синтезованого в евтектиці NaCl-KCl в 0,6 М розчині LiBOB в ЕС:ДМС (1:1).

Літій ферум(II) фосфат синтезований в нітратній евтектиці ($\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KNO}_3$) мав незначні домішки Ферум (III) оксиду та Li_3PO_4 (рис. 3.6). За формулою Шеррера середній розмір кристалів становить $\sim 60\text{nm}$. У процесі синтезу в якості прекурсорів Літій використовувались літій нітрат або літій ацетат. Експеримент проводили при температурі $200\text{ }^\circ\text{C}$, протягом 1, 2, 4 та 6 годин.

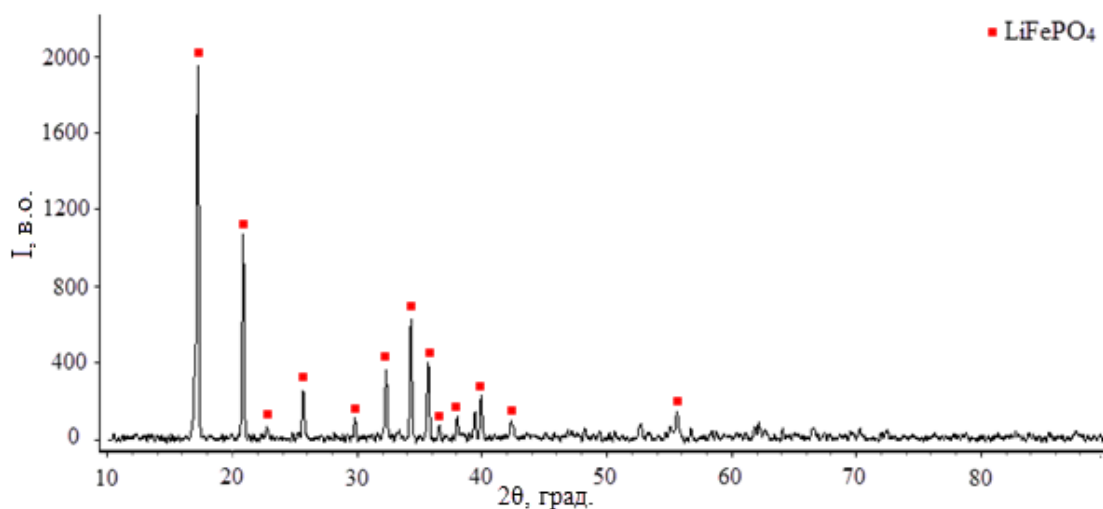


Рисунок 3.6 – Рентгенівська дифрактограма синтезованого порошку в евтектиці $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KNO}_3$.

Циклічні вольтамперограми для порошоків синтезованих в евтектиці NH_4NO_3 - KNO_3 (рис. 3.7) демонструють результати, схожі на попередні. На CV потенціали процесу зміщені та незначні величини пікового струму.

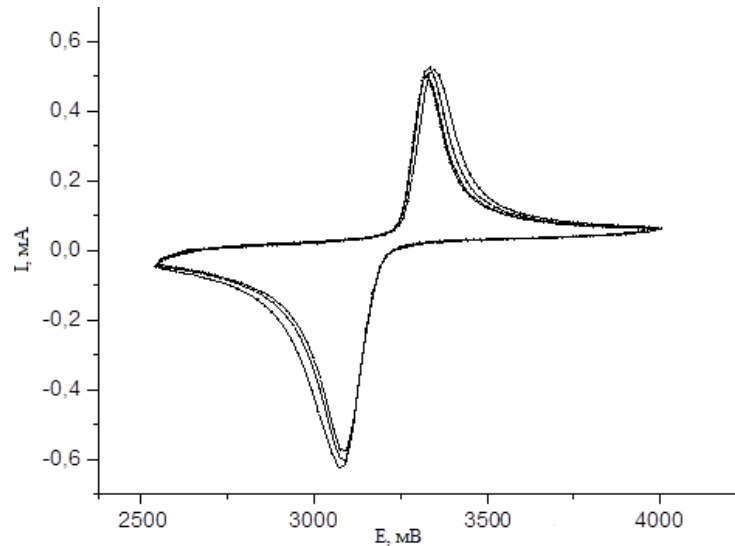


Рисунок 3.7 – Циклічна вольтамперограма катоду на основі порошку синтезованого в евтектиці NH_4NO_3 - KNO_3 в 0,6 М розчині LiBOB в ЕС:ДМС (1:1)

Виходячи з експериментальних даних, що отримані під час синтезу літій ферум(II) фосфату у нітратних та хлоридних системах, зроблено висновок про те, що для одержання матеріалу з оптимальними характеристиками потрібно мінімізувати вплив окисників та забезпечити стехіометричне співвідношення прекурсорів Li, Fe, P (1:1:1). З огляду на це, обрано низькотемпературну ацетатну евтектику CH_3COOK - $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ та евтектичну суміш холін хлориду та діетиленгліколю [151].

Проведено декілька варіантів синтезу в ацетатній евтектиці: експеримент проводили при температурах 200-250 °C протягом 1, 2, 4, 8, 12 годин. У якості вихідних речовин використовували дві комбінації прекурсорів: $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CH_3COOLi та $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CH_3COOLi . Задля забезпечення відновного середовища разом з прекурсорами додавався діетиленгліколь, що має відновлювальні властивості, а також зв'язує воду і, таким чином, мінімізував можливість окиснення Феруму. На дифрактограмі синтезованого порошку присутні всі рефлекси, що відповідають структурі LiFePO_4 і узгоджуються зі стандартом (JCPDSNo: 00-40-1499), інші фази відсутні (рис. 3.8). Середній розмір кристалів

становить ~ 30 нм. Як і у випадку з хлоридними розплавами ферум (II) оксалат та діамонійгідрофосфат не взаємодіють в ацетатній евтектиці з утворенням LiFePO_4 .

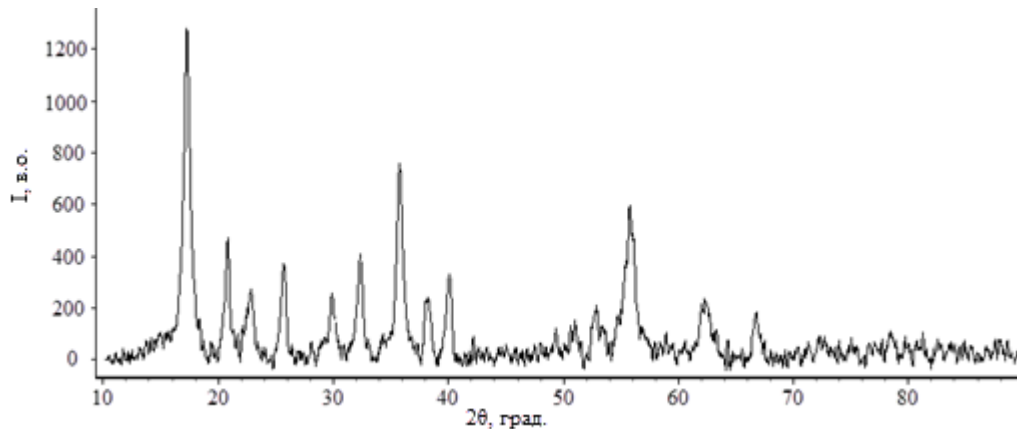


Рисунок 3.8 – Рентгенівська дифрактограма синтезованого порошку в евтектиці $\text{CH}_3\text{COOK}-\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

На заряд-розрядних характеристиках (рис. 3.9) помітно плато в області потенціалів $E = 3,4-3,5$ В, яке відповідає процесу включення/екстракції іонів літію в структуру LiFePO_4 .

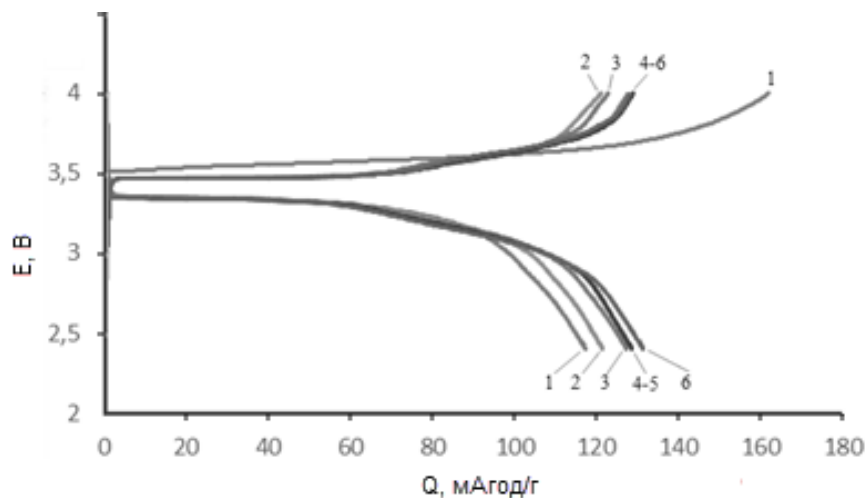


Рисунок 3.9 – Стаціонарні заряд-розрядні характеристики електроду на основі LiFePO_4/C (отриманого в ацетатах) в 0,6 М розчині LiBOB в ЕС:ДМС (1:1).

Ємність катоду LiFePO_4/C при густині струму 0,1 С становить ~ 130 мАгод/г для шостого циклу. На циклічних вольтамперограмах (рис. 3.10) LiFePO_4/C при швидкості розгортки потенціалу 0,1 мВ/с помітні піки струму, I_p , при потенціалах, що близькі до теоретичних. Подальше збільшення швидкості розгортки потенціалу зміщує I_p .

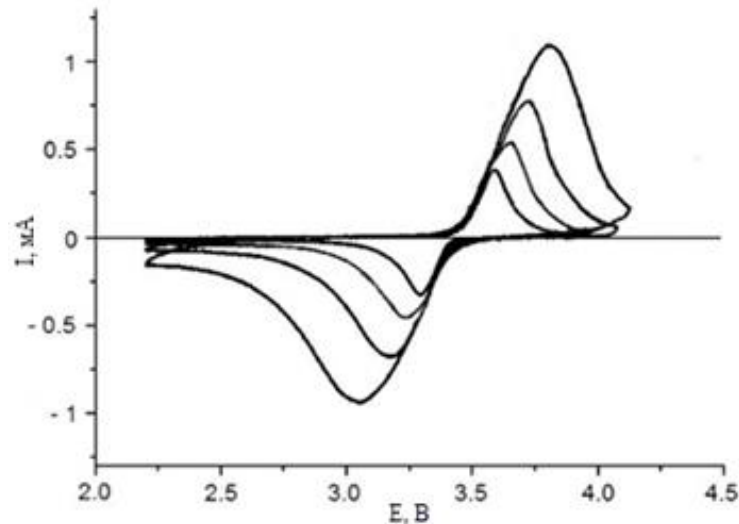


Рисунок 3.10 – Циклічна вольтамперограма електроду на основі LiFePO_4/C (отриманого в ацетатах) в 0,6 М розчині LiBOV в ЕС:ДМС (1:1) при швидкостях розгортки потенціалу 0,1; 0,2; 0,5; 1 мВ/с.

Оскільки фазовий перехід $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ супроводжують окисно-відновні процеси, анодна область вольтамперограми відображає перехід LiFePO_4 в FePO_4 , тоді як катодна – фазовий перехід FePO_4 в LiFePO_4 . Хоча ці аспекти інтеркаляції/деінтеркаляції іонів літію не визначають процеси на межі поділу метал/рідкий електроліт, що частково описуються рівнянням Рендлса-Шевчіка, його застосовують для оцінки коефіцієнта дифузії Літія в катоді на основі LiFePO_4/C :

$$I_p = 0.4463 \cdot \left(\frac{F}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot D_{Li}^{\frac{1}{2}} \cdot v^{\frac{1}{2}} \cdot A \cdot C \quad (3.1)$$

Де піковий струм (I_p) в амперах, F – стала Фарадея, R – газова стала, T – температура, концентрація літію – C , моль/см³, реальна площа поверхні – A , см², коефіцієнт дифузії літію – D_{Li} , см²/с і швидкість розгортки потенціалу – v , В/с. Рівняння (3.1) передбачає залежність пікового струму від квадратного кореня швидкості сканування потенціалу, як лінійну. Концентрацію Літію визначають як загальну кількість Li до початку електродного процесу. Літій ферум(II) фосфат має об'ємну густину 3,6 г/см³ з молярною масою 157,76 г/моль. Це відповідає концентрації Li – 0,0228 моль/см³ [151, 152].

Визначення реальної площі поверхні композиту є достатньо важким завданням через присутність вуглецю в композиті LiFePO_4/C . Так, класичний спосіб

вимірювання площі поверхні по методу ВЕТ призводить до істотно завищених значень, оскільки композит має в своєму складі вуглець з дуже розвиненою поверхнею. Тому деякі автори обчислюють питому поверхню використовуючи середній діаметр частинок, який визначається за допомогою електронної мікроскопії. Однак спосіб, заснований на середньому діаметрі частинок недооцінює питому площу поверхні, адже частки LiFePO_4 мають пористу текстуру. Найбільш розповсюджений підхід у визначенні площі для застосування в рівнянні (3.1) – використання геометричної площі поверхні замість реальної. Незважаючи на те, що такий прийом дає дещо завищені значення коефіцієнта дифузії, він є найбільш поширеним [152]. Тому для обчислень D_{Li} нами використано геометричну площу поверхні, яка становила 1 cm^2 .

По піковим значенням струму CV-кривих при різних швидкостях розгортки потенціалу, побудований графік i_p - $v^{1/2}$ рис. 3.11. Його вигляд – пряма, свідчить про зворотність електродного процесу. Як зазначалося вище, для цього випадку можна скористатися рівнянням Рендлса-Шевчика для визначення коефіцієнту дифузії D_{Li} . По рівнянню (3.1) отримані величини коефіцієнту дифузії літію в LiFePO_4/C , вони дорівнюють $3,74 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{c}$ для анодного процесу та $2,94 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{c}$ для катодного, що узгоджується з опублікованими даними [151, 152].

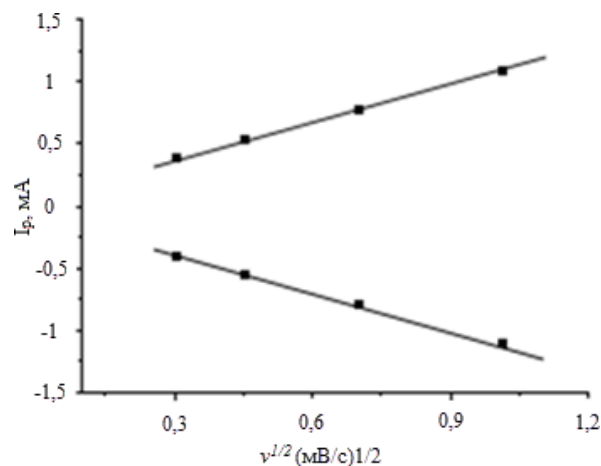


Рисунок 3.11 – Залежність густини струму в піці i_p вольтамперограми електрода LiFePO_4/C в $0,6 \text{ M}$ розчині LiBOB в $\text{EC}:\text{DMC}$ (1:1) від швидкості розгортки v потенціалу.

3.1 Висновки до розділу 3.

У якості реакційного середовища задіяно ряд сольових розплавів: LiCl-KCl, LiNO₃, KNO₃-LiNO₃, NH₄NO₃-LiNO₃, NaCl-KCl, NH₄NO₃-KNO₃ та CH₃COOK-Cd(CH₃COO)₂. Показано, що при використанні прекурсорів NH₄FePO₄·H₂O у всіх розплавах, крім хлоридної евтектики LiCl-KCl, можливий синтез нанокристалічного LiFePO₄ при 200 – 700 °C (в залежності від складу розплаву). При використанні ферум (II) оксалату та діамонійгідрофосфату у якості прекурсорів цільова реакція не відбувається. Виявлено, що для утворення LiFePO₄ потрібно стехіометричне співвідношення прекурсорів Li:Fe:P = 1:1:1. Надлишок Літію в середовищі розплаву спричинює утворення літій фосфату.

У порівнянні з комерціалізованим твердофазним методом синтезу умови одержання нанопорошку LiFePO₄ в сольових розплавах є кращими. Так, для отримання LiFePO₄ з розплаву солей достатньо 1 години, проти 12-36 годин для твердофазного методу. Також синтез в сольових розплавах дозволяє отримати порошок з середнім розміром зерна 30-60 нм, в той час, як для твердофазного синтезу зазвичай отримуються порошки мікронного діаметру.

Недоліком синтезу в середовищі розплаву є окиснення Fe²⁺ до Fe³⁺, що особливо проявляється в нітратних розплавах. Як результат – утворення домішок: оксидів та складних фосфатів Феруму (III). У хлоридній евтектиці NaCl-KCl крім вищезгаданих домішок також утворювався NaFePO₄, Na₃Fe₂(PO₄)₃.

На вольтамперограмах для катодів, що синтезовані в розплавах, помітний зсув між потенціалами катодного та анодного піків (>0,3В) та малі пікові струми ~ 50 мА/г. Що пояснюється присутністю в матеріалі домішок, які є баластом в активній масі катодного матеріалу.

На дифрактограмах осадів отриманих в ацетатних розплавах присутні лише рефлекси LiFePO₄, домішки відсутні. Для катодів на основі такого порошку на циклічних вольтамперограмах при швидкості розгортки потенціалу 0,1 мВ/с помітні піки струму, при потенціалах, що близькі до теоретичних. На заряд/розрядних кривих також помітне плато в області потенціалів 3,4-3,5В, ємність

матеріалу становить ~ 130 мАгод/г. Величини коефіцієнту дифузії літію в LiFePO_4/C дорівнюють $3,74 \cdot 10^{-11}$ $\text{cm}^2/\text{с}$ для анодного процесу та $2,94 \cdot 10^{-11}$ $\text{cm}^2/\text{с}$ для катодного.

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 одна з причин наявності домішок є участь реакційного середовища в процесі утворення LiFePO_4 .

РОЗДІЛ 4. СИНТЕЗ LiFePO_4/C З ВИКОРИСТАННЯМ $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ У ЯКОСТІ БАЗОВОГО ПРЕКУРСОРУ

4.1. Синтез LiFePO_4/C в рідиннофазному середовищі ChCl-DEG .

В останні роки DES почали розглядати у якості конструкторських розчинників для створення наноматеріалів з чітко визначеною морфологією, включаючи наночастинки з контрольованою структурою. На нашу думку особливий інтерес для синтезу катодних матеріалів представляє DES складу: холін хлорид-діетиленгліколь (ChCl-DEG). Така система має всі переваги сольвотермального синтезу в діетиленгліколі для якого характерні висока температура кипіння $\sim 246^\circ\text{C}$, здатність розчиняти полярні неорганічні солі, утворювати хелатні комплекси з перехідними металами. Також DEG забезпечує відновне реакційне середовище. Завдяки цим унікальним фізико-хімічним властивостям, діетиленгліколь може впливати на кінетику хімічної реакції та морфологію отримуваних осадів при синтезі наноматеріалів. DEG є не тільки розчинником та відновлювальним агентом, але й відіграє роль темплату для спрямованого росту та самозбірки ієрархічних структур при формуванні нанокристалів. У той же час, для ChCl-DEG характерна низка особливих властивостей, які вигідно відрізняють їх від інших іонних рідин та поліолів: вони дешеві й легкодоступні, нетоксичні, надзвичайно прості в приготуванні. Крім того, DES на основі ChCl та DEG легко розчиняють оксиди й солі багатьох металів, які є нерозчинні чи малорозчинні в інших розчинниках [137-139].

Це ілюструє, як DES можуть виконувати кілька ролей в управлінні хімією в наномасштабі: діють як надмолекулярна матриця, джерело вуглецю, відновлювальний агент. Ряд істотних параметрів (в'язкість, полярність, поверхневий натяг, водневий зв'язок), а також координація з розчиненими речовинами/поверхнями грають важливу роль в модуляції виду і властивостей масопереносу, що визначають генезис наноструктури. Крім того, компоненти DES можуть моделювати механізми зародження і росту кристалів шляхом нейтралізації

заряду, модифікації хімічних активностей і пасивації конкретних граней кристала, диктуючи зростання уздовж переважних кристалографічних напрямків [137, 141].

Нами запропоновано метод синтезу LiFePO_4 шляхом іонообмінної реакції з використанням $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в якості базового прекурсору (табл. 4.1). Подібність кристалічної структури $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і LiFePO_4 (рис. 4.1) дозволяє синтезувати LiFePO_4 шляхом заміни іона NH_4^+ в NH_4FePO_4 на іон Li^+ з солі літію. Розглянуто декілька варіантів синтезу: рідиннофазний синтез у суміші ChCl-DEG з термічним нагрівом, нагрівом під дією НВЧ-випромінювання та НВЧ-твердофазний синтез LiFePO_4 .

Синтез LiFePO_4 з термічним нагрівом в середовищі холін хлориду та DEG проводили на магнітній мішалці з терморегулятором та можливістю нагріву до $350\text{ }^\circ\text{C}$. Суміш холін хлориду і діетиленгліколю (у співвідношенні 1:2) поміщали в термостійку конічну колбу Simax зі зворотнім холодильником та витримували протягом 1 години при температурі $80\text{ }^\circ\text{C}$ і швидкості 300 обертів за хвилину. Після чого додавали амоній ферум(II) фосфат та ацетат літію, нагрівали до $200\text{-}245\text{ }^\circ\text{C}$ і витримували 1-8 годин. По завершенню синтезу осад відмивали у дистильованій воді та ізопропіловому спирті. Отриманий порошок сушили протягом 2 годин при температурі $120\text{ }^\circ\text{C}$.

Досліджено декілька варіантів рідиннофазного синтезу в ChCl-DEG де варіювали час синтезу, температуру та співвідношення прекурсорів (табл. 4.1).

Таблиця. 4.1. Умови синтезу LiFePO_4 з термічним нагрівом в середовищі холін хлориду та DEG.

Розплав	Прекурсори	Співвідношення Fe:Li	Тем-ра, $^\circ\text{C}$	Час синтезу, години
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

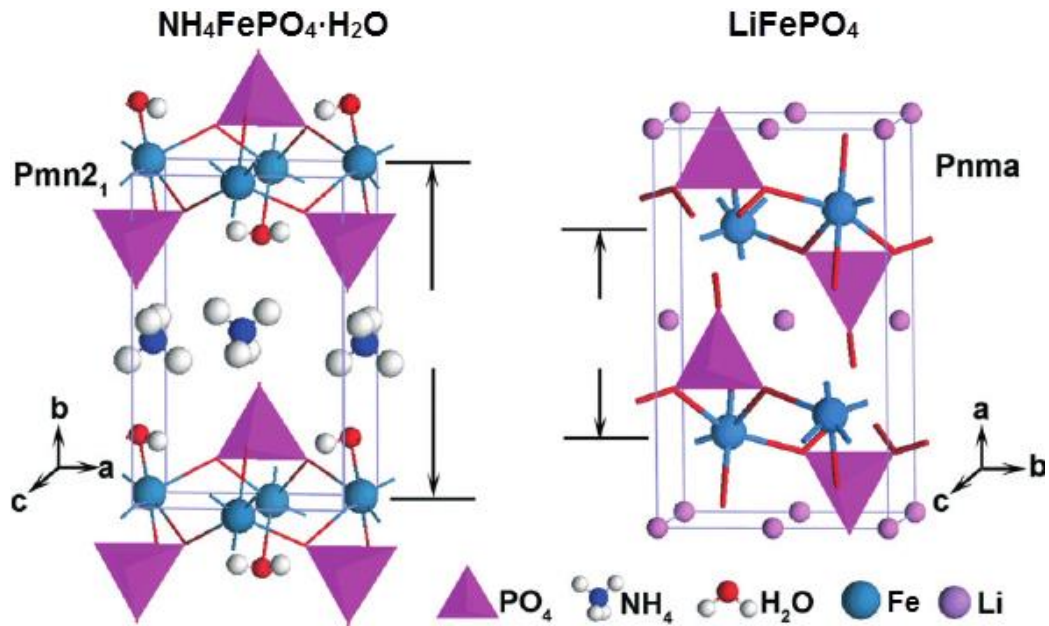


Рисунок 4.1 – Кристалічні структури $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та LiFePO_4 [151].

Як показано на рисунку 4.1, кристал $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ складається з орторомбічної елементарної комірки, де один октаедр FeO_6 має спільні вершини з ще чотирма, утворюючи двовимірну мережу, паралельну площині ac . По осі b іони NH_4^+ з'єднують FeO_6/PO_4 шари за допомогою $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ і $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ зв'язків. Вільна вершина тетраедра PO_4 координується молекулою H_2O . Літій ферум(II) фосфат має схожу кристалічну структуру з $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, де октаедри FeO_6 і тетраедри PO_4 складають шари, паралельні площині bc . Без іонів NH_4^+ і молекул води шари FeO_6/PO_4 зв'язані вершиною тетраедрів PO_4 з утворенням каркасної структури з одновимірним тунелем уздовж осі b , в якій іони Li^+ мігрують під час заряду/розряду [154].

Подібність в кристалічній структурі дає можливість перетворювати $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в LiFePO_4 шляхом простої іонообмінної реакції:



Осадження LiFePO_4 відбувається з утворенням і випаровуванням газоподібних продуктів реакції: NH_3 , CH_3COOH і H_2O . Фактично, відбувається реакція іонного обміну шляхом заміни іона NH_4^+ в $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на іон Li^+ з літій ацетату. У порівнянні зі звичайною твердофазною реакцією, реакція іонного обміну в середовищі DEG-холін хлорид не потребує високих температур і відбувається за

короткий час. XRD показують, що кінцеві продукти являють собою добре кристалізовані порошки LiFePO_4 зі структурою олівіну.

Морфологію продуктів реакції помітно на мікрофотографіях, рис. 4.2. Подібно до $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, літій ферум(II) фосфат також має пластинчасту морфологію, але зі зменшеними розмірами пластин. Амоній ферум(II) фосфат був синтезований у вигляді пластин довжиною декілька мікрон. Фрагментація великих часток на менші у ході реакції пов'язана з іонним обміном і напруженнями в структурі, що викликані вилученням іонів NH_4^+ і молекул води з $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. У міру продовження іонообмінної реакції йони NH_4^+ замінюються іонами Li^+ з виділенням води. Одночасно вершини октаедрів FeO_6 і тетраедрів PO_4 зв'язуються з утворенням структури LiFePO_4 . Відстань між шарами FeO_6/PO_4 в $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ зменшується приблизно на 40% уздовж осі b , а відстань уздовж осі a збільшується на $\sim 6\%$. Усадка уздовж осі c становить менше 3% [154]. Перетворення кристалічної структури $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на структуру LiFePO_4 створює велику напругу решітки, що приводить до утворення наночастинок LiFePO_4 . Мікрофотографії і розрахунки за формулою Шеррера показують, що фрагментовані пластини складаються з частинок LiFePO_4 розміром в декілька десятків нанометрів (з розрахунків середній розмір – 30 нм для синтезованого LiFePO_4 і 60 нм для композиту LiFePO_4/C отриманого після карбонізації органічного прекурсору).

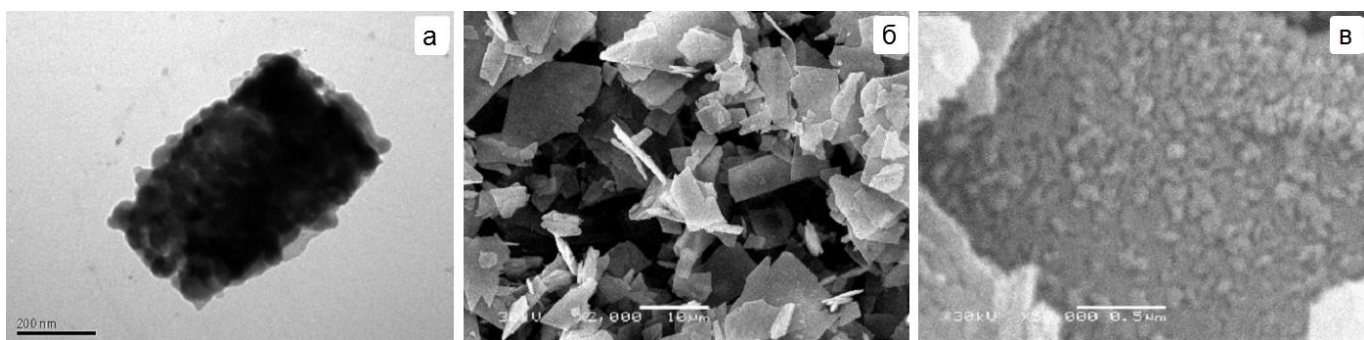


Рисунок 4.2 – TEM (а) зображення композиту LiFePO_4/C і SEM-зображення (б, в) порошку LiFePO_4 .

На SEM зображенні рис. 4.2 (в) з міткою 500 нм помітні частинки LiFePO_4 , але через нечітке зображення складно визначити форму кристалів. Колектив авторів

[102] стверджують, що частки LiFePO_4 мають певну переважаючу орієнтацію кристала в залежності від співвідношення інтенсивностей піків $I(200)/I(020)$ з XRD. Так, для наших зразків, сильніша інтенсивність спостерігається у першого піку (200) з кутом $2\theta \sim 17$ градусів, а пік (020) з кутом ~ 35 градусів - менш інтенсивний (рис. 4.3). Згідно [102] це свідчить про те, що були отримані частки з великою гранню в площині bc . Така кристалічна текстура погано підходить для включення і вилучення іонів Li^+ , оскільки їх перенесення відбувається в площині ac по каналах уздовж осі b [102].

Згідно даних EDX аналізу (O – 44.80 ат.% P – 11.54 ат.% Fe – 10.77 ат.%), для синтезованих зразків, співвідношення Феруму, Фосфору та Оксигену (1:1:4) відповідає сполуці LiFePO_4 (рис. 4.3).

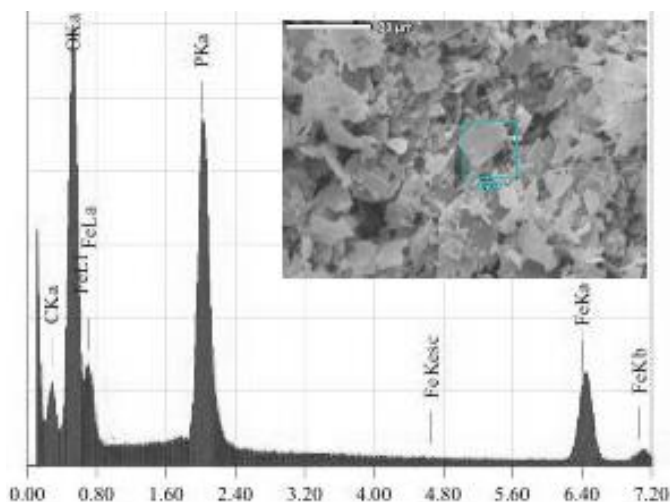


Рисунок 4.3 – EDX спектр композиту LiFePO_4/C .

При температурі 200-220 °C і часу синтезу 1-8 годин отримані осади мають повністю аморфну природу або аморфну з невеликим вмістом кристалічної фази про що свідчать рентгенограми з характерним гало для аморфних зразків та найбільш характерними піками літій ферум(II) фосфату зі слабкою інтенсивністю. Порошок синтезований при температурі 245 °C характеризується достатньою кристалічністю вже після першої години синтезу (рис 4.4). Відсутні домішки (в межах чутливості методу) всі рефлекси узгоджуються зі стандартом JCPDSNo: 00-40-1499. На відміну від синтезів в середовищі розплавлених солей надлишок іонів літію в ChCl-DEG не впливає на склад кінцевого продукту [155].

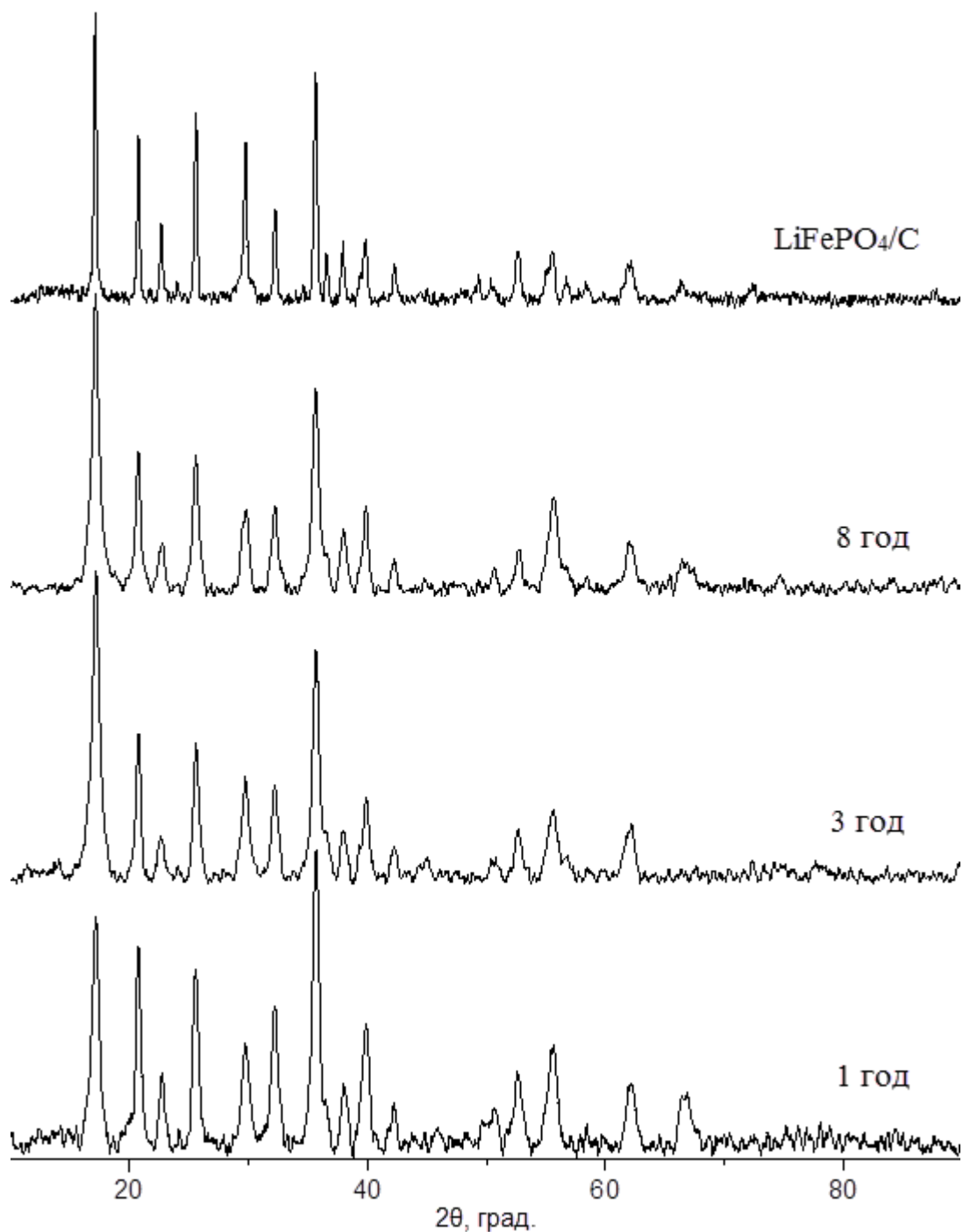


Рисунок 4.4 – Рентгенівська дифрактограма порошку LiFePO₄ синтезованого при температурі 245 °С впродовж 1-8 годин і композиту LiFePO₄/C після відпалу.

Для відпалу порошки LiFePO₄ змочували спиртовим розчином яблучної кислоти або глюкози, висушували при 50 °С та поміщали у кварцевий реактор, де відпалювали при 700 °С в атмосфері аргону протягом 1 години.

Вміст Карбону в композиті визначався за допомогою гравіметричної методики, що описана в підрозділі 2.3. Щоб дізнатися теоретичний вміст вуглецю, що утворюється після карбонізації глюкози або яблучної кислоти під час отримання композиту, наважки органічних складових піддавали термообробці в умовах, що відповідають режиму відпалу LiFePO_4 . На основі отриманих результатів розраховувались маси глюкози або яблучної кислоти, що додавались до синтезованого порошку для подальшого відпалу і отримання композиту. На рисунку 4.5 представлені результати обчислення вмісту Карбону в композиті. При введенні органічної складової з розрахунком утворення 10 мас. % С після відпалу, на практиці результати коливаються від 9,8 до 10,1%, що пов'язано з втратами та неточностями вимірювання у ході експерименту.

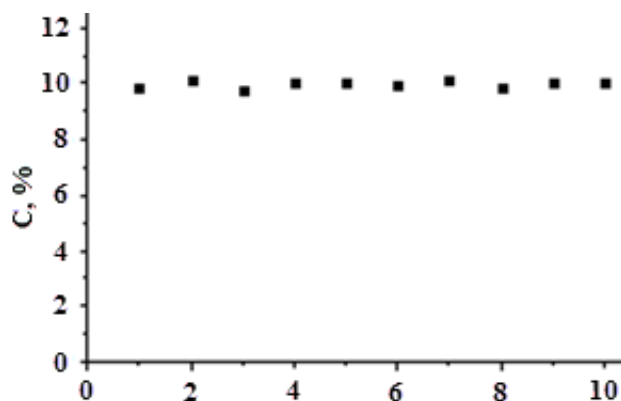


Рисунок 4.5 – Вміст вуглецю в композиті LiFePO_4/C розрахований за допомогою гравіметричної методики (10 вимірювань).

Зазвичай у якості джерела карбону використовують глюкозу або сахарозу [39]. Але, на нашу думку, також доцільно використовувати карбонові кислоти. Адже вони мають нижчу температуру плавлення і розкладання, що дозволяє зменшити час і температуру відпалу і при цьому бути впевненими, що прекурсор карбону повністю розклався. Також під час піролізу карбонових кислот утворюється менша кількість води, що може бути причиною окиснення нанопорошків [45]. Ще однією причиною для використання карбонових кислот є те, що вони проявляють хороші відновні властивості. Це пояснюється тим, що в процесі розкладання молекула органічної кислоти утворює CO в якості основного відновлювального продукту, що,

відповідно, приводить до утворення H_2 [156]. З огляду на вищесказане, ми вирішили використати у якості джерела Карбону яблучну кислоту і глюкозу та порівняти якість карбонового покриття, що утворилось після відпалу. Для цього застосовано раманівську спектроскопію.

Із використанням раманівської спектроскопії вивчено природу карбонового покриття на кристалі $LiFePO_4$. Спектри комбінаційного розсіювання для двох зразків, що містять в якості джерела вуглецю глюкозу та яблучну кислоту представлені на рис. 4.6. Зразки $LiFePO_4/C$ показують дві інтенсивні широкі смуги з піками при ~ 1340 і 1600 cm^{-1} , які зазвичай спостерігаються в невпорядкованій сажі і позначаються як смуги D і G [157].

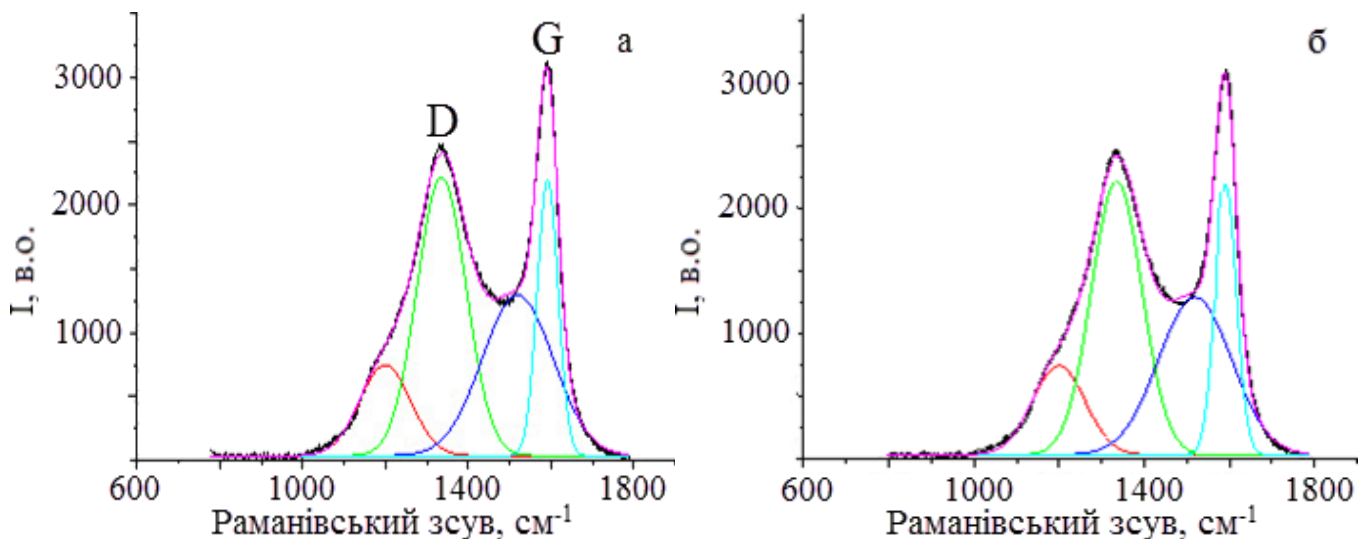


Рисунок 4.6 – Раманівські спектри $LiFePO_4/C$ отриманого після карбонізації яблучної кислоти (а) та глюкози (б).

Після проведення поліноміальної корекції фону для смуг D та G застосовано процедуру розкладання піків «Voight». Використання такої гауссово-лоренцевої функції для окремих компонент є виправданим, оскільки вона описує неоднорідне розширення спектральних смуг властиве неврегульованим структурам. Адже коливання того чи іншого типу, що вносять вклад в раманівський спектр в аморфній структурі, можуть бути зміщені по частоті щодо свого положення в упорядкованому аналогу в залежності від випадкових напружень і локальних спотворень структури, що відповідає за ці коливання [158].

У роботі ми аналізували чотири піки, зосереджені в ~ 1200 , 1340 , 1520 і 1600 cm^{-1} , аналогічні кривим, наведеним в літературі [157-161]. З них дві помітні широкі смуги при ~ 1340 і ~ 1600 cm^{-1} відповідають D (невпорядкованій) і G (графітовій) часткам карбону відповідно. G-смуга при ~ 1600 cm^{-1} відповідає E_{2g} -коливанням, тобто розтягуванню-стисненню sp^2 -зв'язків. D-смуга пов'язана з наявністю дефектів, таких як деформація валентного кута, довжини хімічного зв'язку, вакансії, крайові дефекти і т. п. в графітоподібному вуглецю. Дві додаткові смуги, необхідні для задовільного аналізу, розміщені при ~ 1200 і ~ 1520 cm^{-1} і відносяться до Карбону типу sp^3 , що часто спостерігається в аморфних вуглецевих сполуках [157-161]. Для оцінки природи карбонового покриття з застосуванням деконволюційних комбінаційних діапазонів використовують відношення пікових інтенсивностей смуг D і G ($I_D/I_G = I_{1340}/I_{1600}$), яка визначає якість карбонового покриття. Менші значення I_D/I_G вказують на більш провідну структуру (переважно sp^2 -зв'язок). Також визначають загальну інтенсивність, що пов'язана з вмістом sp^2 - sp^3 вуглецю, $I_{sp^2}/I_{sp^3} = (I_{1340} + I_{1600}) / (I_{1200} + I_{1520})$ [157,159]. Вважається, що смуги ~ 1340 cm^{-1} (D-діапазон) і 1600 cm^{-1} (G-діапазон) відповідають графітоподібній структурі, а інші дві смуги при $\sim 1200\text{cm}^{-1}$ та 1520 cm^{-1} – sp^3 -подібному неспорядкованому карбону. Більш високі відношення sp^2/sp^3 корелюється з більш графітоподібним характером карбонового покриття, а отже і з вищою електронною провідністю [154,160,161]. Але щоб дати достовірну кількісну інформацію про скоординований sp^2/sp^3 карбон потрібний багатохвильовий аналіз [157]. У нашій роботі частка sp^2/sp^3 карбону оцінюється грубо, використовуючи тільки одну лінію збудження при 532 нм і як показано в роботі [157] може використовуватись тільки в якості напівкількісної оцінки.

Раманівські спектри (рис. 4.6) композиту LiFePO_4/C отриманого з порошку відпаленого з глюкозою та яблучною кислотою мають яскраво виражені D та G піки, а також дві додаткові гаусіани, що отримані після застосуванні функції «Voigt». Відношення пікових інтенсивностей смуг D і G має значення $1,06$ для матеріалу з глюкозою та $1,01$ для LiFePO_4/C з яблучною кислотою, що є хорошим показником і

співвідноситься з результатами інших досліджень карбонового покриття LiFePO_4/C ($I_D/I_G = 0,6-3$) [157-161]. Також задовільні показники відношення sp^2/sp^3 карбону – 2,23 та 2,21 для порошку відпаленого з глюкозою та яблучної кислотою, відповідно.

Для дослідження впливу часу відпалу на якість карбонового покриття порошки LiFePO_4 відпалювали протягом 6 годин. Отримані раманівські спектри для матеріалів з використанням яблучної кислоти та глюкози мали однакові показники. Так, відношення пікових інтенсивностей смуг I_D/I_G мало значення 1,02, а загальна інтенсивність, що пов'язана з sp^2 - sp^3 коливаннями – 2,21.

З огляду на ці значення, можна зробити висновок про те, що збільшення часу відпалу не впливає на якість вуглецевого покриття. Також ми бачимо, що показники для композитів утворених з використанням різних прекурсорів Карбону мають майже однакові значення, що вказує на відсутність різниці між використанням яблучної кислоти або глюкози.

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 2,4-4,0 В (відносно Li^+/Li - електроду) (рис. 4.7), а також за даними стаціонарних заряд/розрядних характеристик (рис. 4.8).

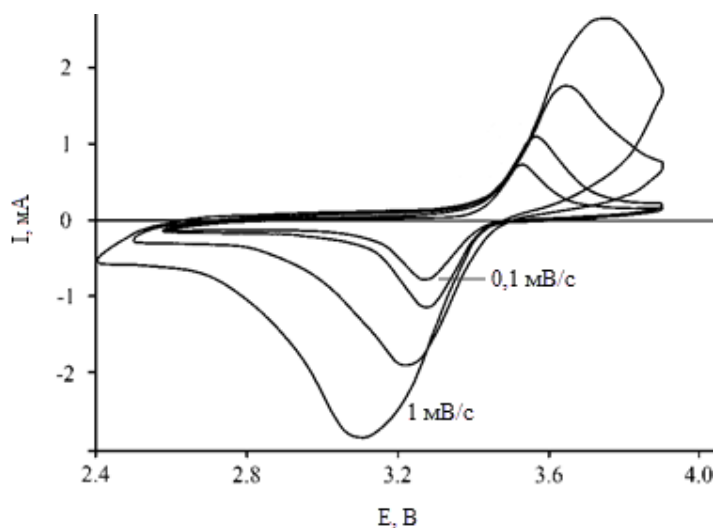


Рисунок 4.7 – Циклічні вольтамперограми електроду LiFePO_4/C в 1М розчині LiPF_6 в EC:DMS (1:1) при швидкості розгортки потенціалу 0,1; 0,2; 0,5; 1 мВ/с.

На гальваностатичній кривій спостерігається плато в області потенціалів 3,4-3,5 В, що відповідає за включення/екстракцію іонів літію в структуру LiFePO_4 .

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 (рис.4.8). Середня кулонівська ефективність ($Q_{\text{розряду}}/Q_{\text{заряду}}$) для струму 0,1С становить ~98%.

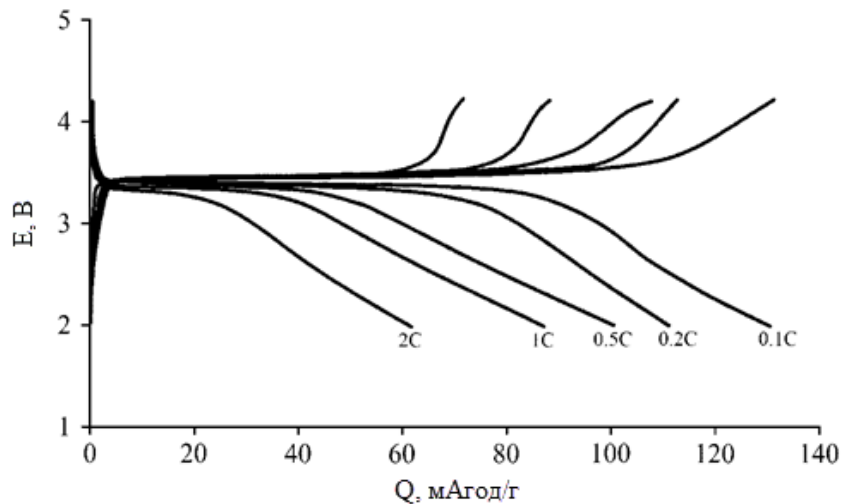


Рисунок 4.8 – Заряд-розрядні характеристики катоду на основі LiFePO_4/C в 1М розчині LiPF_6 в ЕС:DMC (1:1) при струмі 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2С.

Побудований графік залежності густини струму в піці, I_p , вольтамперограми катоду LiFePO_4/C від швидкості розгортки потенціалу (рис. 4.9). По рівнянню (3.1) отримані величини коефіцієнту дифузії літію в LiFePO_4/C , що дорівнюють $1,3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ для анодного та $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ для катодного процесів.

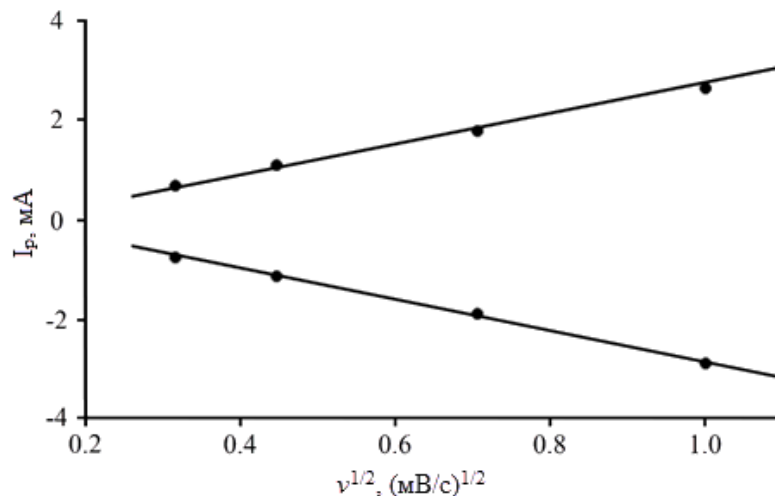


Рисунок 4.9 – Залежність густини струму в піці, I_p , вольтамперограми електроду LiFePO_4/C від швидкості розгортки потенціалу.

На рис. 4.10. представлені спектри імпедансу, отримані при різному ступеню включення іонів літію в структуру Li_xFePO_4 . У високочастотній (до 1 мГц) і середньочастотній (до 10 Гц) області спектри імпедансу мають вигляд півкола з центром нижче осі абсцис. Лінійна ділянка годографу (Z' , Z'') проходить під різними кутами в залежності від величини x низькочастотної області, $(\omega/2\pi) < 10$ Гц.

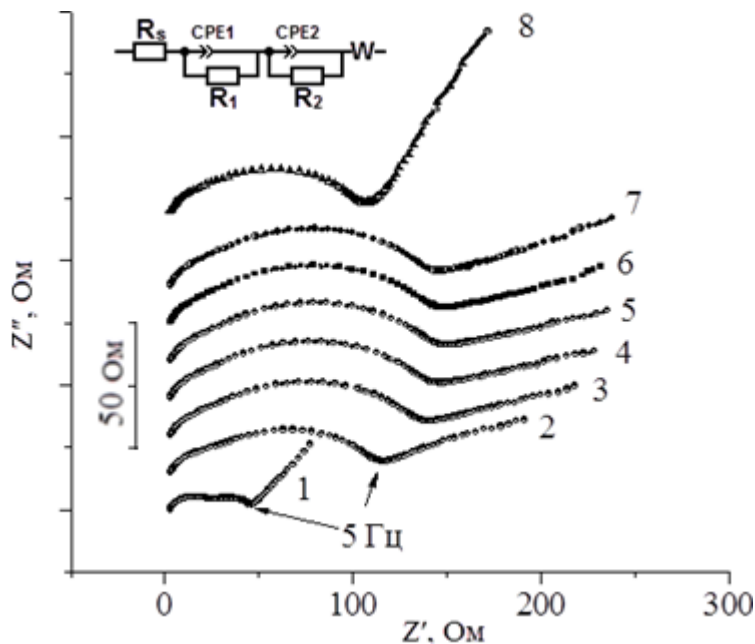


Рисунок 4.10. – Годограф імпедансу катоду LiFePO_4/C для різних ступенів включення Li^+ в структуру Li_xFePO_4 , де x : 0.86(1), 0.79(2), 0.71(3), 0.63(4), 0.56(5), 0.48(6), 0.41(7), 0.33(8) та електрична еквівалентна схема катоду.

У нашому випадку експериментальні спектри імпедансу електрода LiFePO_4/C добре моделюється еквівалентною електричною схемою рис. 4.10. В цій схемі, за фізичним сенсом, R_s є опором електроліту, R_1 – описує процес переносу заряду в електродній реакції, R_2 моделює міжфазний перенос Li^+ , що поєднаний з дифузією в матеріалі електроду де дифузію відображає імпеданс Варбурга (W). Усі перераховані процеси добре відображаються за допомогою електричної еквівалентної схеми, що представлена на рис. 4.10. У цій схемі замість класичної ємності ми використовували елемент CPE (constant phase element). Його фізичний зміст не до кінця визначений, проте ряд авторів розглядає його як результат дифузії до нерівнодоступної поверхні, або як накопичення заряду безпосередньо на цій поверхні. Слід зазначити, що вибір еквівалентної схеми для моделювання спектрів

імпедансу є важливим моментом в інтерпретації результатів, тому що одні й ті ж спектри вдається задовільно інтерпретувати за допомогою різних схем [162-163].

Завдяки численним дослідженням фізична картина процесів, що відбуваються в матеріалі катоду, є загалом зрозумілою і може бути відображена величинами елементів еквівалентної схеми. Так, транспорт іонів літію послідовно проходить через розчин електроліту в порах сепаратора, твердоелектролітний шар і об'єм матеріалу катоду. Відповідні процеси знайшли відображення в числових значеннях елементів еквівалентної схеми, що представлені в таблиці 4.2. По експериментальному графіку $Z', \omega^{-1/2}$ в області низьких частот ($(\omega/2\pi) < 10$ Гц), де Z' - реальна складова електродного Z імпедансу, що дорівнює при таких ω складової імпедансу Варбурга, по формулі

$$Z' = R_s + R_1 + R_2 + \sigma \cdot \omega^{-1/2} \quad (4.1)$$

визначили сталу Варбурга σ , а по величині σ з її допомогою, по формулі (2),

$$D_{Li} = R^2 T^2 / 2 A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2 \quad (4.2)$$

де R – газова стала, T – температура, F – число Фарадея, A – площа поверхні катоду, n – число електронів у електродній реакції, C – концентрація іонів літію в матеріалі катоду, визначили коефіцієнт дифузії D_{Li} іонів літію в нанокристалах LiFePO_4 (табл. 4.2):

Таблиця 4.2. Експериментально визначені величини елементів еквівалентної схеми катода LiFePO_4/C .

x	R_s , Ом	R_1 , Ом	R_2 , Ом	CPE1, Ом	CPE2, Ом	W, Ом	D_{Li} , см ² /с
0.33	2.642	16.58	21.97	0.91	0.88	14.84	$5.7 \cdot 10^{-12}$
0.41	2.642	72.94	27.38	0.87	0.82	156.9	$2 \cdot 10^{-13}$
0.48	2.576	104.6	18.88	0.81	0.87	152.8	$1.8 \cdot 10^{-14}$
0.56	2.362	116.1	14.53	0.79	0.91	237	$1.5 \cdot 10^{-14}$
0.63	2.774	119.3	13.72	0.795	0.93	16.9	$9 \cdot 10^{-15}$
0.71	2.37	118.2	14.06	0.796	0.93	6.33	$9.1 \cdot 10^{-15}$
0.79	2.465	111.6	17.51	0.82	0.90	5.62	$9.3 \cdot 10^{-15}$
0.86	2.818	71.44	24.49	0.86	0.82	11.17	$8.4 \cdot 10^{-13}$

Особливістю дифузії Li^+ в кристалах LiFePO_4 є залежність величини D_{Li} від концентрації x в кристалах Li_xFePO_4 : зменшення D_{Li} зі збільшенням x долі Li^+ в катодному матеріалі.

Отримана нами експериментальна залежність D_{Li} від x , в широкому діапазоні зміни величини x , добре узгоджується з результатами описаними іншими авторами [34,35] для катодного матеріалу на основі LiFePO_4 . Хід отриманої залежності пояснюється міжфазною взаємодією між іонами літію і атомами кисню в структурі літій ферум(II) фосфату [36]. Автори пояснюють такий характер зміни D_{Li} залежністю швидкості дифузії Li^+ від структурних характеристик кристалу: більша відстань між атомами кисню в LiFePO_4 та іонами літію зумовлює вищу швидкість дифузії [164, 165].

Значення D_{Li} отримані нами методом спектроскопії електродного імпедансу добре узгоджуються з літературними даними отриманими EIS, їх близькі по величині значення свідчать про коректність проведених нами обчислень для визначення елементів електричної еквівалентної схеми катоду та достовірності отриманих експериментальних даних [163].

4.2. Синтез LiFePO_4/C в рідиннофазному середовищі ChCl-DEG з використанням НВЧ-нагріву.

Використання електромагнітного випромінювання НВЧ-діапазону з частотою від 2 ГГц до 20 ГГц спершу використовували для управління хімічними реакціями в органічному синтезі. Наразі цей метод синтезу поширюється на отримання багатьох неорганічних сполук (оксиди, карбіди, нітриди та ін.). При цьому використовують два підходи – твердофазний синтез і синтез в розчині. Умовою розігріву при такому синтезі є поглинання НВЧ-випромінювання реакційним середовищем, при цьому можливо декілька механізмів нагріву. У твердофазному синтезі необхідні реагенти, що мають електронну або іонну провідність. При синтезі в розчинах використовують два типи рідин: полярні розчинники та іонні рідини. В полярних середовищах розігрів відбувається по механізму дипольної поляризації, що виникає

через осциляцію диполів молекул при їх взаємодії з НВЧ-випромінюванням. Коливання молекул розчинника в НВЧ-полі передається в реакційне середовища у вигляді діелектричних втрат і молекулярного тертя, що в результаті приводить до виділення тепла. Ефект такого нагріву залежить від частоти електромагнітного випромінювання і підбирається для кожного розчинника індивідуально, адже високі частоти не дають можливості диполям переорієнтуватися в той час як низькі частоти не призводять до взаємодії між молекулами [166-167].

Діелектричні втрати характеризуються тангенсом втрат, що використовується для оцінки ефективності нагріву розчинника на певній довжині хвилі.

Іонні середовища краще підходять для перетворення мікрохвильового випромінювання в тепло, ніж полярні середовища, через сильну взаємодію іонних рідин з полем надвисокочастотного випромінювання за рахунок іонної провідності. Однак широкомасштабна реалізація іонних рідин в мікрохвильовому синтезі ускладнюється їх чутливістю до повітря і вологості, токсичністю та високою вартістю деяких з них. Тому необхідні подальші дослідження для пошуку середовищ, які зберігають переваги і не містять недоліків традиційних іонних рідин. На наш погляд одним з таких перспективних сімейств є DES III типу, що утворені з холін хлориду і діетиленгліколю [166-167].

З викладених вище міркувань, для синтезу нанокристалів LiFePO_4 нами обрано іонну рідину складу ChCl-DEG , що складається з солі і донора водневого зв'язку. Ця комбінація приводить до утворення суміші з відносно високою температурою кипіння і низьким тиском парів, а наявність вільних іонів та полярної рідини DEG дозволяє використовувати два механізми нагріву: діелектричні втрати в полярній рідині (дипольна поляризація) та іонну провідність, що ідеально підходить для створення середовища мікрохвильового синтезу.

У твердих тілах з електронною провідністю НВЧ-випромінювання наводить струми, що сприяє їх розігріву.

Таким чином, обравши для синтезу іонну рідину ChCl-DEG , ми одержуємо три механізми нагріву, які можна регулювати змінюючи склад іонної рідини та вміст

провідної твердої фази (carbo black). В результаті, використовуючи іонну рідину з полярною, а також провідними рідкою та твердою фазами, ми можемо отримати реакційне середовище, що дозволяє синтезувати LiFePO_4 за мінімальний час при рівномірному нагріві. Це може сприяти ускладненню (при тих же $245\text{ }^\circ\text{C}$, що і у випадку термічного нагріву) умов утворення домішок і процесів рекристалізації порошку, що синтезується.

Таким чином НВЧ-метод рідиннофазного синтезу при зменшенні часу синтезу LiFePO_4 і збереженні температури може бути перспективним для отримання LiFePO_4 з заданою нанокристалічністю і меншим вмістом домішок.

Синтез LiFePO_4 проводили наступним чином: суміш діетиленгліколю і холін хлориду поміщали в конічну колбу та за допомогою мішалки з терморегулятором перемішували протягом 1 години при температурі $80\text{ }^\circ\text{C}$ зі швидкості 300 обертів за хвилину. Після чого додавали амоній ферум(II) фосфат, carbo black та ацетат літію, перемішували ще 30 хв та поміщали в мікрохвильову піч потужністю 1150 Вт. Синтез проводили в різних режимах мікрохвильового нагріву (табл. 4.3) де варіювалась потужність НВЧ випромінювання та час нагріву.

Таблиця. 4.3 Умови синтезу LiFePO_4 з використанням мікрохвильового нагріву.

Розплав	Прекурсори	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 використанням 460 Вт потужності печі в реакцію вступає лише частина вихідних реагентів. Про це свідчить наявність на дифрактограмі яскраво вираженого піку амоній ферум(II) фосфату при $2\theta \sim 10^\circ$

(рис 4.11, а, б, в). Разом з тим помітні піки LiFePO_4 . При комбінованому нагріві з потужністю 460 Вт (20 хв) плюс 690 Вт (20 хв) піки Літій ферум(II) фосфату стають інтенсивнішими (рис. 4.11, б).

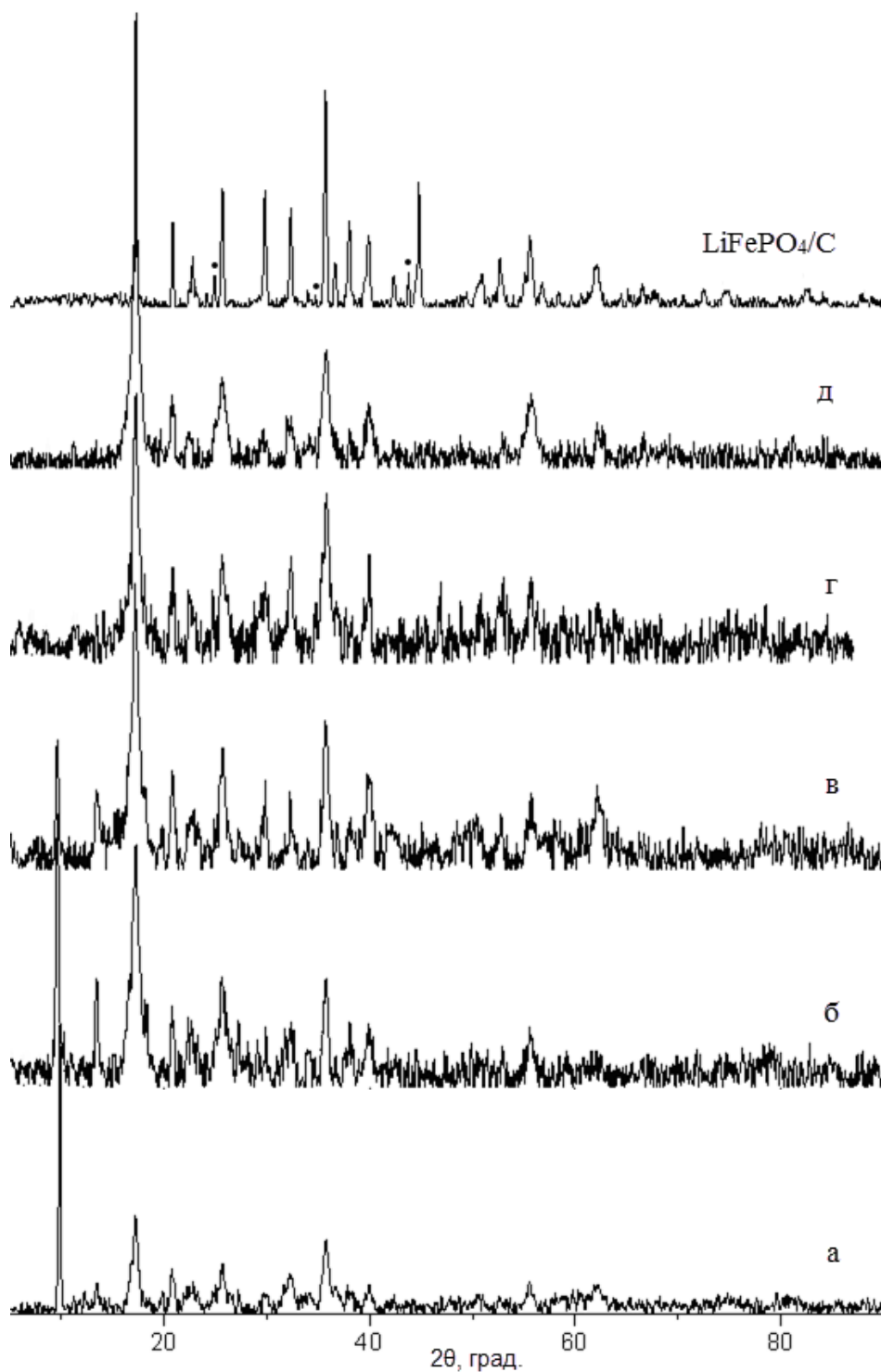


Рисунок 4.11 – Рентгенограми отриманих порошків при різних режимах мікрохвильового нагріву: потужність 460 Вт - а, 460-690 Вт - б, 690 Вт - в, 920 Вт - г, 1050 Вт - д та відпаленого композиту LiFePO_4/C .

Сорока хвилинного нагріву з потужністю 690 Вт також виявилось недостатньо для взаємодії всієї кількості прекурсорів і утворення кристалічного продукту без аморфної фази (рис 4.11, в). Це пов'язано з тим, що в таких режимах нагріву температура реакційного середовища не перевищує 220 °С, що, як описано у попередньому підрозділі, недостатньо для утворення кристалічного LiFePO_4 . Синтез з потужністю мікрохвильового нагріву 920 Вт обмежувався близько 20 хвилинами, а з потужністю 1150 Вт близько 10 хв. Такий час синтезу пов'язаний з розігрівом реакційного середовища вище 245 °С і його активним випаровуванням, що унеможлиблює подальше проведення експерименту. Проте така інтенсивність нагріву забезпечила достатню температуру синтезу, як результат – повну взаємодію вихідних реагентів і утворення LiFePO_4 . Але наявність лише найбільш характерних піків літій ферум(II) фосфату і їх недостатня інтенсивність свідчить про наявність аморфної фази в отриманому продукті і можливих дефектність структури олівину, що погіршує електрохімічні характеристики катоду. Тому такий порошок потребує довготривалої термообробки для покращення кристалічності. Як бачимо з рентгенограми, (рис. 4.11) композит LiFePO_4/C отриманий шляхом відпалу порошку, синтезованого з максимальною потужністю мікрохвильової печі, відповідає стандарту JCPDSNo: 00-40-1499. Присутні незначні піки домішок, що утворилися під час довготривалого відпалу (рис. 4.11). Такі рефлекси позначені на рентгенограмі чорними крапками, вони відповідають Li_3PO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, Fe_2O_3 .

З SEM-зображення (рис. 4.12) видно, що синтезований порошок має пластинчасту морфологію – таку ж як і для зразків синтезованих при термічному нагріві (рис. 4.2). Але у випадку використання мікрохвильового опромінення пластини мають менший розмір. Це свідчить про те, що механізм реакції синтезу LiFePO_4 не змінюється при НВЧ-синтезі, але швидкість утворення цільового продукту суттєво зростає – з 1 години при термічному нагріві до 10 хв при синтезі з використанням електромагнітного випромінювання.

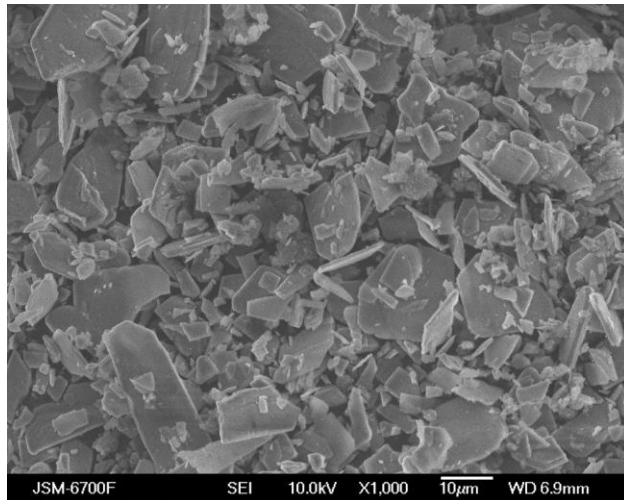


Рисунок 4.12 – SEM-зображення композиту LiFePO₄/C.

Раманівські спектри (рис. 4.13) композиту LiFePO₄/C мають яскраво виражені D та G піки, та додаткові гаусіани отримані після розкладання основних піків. Відношення пікових інтенсивностей смуг D і G має значення 1,04, показник відношення sp^2/sp^3 карбону – 2,76. Ці показники співпадають з результатами раманівської спектроскопії, для матеріалу описаного в попередньому розділі.

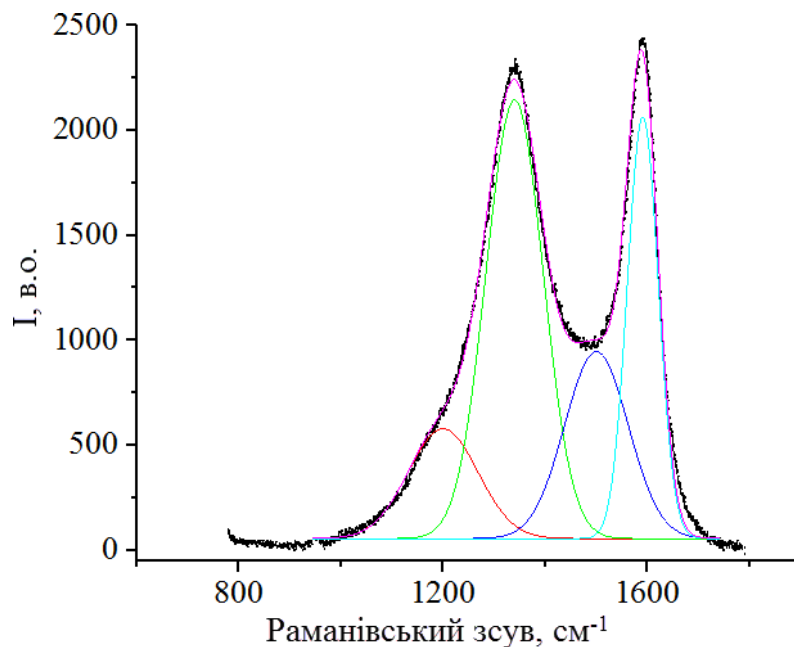


Рисунок 4.13 – Раманівські спектри композиту LiFePO₄/C.

Електрохімічні тестування катодного матеріалу 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) (рис. 4.14), та гальваностатичні заряд/розрядні характеристики (рис. 4.14).

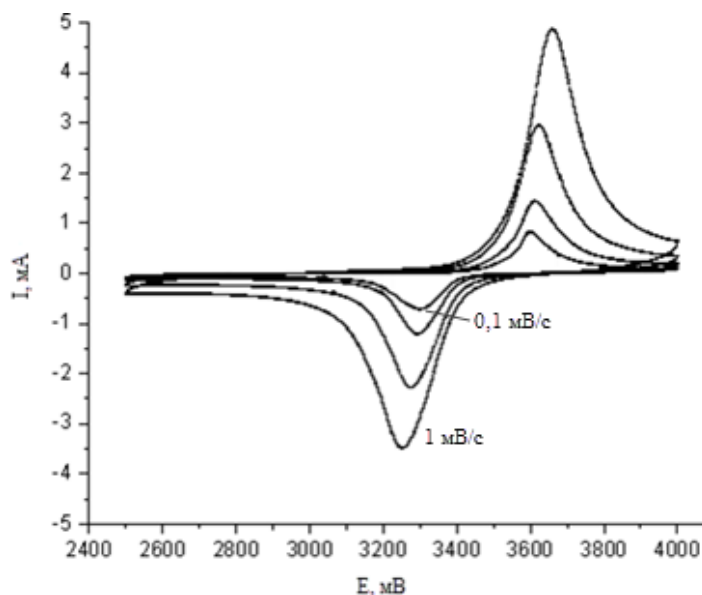


Рисунок 4.14 – Циклічні вольтамперограми електроду LiFePO_4/C в 1М розчині LiPF_6 в EC:DMC (1:1) при швидкості розгортки потенціалу 0,1; 0,2; 0,5; 1 мВ/с.

На заряд/розрядних кривих в області потенціалів 3,4-3,5 В присутнє плато, що характеризує процес літіювання/делітіювання в матеріал катоду. Циклювання матеріалу протягом 25 циклів і збільшення розрядного струму з 0,1С до 2С призводить до зниження ємності катоду з ~ 133 до 48 мАгод/г, рис.4.15.

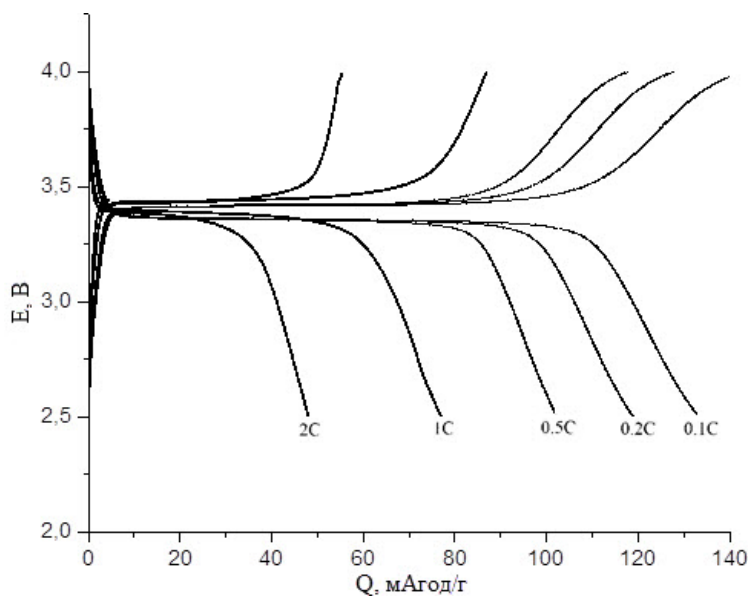


Рисунок 4.15 – Заряд-розрядні характеристики катоду на основі LiFePO_4/C в 1М розчині LiPF_6 в EC:DMC (1:1) при струмі 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2С.

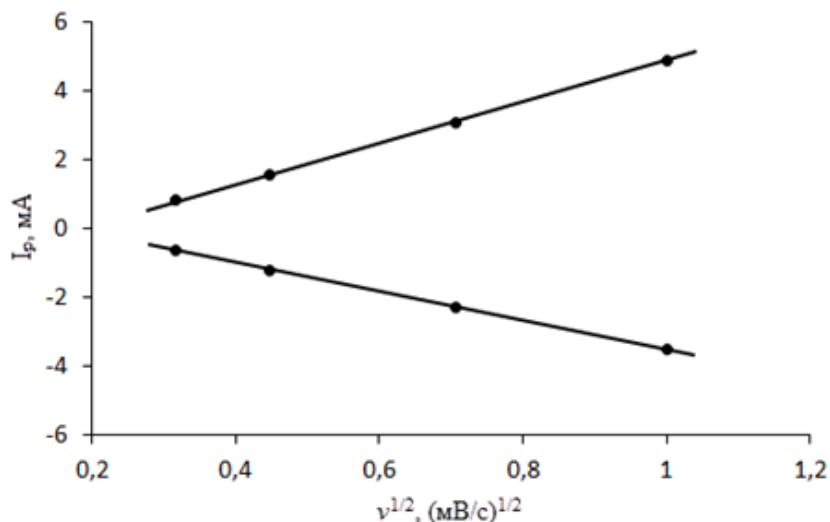


Рисунок 4.16 – Залежність густини струму в піці, I_p , вольтамперограми електроду LiFePO_4/C від швидкості розгортки потенціалу.

Побудований графік залежності густини струму в піці вольтамперограми електроду LiFePO_4/C від швидкості розгортки потенціалу (рис. 4.16) дає можливість розрахувати коефіцієнт дифузії літію в LiFePO_4/C , що дорівнюють $1,19 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ для анодного та $6,92 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ для катодного процесів.

4.3 Твердофазний синтез LiFePO_4/C з використанням НВЧ-нагріву.

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 і у випадку іонної рідини. Для оптимізації нагріву реакційного середовища в суміш прекурсорів введена добавка carbon black та глюкоза. Для отримання літій ферум(II) фосфату за допомогою мікрохвильового синтезу, порошок амоній ферум(II) фосфату, літій ацетат, глюкозу та carbon black перетирали в ступці з додаванням етилового спирту. Після чого отриману суміш прекурсорів висушували при $50 \text{ }^\circ\text{C}$ і поміщали в мікрохвильову піч. Було випробувано декілька режимів синтезу де варіювались інтенсивність мікрохвильового нагріву та час синтезу, табл. 4.4.

Таблиця 4.4 Умови синтезу LiFePO_4

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

Синтез з мікрохвильовим нагрівом потужністю 460-1150 Вт і часом синтезу – 5хв призводив до окиснення порошку. При нагріві з потужністю 1150 Вт вся реакційна маса мала червоне забарвлення, що свідчить про окиснення Феруму (II) та розпад літій ферум(II) фосфату з утворенням $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ та Fe_2O_3 . Температура синтезу при такому режимі нагріву досягала ~ 600 °С. Зі зменшенням потужності температура синтезу зменшувалась, так при потужності 920-690 Вт і тривалості синтезу 5хв температура досягала ~ 500 - 550 °С. Незначне почервоніння порошку було помітне лише у верхньому шарі продукту. При 460 Вт потужності температура сягала ~ 450 °С, а утворення ферум (III) оксиду зводилось до мінімуму. Задля уникнення окиснення Ферум (II) знизили час синтезу до 3 хвилин і таким чином зменшили температуру синтезу. Так, мікрохвильове опромінення протягом 3 хв забезпечило температуру ~ 400 °С, що дозволило отримати нанокристалічний LiFePO_4 у суміші з аморфним літій ферум(II) фосфатом (рис. 4.17, а). Як і у випадку рідиннофазового синтезу з мікрохвильовим нагрівом, порошок отриманий після відпалу відповідає стандарту JCPDSNo: 00-40-1499, але присутні декілька незначних рефлексів домішок: Li_3PO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, Fe_2O_3 (на рисунку 4.17, б ці піки позначені чорними крапками). Згідно XRD (рис. 4.11, д та 4.17, а) при твердофазному синтезі утворюється продукт з меншим вмістом кристалічного LiFePO_4 , ніж при рідиннофазному методі з НВЧ-нагрівом.

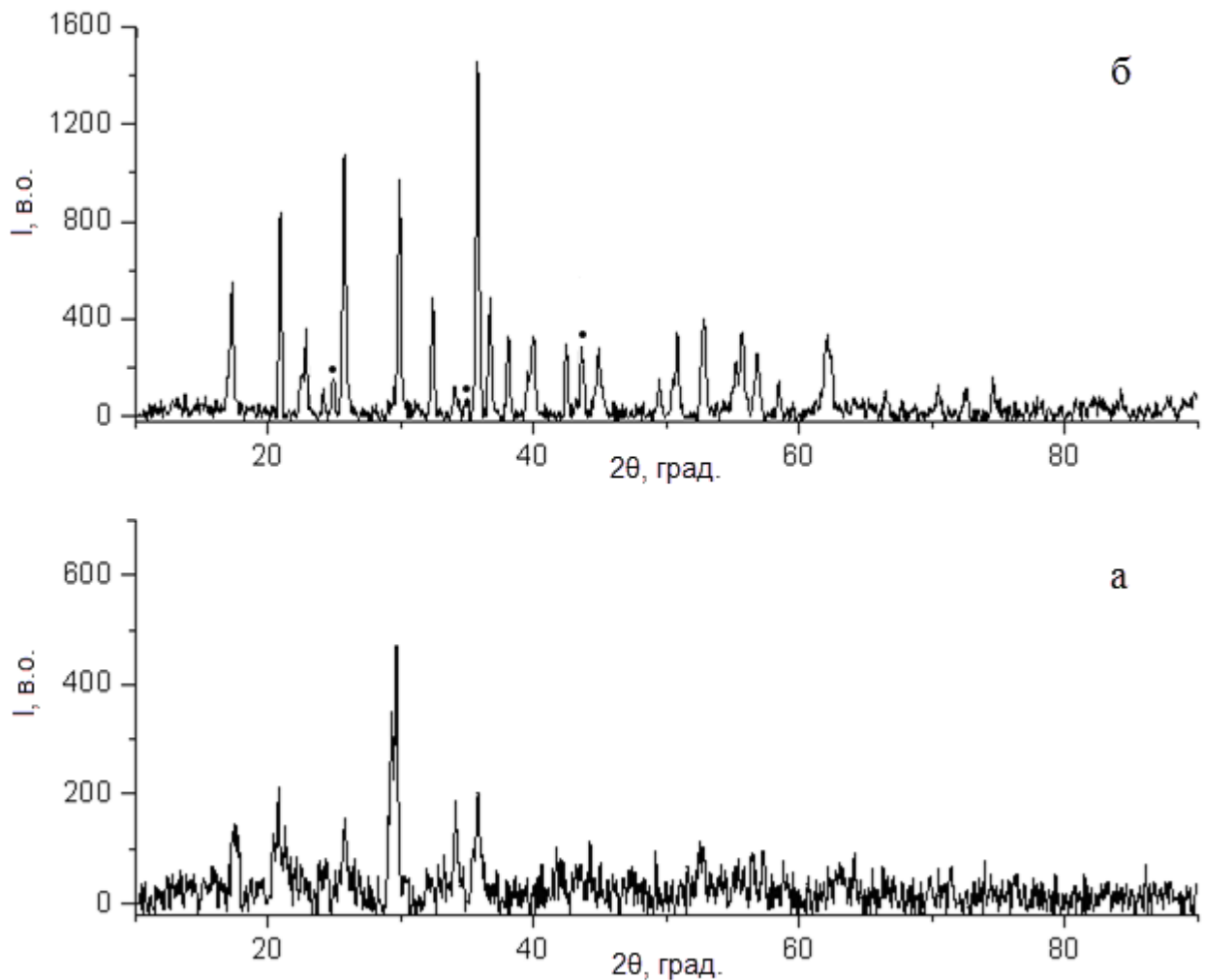


Рисунок 4.17 – Рентгенівська дифрактограма синтезованого (460 Вт, 3 хв.) порошку LiFePO_4/C (а) і композиту LiFePO_4/C після відпалу (б).

Як помітно з SEM фотографій, представлених на рисунку 4.18, у випадку твердофазного синтезу, майже відсутні пластини, що спостерігались при синтезі в ChCl-DEG з використанням амоній ферум(II) фосфату. На SEM фотографії (4.18, б) зі збільшенням $\times 10.000$ сфотографована ацетиленова сажа (carbon black), що вводилась разом з прекурсорами і слугувала мікрохвильовим агентом. Помітно, що на її поверхні абсорбовані кристали переважно у формі паличок (рис. 4.18, в). Також присутні кристали сферичної форми (4.18, г). Судячи з мікрофотографій та розрахунків за формулою Шеррера розмір кристалів варіюється від 50 нм і до декількох сотень нанометрів, тобто при твердофазному синтезі отримується порошок різної морфології та дисперсності.

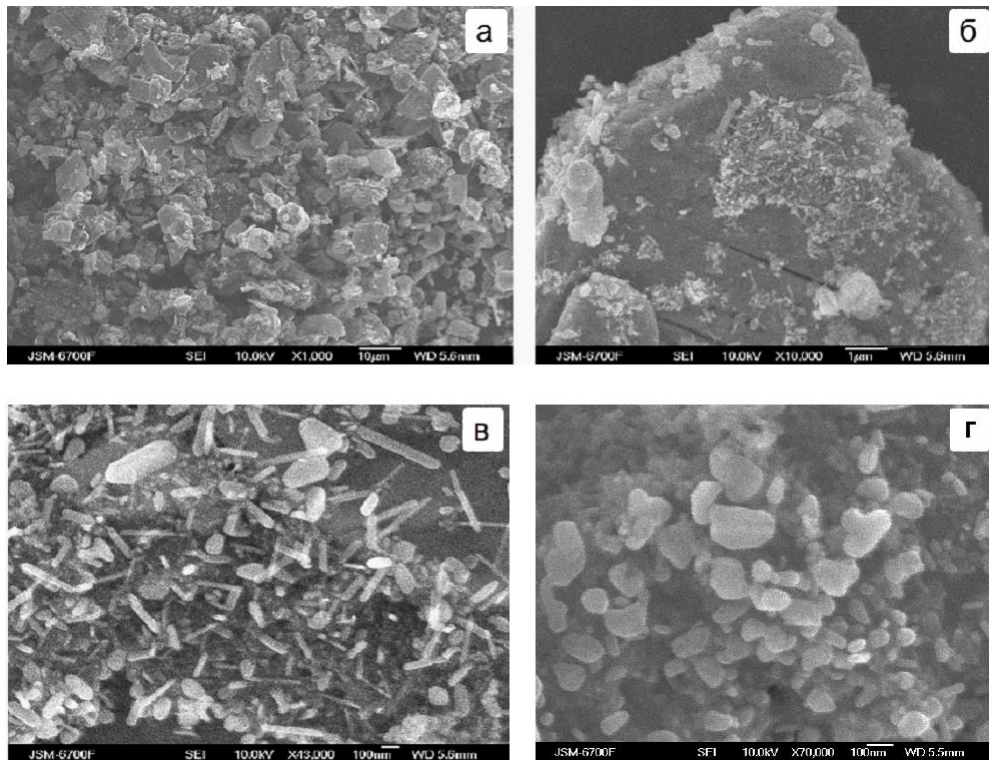


Рисунок 4.18 – SEM зображення композиту LiFePO_4/C .

На Раманівські спектрах (рис. 4.19) присутні характерні D та G піки, та додаткові гаусіани отримані після розкладання основних піків. Відношення пікових інтенсивностей смуг D і G та показник відношення sp^2/sp^3 Карбону становлять 1,05 та 2,6 відповідно. Ці результати корелюються з показниками розрахованими зі спектрів LiFePO_4/C отриманого іншими методами. Невеликий пік при $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ відповідає LiFePO_4 . Його наявність свідчить про нерівномірність вуглецевого покриття. Такий пік не спостерігається для раніше розглянутих зразків композиту, адже вони отримані шляхом вимочування синтезованого порошку LiFePO_4 в розчині з органічним прекурсором, що дозволяло одержати рівномірне покриття. У випадку з твердофазним синтезом, для забезпечення відновного середовища, органічна складова вносилась на першому етапі синтезу разом з прекурсорами $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і CH_3COOLi . Таким чином процеси карбонізації глюкози та утворення кристалів LiFePO_4 відбувались одночасно, що не дозволяло отримати рівномірне покриття на поверхні Літій ферум(II) фосфату.

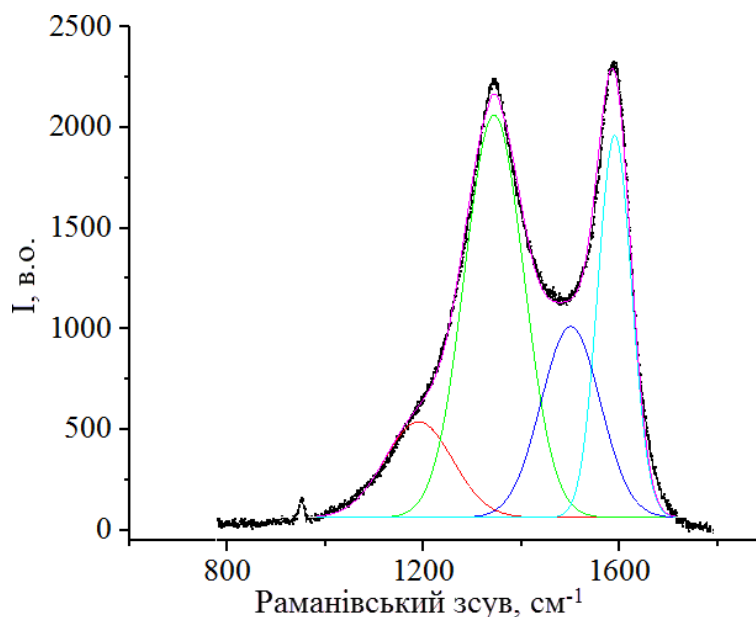


Рисунок 4.19 – Раманівські спектри LiFePO_4/C .

Для оцінки робочих характеристик матеріалу зняті циклічні вольтамперограми 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. 4.20) та стаціонарні заряд/розрядні характеристик (рис. 4.21).

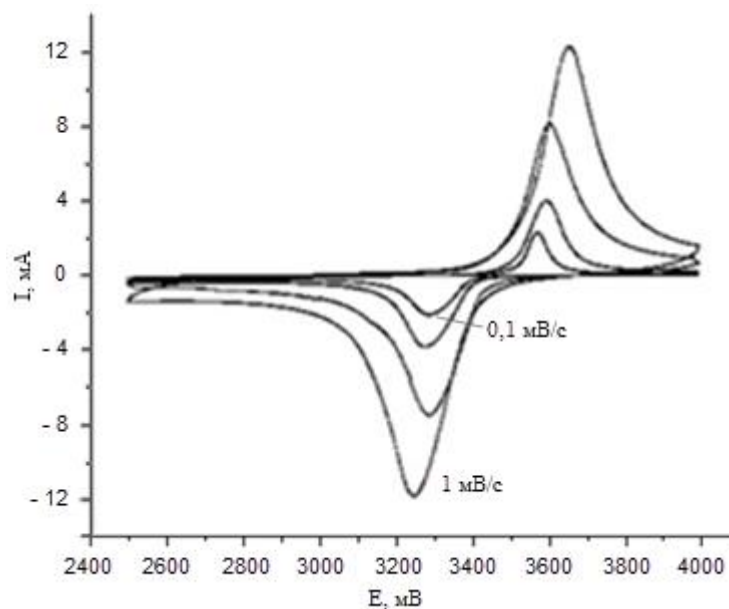


Рисунок 4.20 – Циклічні вольтамперограми електроду LiFePO_4/C в 1М розчині LiPF_6 в ЕС:DMC (1:1) при швидкості розгортки потенціалу 0,1; 0,2; 0,5; 1 мВ/с.

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. 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. 4.21).

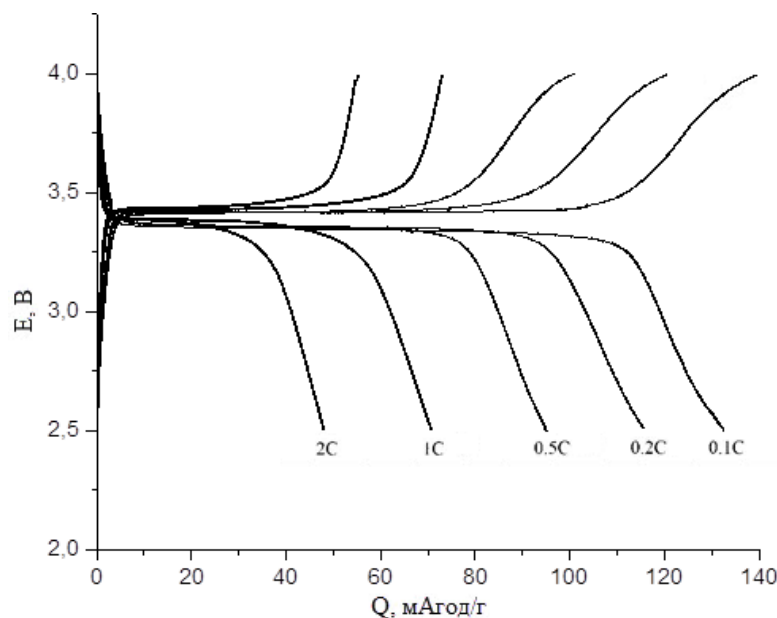


Рисунок 4.21 – Заряд-розрядні характеристики катоду на основі LiFePO_4/C в 1М розчині LiPF_6 в ЕС:DMC (1:1) при струмі 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2С.

Із даних циклічних вольтамперограм побудований графік залежності густини струму в піці (I_p) вольтамперограми електроду LiFePO_4/C від швидкості розгортки потенціалу (рис. 4.22). По рівнянню (1) отримані величини коефіцієнту дифузії літій іонів в LiFePO_4/C , що дорівнюють $3,52 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ для анодного та $2,91 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ для катодного процесів.

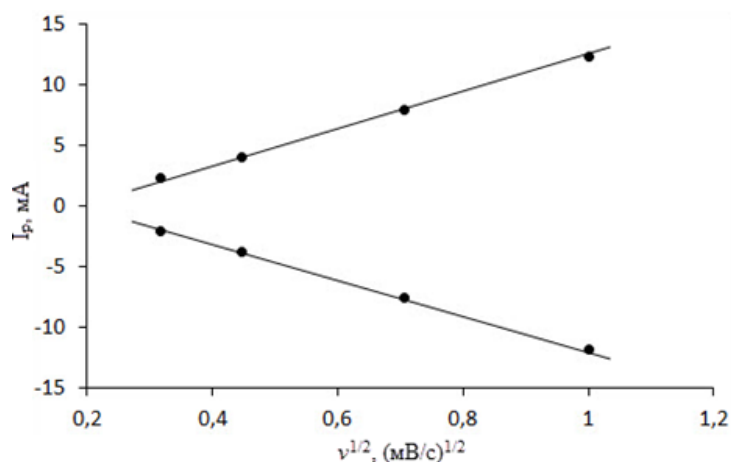


Рисунок 4.22 – Залежність густини струму в піці, I_p , вольтамперограми електроду LiFePO_4/C від швидкості розгортки потенціалу.

4.4 Висновки до розділу 4.

Вперше показано ефективність вибору іонної рідини холін хлорид-діетиленгліколь у якості реакційного середовища та доцільність використання $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ у якості базового прекурсорю, що дозволяє організувати синтез за схемою простої обмінної реакції: шляхом заміни йона NH_4^+ в $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на йон Li^+ з літій ацетату. Апробовано 3 варіанти синтезу: синтез LiFePO_4/C в рідиннофазовому середовищі холін хлориду та діетиленгліколю; рідиннофазний синтез LiFePO_4/C в середовищі холін хлориду та DEG з використанням мікрохвильового нагріву та НВЧ-твердофазний синтез LiFePO_4/C . Встановлено оптимальні умови синтезу: тривалість, температуру та співвідношення прекурсорів. Виявлено, що на відміну від синтезу в розплавах солей, отримання LiFePO_4 в ChCl-DEG може відбуватися з надлишком іонів літію без утворення домішок. Оптимальна температура для утворення нанокристалічного LiFePO_4 – 245 °С. При нижчих температурах утворюється аморфний продукт. Показано, що пластинчаста морфологія продуктів синтезу зумовлена природою прекурсорю $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Пластини складаються з нанокристалів LiFePO_4 (з переважаючою гранню в площині *bc*) розміром ~ 30 нм, що в процесі відпалу збільшуються до 60 нм.

За допомогою Раманівської спектроскопії оцінена якість вуглецевого покриття. Визначено, що отримання композиту шляхом термообробки порошку LiFePO_4 попередньо вимоченого в розчинах глюкози або яблучної кислоти є ефективним способом отримання композиту. Показано, що не залежно від типу органічного прекурсорю (яблучна кислота чи глюкоза) та часу відпалу (1-6 годин) отримується якісне вуглецеве покриття при температурі 700 °С. Задля мінімізації окиснення матеріалу оптимальним визначено відпал впродовж 1 години.

Синтезовано LiFePO_4/C в середовищі ChCl-DEG з використанням мікрохвильового нагріву. Як і у випадку синтезу в ChCl-DEG з термічним нагрівом, отриманий порошок пластинчастої морфології, але з фрагментацією на менші пластини. Визначено, що оптимальним режимом синтезу є опромінення потужністю 1150 Вт протягом ~ 10хв. Використання меншої потужності призводить до

отримання продукту з більшим вмістом аморфного LiFePO_4 або лише часткової взаємодії прекурсорів.

З використанням $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ у якості базового прекурсорю мікрохвильовим твердофазним методом синтезовано LiFePO_4/C . Визначено, що оптимальною потужністю опромінення є 460 Вт з часом ~ 3 хв. Отриманий продукт містить аморфну фазу і потребує довготривалого відпалу, результатом якого є отримання порошку з невеликим вмістом домішок, що відповідають $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, Fe_2O_3 та Li_3PO_4 . Морфологія одержаних зразків відрізняється від осадів отриманих в рідиннофазовому синтезі. Характерні пластини майже відсутні. Спостерігаються паличкоподібні та сфероподібні кристали LiFePO_4 розміром від 50 нм, які адсорбуються на поверхні ацетиленової сажі, що вводилась у якості мікрохвильового агенту.

Рідиннофазні синтези в ChCl-DEG та твердофазний синтез з використанням $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ у якості базового прекурсорю дозволили отримати кращі катодні матеріали порівняно з синтезами в сольових розплавах. Для всіх трьох варіантів отримано матеріали зі схожими функціональними властивостями: вольтамперограми з робочими потенціалами близько 3,4-3,5 В при 0,1 мВ/с, що зміщуються зі збільшенням швидкості розгортки. Ємність матеріалу складає ~ 130 - 135 мАгод/г для струму 0,1С. Величини коефіцієнту дифузії становлять $\sim 1 \cdot 10^{-10}$ см²/с. Для синтезу з термічним нагрівом отримано кращі характеристики катодного матеріалу: стабільне циклювання з середньою кулонівською ефективністю $\sim 98\%$ та ємністю ~ 135 мАгод/г для струму 0,1С.

РОЗДІЛ 5. РІДИННОФАЗНИЙ СИНТЕЗ LiFePO_4/C В СЕРЕДОВИЩІ ChCl-DEG З ВИКОРИСТАННЯМ У ЯКОСТІ ПРЕКУРСОРІВ ФЕРУМУ(II) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ТА $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2\text{Fe}$.

Здійснено синтез LiFePO_4 без використання $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, що слугував базовим прекурсором Феруму і Фосфору. Вивчено 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 використовувували 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 . В таблиці 5.1 представлені різні варіанти синтезу де варіювався час, співвідношення прекурсорів Li:Fe:P та склад вихідних речовин.

Таблиця. 5.1 Умови синтезу LiFePO_4 .

Розплав	Li, P- прекурсор	Fe- прекурсор	Співвідношення Li:Fe:P	Тем-ра, °C	Час синтезу, години
ChCl-DEG	Li_2CO_3	Сіль Мора	1:1:1	220, 245	6, 10, 12, 14
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$		2:1:1		
	CH_3COOLi $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Оксалат	245	6-14	
		Глюконат	245	6-14	

Синтез проводили на магнітній мішалці з терморегулятором. Суміш діетиленгліколю і холін хлориду поміщали в конічну колбу зі зворотнім холодильником та виртимували протягом 1 години при температурі 80 °C і швидкості 300 обертів за хвилину. Після чого додавали прекурсор та витримували при заданій температурі протягом ще 1 години. Далі нагрівали до 220-245 °C і

витримували 6-14 годин. По завершенню синтезу осад відмивали у дистильованій воді та ізопропіловому спирті. Отриманий порошок сушили протягом 2 годин при температурі 120 °С.

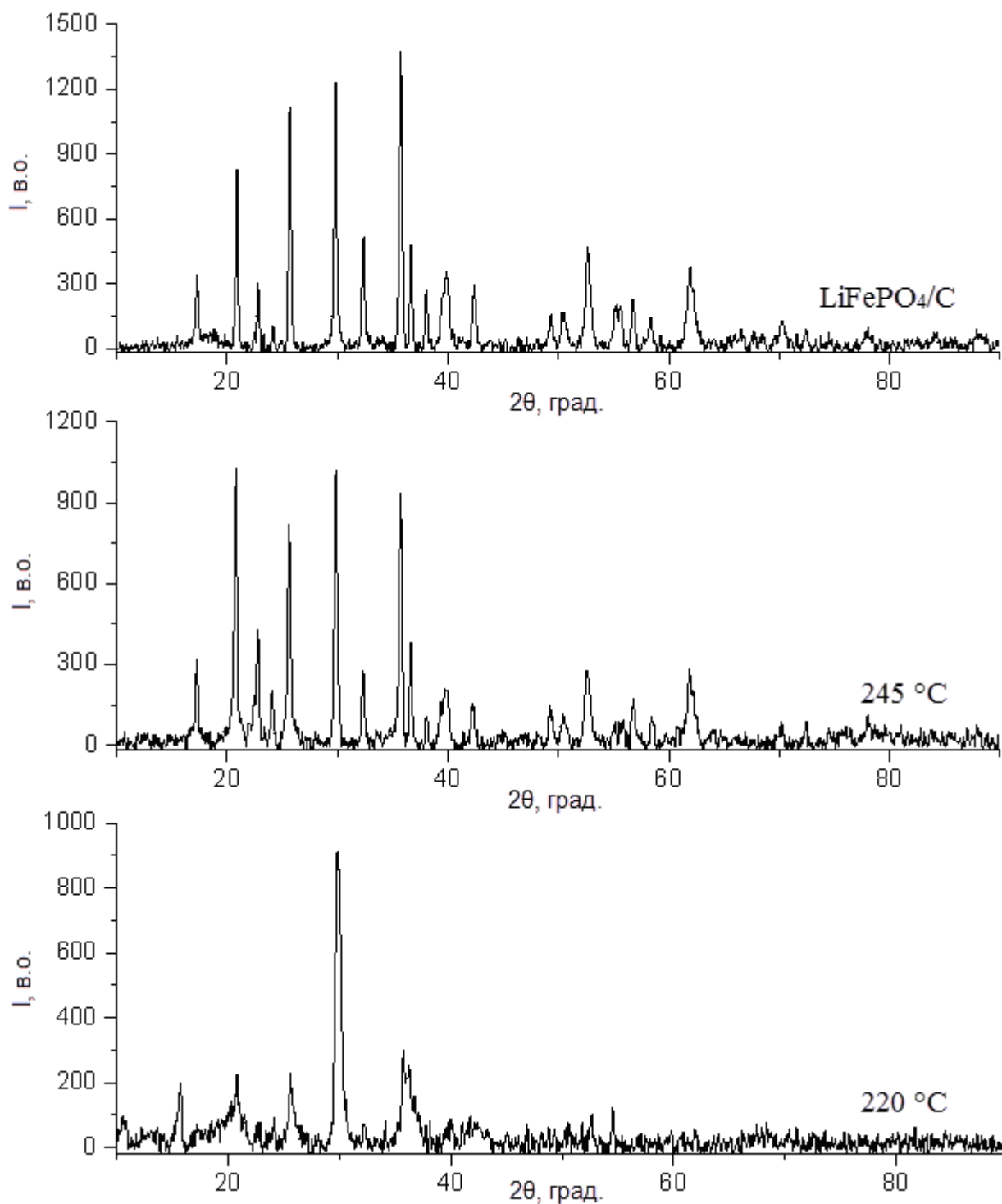


Рисунок. 5.1 – Рентгенівська дифрактограма порошку LiFePO₄ синтезованого з використанням солі мора при 220 °С, 245 °С і композиту LiFePO₄/C після відпалу.

Для синтезу LiFePO_4 випробувано декілька прекурсорів Феруму(II). Так, при використанні солі Мора отримано фазу Літій ферум(II) фосфату без домішок після 14 годин синтезу і температури $220\text{ }^\circ\text{C}$. Проте на рентгенограмі спостерігались лише найбільш характерні рефлекси LiFePO_4 , що мали низьку інтенсивність рис. 5.1. Це свідчить про наявність аморфної фази в продукті синтезу. Після підвищення температури синтезу до $245\text{ }^\circ\text{C}$ на рентгенограмі спостерігаються всі рефлекси LiFePO_4 .

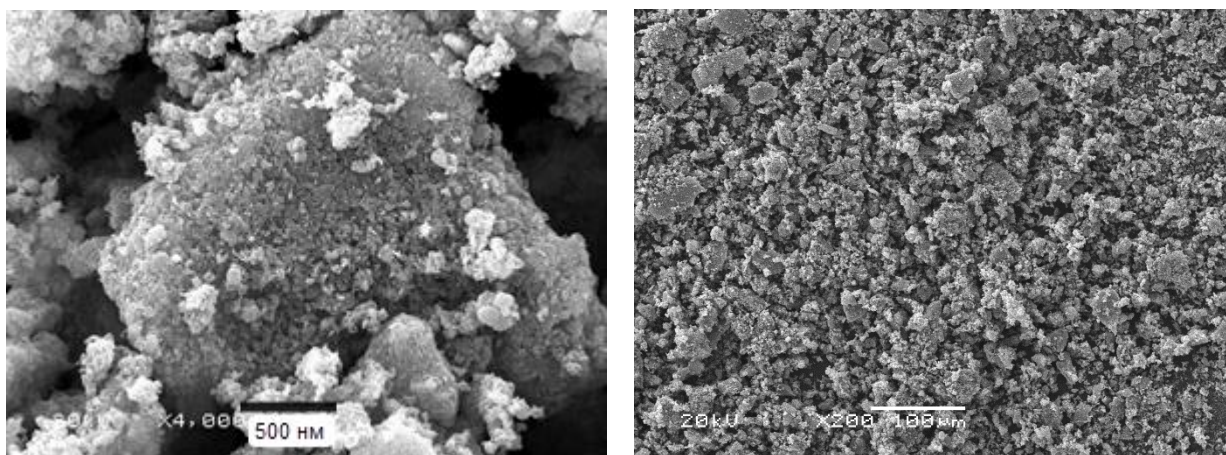


Рисунок 5.2 – SEM зображення композиту LiFePO_4/C синтезованого з використання солі Мора.

З SEM-зображення (рис. 5.2) помітно, що морфологія порошку значно відрізняється від осадів отриманих при синтезі з використання $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Спостерігаються агломерати фрактальної природи. За допомогою формули Шеррера розрахований середній розмір кристалів, він становить ~ 50 нм. Але в процесі відпалу порошку відбувається рекристалізація і, як наслідок, збільшення середнього розміру кристалів до ~ 60 нм.

При використанні оксалату та глюконату феруму(II) ми також отримували літій ферум(II) фосфат, проте порошки містили значну кількість домішок Li_3PO_4 та сліди $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, Fe_2O_3 про що свідчать рентгенограми (рис 5.3). В результаті синтезу з сіллю Мора, але протягом меншого часу (6, 10 та 12 годин) також був отриманий продукт з домішками. Такий результат спостерігався і при синтезі зі стехіометричним співвідношення вихідних речовин ($\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = 1:1:1$). Надлишок

ацетату літію ($\text{Li:Fe:P} = 2:1:1$) сприяв утворенню порошку літій ферум(II) фосфату без домішок. Зміна прекурсору Літію (використання літій карбонату замість літій ацетату) не мала впливу на кінцевий продукт.

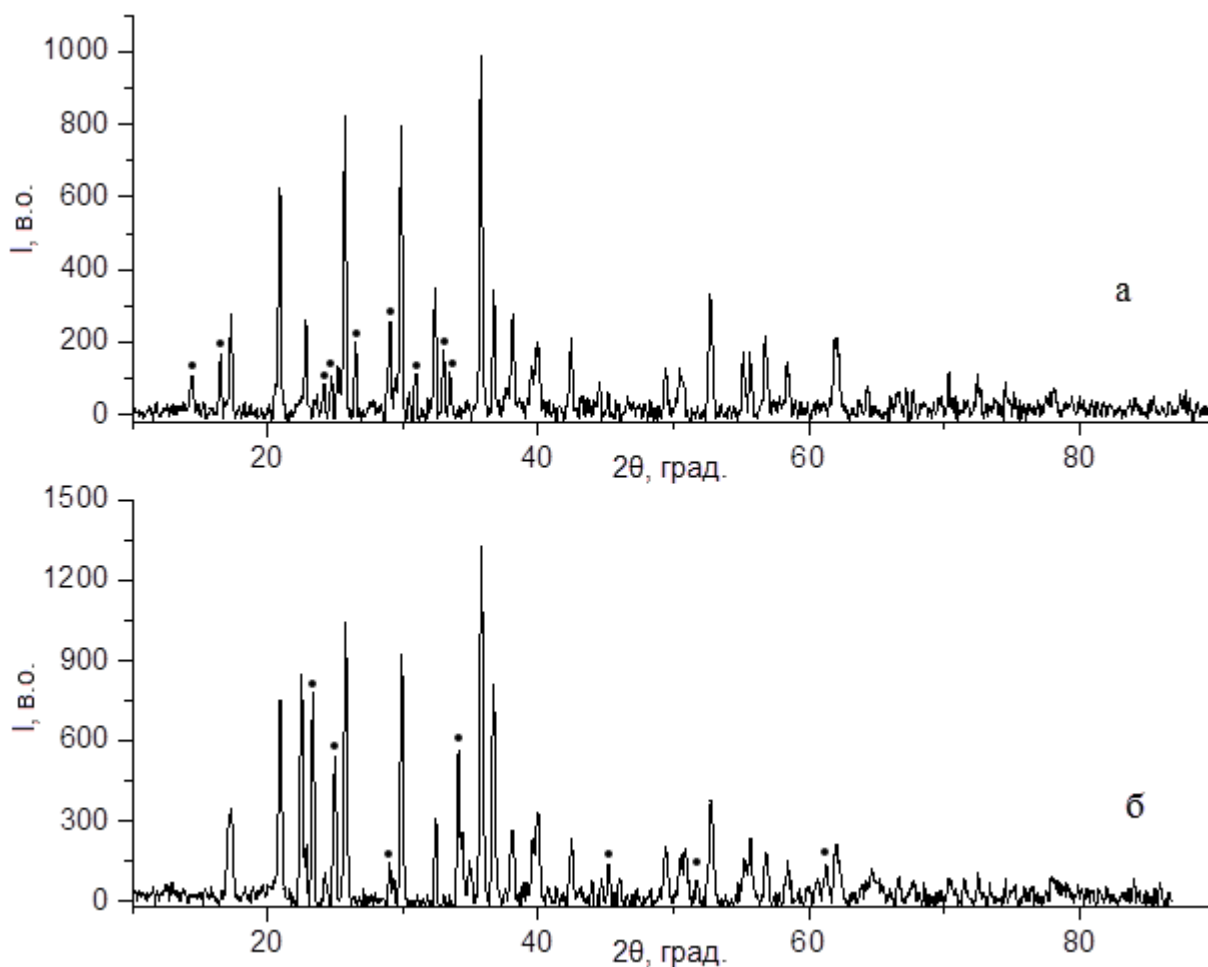


Рисунок 5.3 – Рентгенівська дифрактограма порошку LiFePO_4 синтезованого з оксалату (а) та глюконату (б).

Раманівські спектри (рис. 5.4) LiFePO_4/C мають яскраво виражені D та G піки та додаткові компоненти при ~ 1200 та 1520 cm^{-1} . Відношення пікових інтенсивностей смуг D і G становить 1,23. У порівнянні з результатами спектроскопії, для матеріалів синтезованих іншими методами ($I_D/I_G = 1,01-1,06$) показник відношення I_D/I_G дещо гірші. Хоча результати мали б бути близькі, адже умови відпалу: температура, вміст ацетиленової сажі в порошку та кількість глюкози/яблучної кислоти, що вводилась для відпалу були однакові (10 % ацетиленової сажі та 10 % вуглецю, що утворюється після відпалу в результаті

термічного розкладу органічного прекурсору). Такі показники пов'язані з залишками реакційного середовища, що не відмились і в процесі відпалу вносять негативний вклад в якість вуглецевого покриття. Це підтверджується термообробкою синтезованого і відмитого LiFePO_4 без введення органічного прекурсору. Після відпалу його маса зменшувалась на $\sim 5\text{-}10\%$, а порошок набував чорних відтінків, що свідчить про утворення сажі з залишків органічних складових реакційного середовища [168].

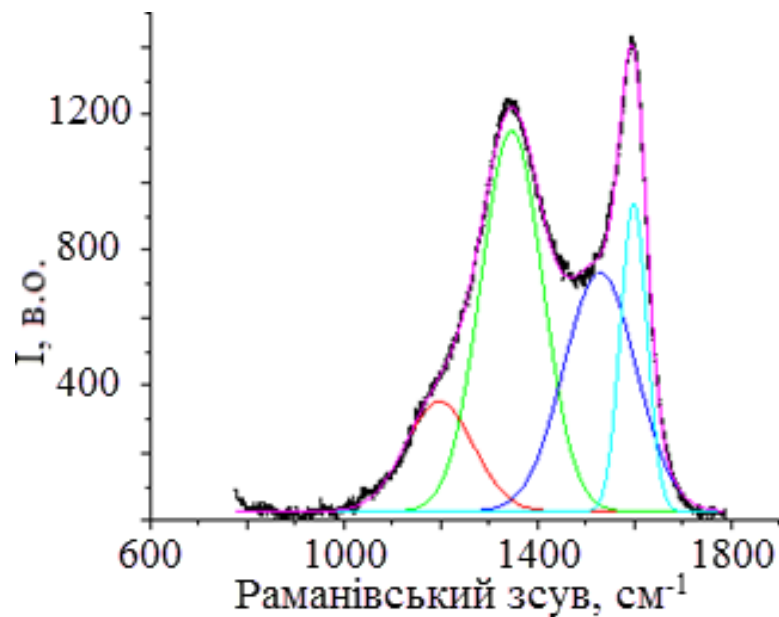


Рисунок 5.4 – Раманівський спектр композиту LiFePO_4/C , синтезованого з використанням $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Отримані XPS спектри відпаленого композиту LiFePO_4/C для Li, Fe, P, O та C. Для оцінки якості вуглецевого покриття проведений аналіз C 1S піку з розкладанням його на компоненти (рис. 5.5). Спектр складався з декількох компонентів різної природи, так найінтенсивніший пік (77,5%) з енергією ~ 285 eV відносять до sp^2 Карбону зі зв'язками C-C або C=C. Також присутні піки, що можуть бути віднесені до оксигенвмісних функціональних груп 286,1 eV – C-O; 287,4 eV – C=O; 288,9 eV – C-O-C; O-C=O (табл. 5.2) [169-171].

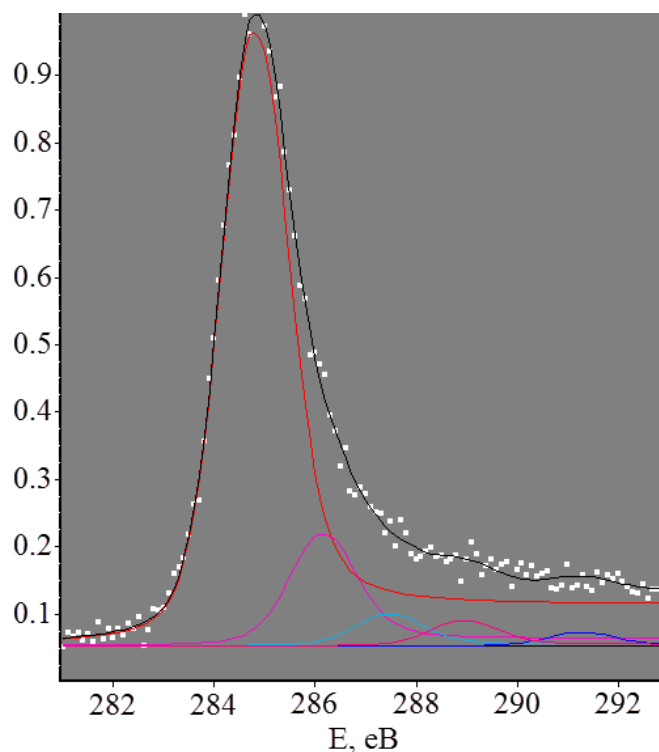


Рисунок 5.5 – XPS спектр C 1 відпаленого композиту LiFePO₄/C.

Таблиця 5.2. Компоненти XPS спектру C 1s композиту LiFePO₄/C.

Енергія C 1s, eV	Ат. %	
284,75	77,5	C-C, C=C (sp ²)
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

Для оцінки співвідношення Fe²⁺ та Fe³⁺ на поверхні нанокристалів LiFePO₄/C розкладено XPS спектр Fe2p_{3/2} (рис. 5.6). Виділено 8 компонент, дві з яких є сателітами (табл. 5.3). Піки з енергіями ~709, 710, 711 eV відносять до Fe(II), а компоненти з енергіями 712-715 eV до Fe(III). Розрахунки свідчать, що на поверхні кристалів присутній Fe(III) [172, 173].

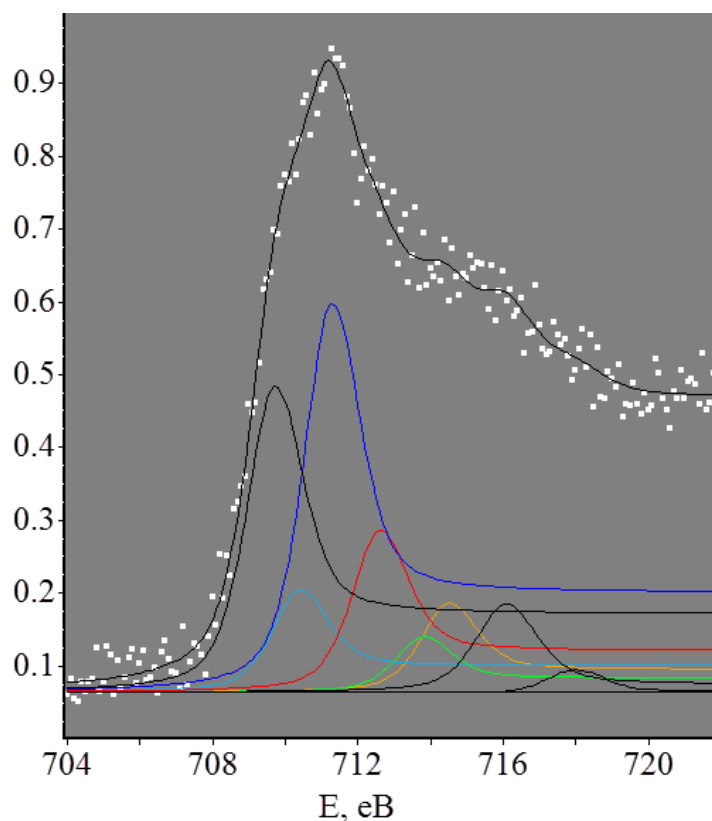


Рисунок 5.6 – XPS спектр Fe $2p_{3/2}$ відпаленого композиту LiFePO_4/C .

Таблиця 5.3. Компоненти XPS спектру Fe $2p_{3/2}$ відпаленого композиту LiFePO_4/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 LiFePO_4 , а саме можливе окиснення Fe(II) під дією кисню та води, що присутні в аргоні та виділяються під час піролізу органічних прекурсорів, знято XPS спектр Fe $2p_{3/2}$ невідпаленого LiFePO_4 (рис. 5.7). Розкладання спектру дозволило отримати 7 компонент, одна з яких є

сателітом (табл. 5.4). Як і у випадку з відпаленим композитом LiFePO_4/C , піки з енергіями ~ 709 , 710 , 711 eВ відносяться до Fe(II), а компоненти з енергіями 712 - 715 eВ до Fe(III). Загальний вміст Fe(II), що відповідає компонентам з енергіями 709 - 711 eВ становить $\sim 65\%$. Цей показник співпадає з кількістю Fe(II) на поверхні відпаленого композиту LiFePO_4/C . Такі результати є підтвердженням того, що режим відпалу, який запропонований нами (700 °C, 1 год), не призводить до окиснення матеріалу.

При знятті спектрів відпаленого і невідпаленого зразків значно відрізнявся відгук Феруму. Так, для композиту отриманого відпалом з глюкозою інтенсивність зафіксованих спектрів Феруму була нижчою ніж для випадку з невідпаленим матеріалом. Це пояснюється специфікою XPS методу, що здатен аналізувати тільки поверхню зразка з глибиною проникнення променю до 5 нм. Таким чином, нижчий відгук Феруму при аналізі відпаленого матеріалу є опосередкованим підтвердженням наявності вуглецевого покриття оптимальної товщини (до 4 нм), що отримане шляхом термічного розкладання органічного прекурсору.

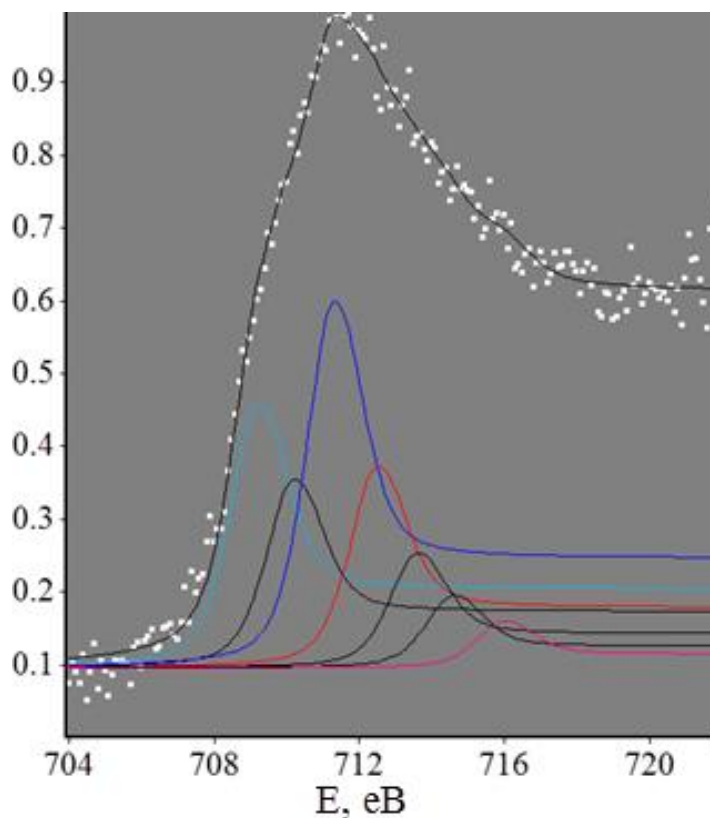


Рисунок 5.7 – XPS спектр Fe $2p_{3/2}$ невідпаленого LiFePO_4 .

Таблиця 5.4. Компоненти XPS спектру Fe 2p_{3/2} невідпаленого LiFePO₄.

Енергія Fe 2p _{3/2} , eВ	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

Електрохімічні властивості катодного матеріалу на основі отриманого композиту LiFePO₄/C 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.5.8).

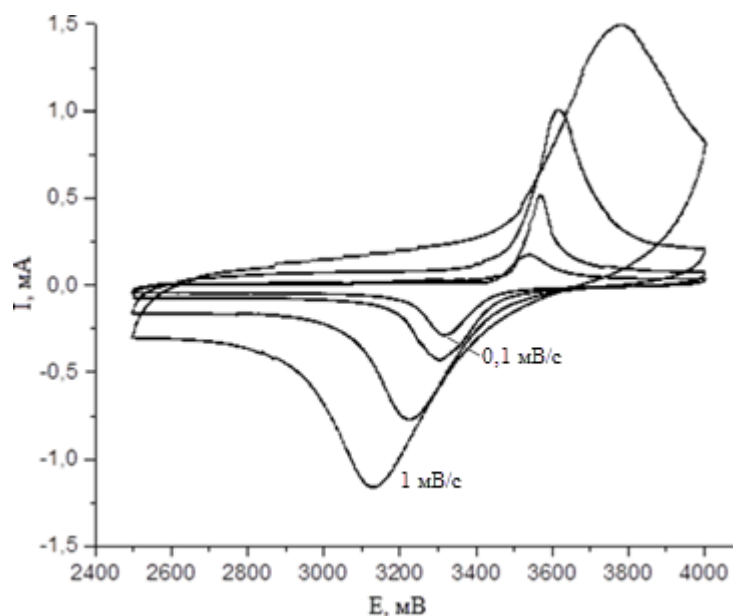


Рисунок 5.8 – Циклічні вольтамперограми електроду LiFePO₄/C в 1М розчині LiPF₆ в ЕС:DMC (1:1) при швидкості розгортки потенціалу 0,1; 0,2; 0,5; 1 мВ/с.

Побудований графік залежності густини струму в піці, I_p, вольтамперограми електроду LiFePO₄/C від швидкості розгортки потенціалу (рис. 5.9). По рівнянню (3.1) отримані величини коефіцієнту дифузії іонів літію що дорівнюють

$1,63 \cdot 10^{-11}$ см²/с для анодного та $7,9 \cdot 10^{-12}$ см²/с для катодного процесів. Ємність матеріалу для струму 0,1С становить ~60 мАгод/г.

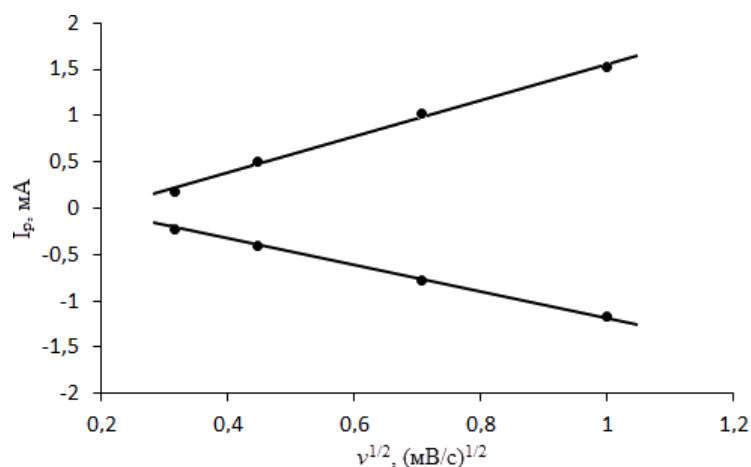


Рисунок 5.9 – Залежність густини струму в піці, I_p , вольтамперограми електроду LiFePO_4/C від швидкості розгортки потенціалу.

Як відомо, електрохімічні показники катоду на основі LiFePO_4 у великій мірі залежать від присутності домішок в отриманому порошку, якості електропровідного покриття, розміру синтезованих кристалів їх морфології та наявності дефектів кристалічної структури за яких іони Феруму частково займають позиції Літію в градці кристала блокуючи канали дифузії. У нашому випадку відпал матеріалу проводився вище 500 °С, що згідно літературних даних усуває можливі дефекти кристалу. З огляду на XRD аналіз, Раман- та XPS-спектроскопії, при синтезі з використанням солі Мора, ми отримали однофазний продукт LiFePO_4 із вуглецевим покриттям, яке за рахунок залишків реакційного середовища є дещо гіршим у порівнянні з іншими синтезованими нами зразками. Проте, згідно літературних даних, такі показники є хорошим результатом, адже відношення I_D/I_G узгоджується з даними, що зустрічаються в публікаціях (від 0,6 до 3) [157-161]. Тому якість вуглецевого покриття, поряд з невеликим вмістом Fe^{3+} на поверхні кристалів, мають забезпечувати задовільні електрохімічні показники. Але у нашому випадку ці показники не відповідають очікуванім: ємність матеріалу та коефіцієнт дифузії літію є одними з найнижчих серед синтезованих композитів LiFePO_4/C . З огляду на вище сказане, єдиною причиною незадовільних результатів залишається морфологія отриманих порошоків, яка є несприятливою для дифузії літію в кристалах LiFePO_4 .

5.1 Висновки до розділу 5.

Вивчення взаємодії прекурсорів Ферум (II) (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 – $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2\text{Fe}$) з солями літію показало, що для всіх прекурсорів Феруму (II) має місце повільна реакція утворення нанокристалічного LiFePO_4 , а зміна прекурсорів Літію (CH_3COOLi , Li_2CO_3) не впливає на хід взаємодії. При оптимальній температурі ($245\text{ }^\circ\text{C}$) реакція утворення LiFePO_4 відбувається тільки за 14 годин. У випадку використання $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в якості прекурсорів Феруму (II) отримано нанокристалічний LiFePO_4 без домішок, для двох інших прекурсорів Феруму (II) ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2\text{Fe}$) продукт синтезу має фази Li_3PO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, Fe_2O_3 . Причиною утворення домішок є термічна нестабільність цих прекурсорів при температурах синтезу. 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, стехіометричне співвідношення прекурсорів призводить до утворення Li_3PO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, Fe_2O_3 .

Морфологія LiFePO_4 , отриманого з вищезгаданими прекурсорів Ферум (II), відрізняється від результатів для $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, якщо останній був пластинчастий, то у випадку використання $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ отримано осади фрактального типу.

У порівнянні з LiFePO_4/C , що синтезований з використанням $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, для матеріалу з $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ спостерігається погіршення електрохімічних характеристик, що пов'язано з морфологією синтезованого LiFePO_4 . Це помітно при порівнянні ємності катоду (Q) та коефіцієнту дифузії Li^+ (D_{Li}) в електродному матеріалі. Для LiFePO_4 , синтезованого із $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, вони становлять $Q = 60\text{ мАгод/г}$, $D_{\text{Li}} = 7.9 \cdot 10^{-12}\text{ см}^2/\text{с}$ та $Q = 135\text{ мАгод/г}$, $D_{\text{Li}} = 1.3 \cdot 10^{-10}\text{ см}^2/\text{с}$ відповідно. Таке зменшення Q та D_{Li} однозначно обумовлено механізмом дифузії в матеріалі отриманому із $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Формування композиту LiFePO_4 з вуглецем є відповідальною стадією синтезу провідного катодного матеріалу. Нами показано, що використання двох методів аналізу: Раман- та XPS-спектроскопії дозволяє ефективно контролювати природу і склад поверхні композиту LiFePO_4/C . За допомогою раманівської спектроскопії та

рентгенівського фотоелектронного методу встановлені умови формування вуглецевого покриття на LiFePO_4 з переважаючим вмістом провідного sp^2 Карбону. Залишки іонної рідини на поверхні кристалу LiFePO_4 призводять до утворення на ній додаткового sp^3 Карбону.

Показано, що XPS-метод дозволяє оцінити товщину вуглецевого покриття та встановити концентрацію Ферум (II) на поверхні LiFePO_4 після карбонізації органічного прекурсору. Встановлено, що при запропонованій методиці (700 °C, 1 год) отримання композиту поверхня LiFePO_4 не окислюються, адже вміст Ферум (II) є однаковим для відпаленого і невідпаленого зразків. Порівняння відгуку Феруму для невідпаленого LiFePO_4 без вуглецевого покриття та відпаленого LiFePO_4/C з вуглецевим покриттям, що утворилось після термічної карбонізації органічного прекурсору, дозволило оцінити товщину вуглецевого покриття на кристалах LiFePO_4 , що ≤ 4 нм.

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 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, Fe_2O_3 .

2. Оптимальні результати отримано в реакційному середовищі іонної рідини ChCl-DEG з прекурсорами $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і CH_3COOLi . У цьому середовищі при $245\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $200\text{ }^\circ\text{C}$ синтезовано аморфний LiFePO_4 . Надлишок Літію не призводить до утворення домішок, як у випадку з сольовими розплавами.

3. Взаємодія прекурсорів Феруму (II) ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2\text{Fe}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) з $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 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 прекурсорів Літію, але змінюються в залежності від вибору прекурсорів 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 $245\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $\sim 98\%$ для струму $0,1\text{С}$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Lithium Batteries Science and Technology / C.Julien, A. Mauger, A. Vijn, K. Zaghib. – Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Cham: Springer, 2016. – 626 с. – (Springer International Publishing Switzerland).
2. Carbon nanotubes for lithium ion batteries / [B. J. Landi, M. J. Ganter, C. D. Cress et. al.]. // *Energy Environ. Sci.*. – 2009. – №2. – С. 638–654.
3. Batteries – present and future challenges / [A. Tidblad, H. Berg, K. Edstrum та ін.]. – Göteborg: Chalmers University of Technology, 2015. – 54 с. – (Swedish Electric & Hybrid Vehicle Centre).
4. Li-ion battery materials: present and Future / N.Nitta, F. Wu, J. Lee, G. Yushin. // *Materials Today*. – 2015. – №18. – P. 252–264.
5. Nazri G. Lithium Batteries. Science and Technology / G.-A. Nazri. – Warren: General Motors R & D, 2009. – 716 с. – (Springer).
6. The future of lithium availability for electric vehicle batteries / J. Speirs, M. Contestabile, Y. Houari, R. Gross. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2014. – №35. – P. 183–193..
7. Dahlin R. Lithium batteries: research, technology and applications / R. Dahlin, E. Strom. – New York, 2010. – 244 с. – (Nova Science Publishers).
8. Dusastre V. Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from nature publishing group / Vincent Dusastre. – London: Nature Publishing Group (NPG); Singapore : World Scientific Publishing, 2011. – 360 с.
9. Reddy M. Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries / M. Reddy, G. Subba Rao, B. Chowdari. // *Chem. Rev.*. – 2013. – №113. – С. 5364–5457.
10. Kulova T. L. New electrode materials for lithium-ion batteries (review) / Kulova. // *Russ. J. Electrochem.*. – 2013. – №49. – P. 1–25.
11. Chen J. Recent Progress in Advanced Materials for Lithium Ion Batteries / Chen. // *Materials* – 2013. – 6(1). – P. 156–183.

12. Kang Xu. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries / Kang // *Chemical Reviews* – 2004 – 104(10). – P. 4303-4317
13. Whittingham M. S. Lithium Batteries and Cathode Materials / Whittingham. // *Chem. Rev.* – 2004. – №104. – P. 4271–4301.
14. Phosphates as lithium-ion battery cathodes: an evaluation based on high-throughput ab initio calculations / [G. Hautier, A. Jain, S. P. Ong, et. al.] // *Chemistry of Materials* – 2011 – 23(15). – P. 3495-3508.
15. Advanced cathode materials for lithium-ion batteries using nanoarchitectonics / [R. Chen, T. Zhao, X. Zhang, et. al.] // *Nanoscale Horizons* – 2016 – 1(6). – P. 423-444.
16. Ярославцев А. Б. Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов / А. Б. Ярославцев, Т. Л. Кулова, А. М. Скундин // *Успехи химии.* – 2015. – Т. 84 (8). – С. 826-852.
17. Ultrathin nanosheets of Li_2MSiO_4 (M= Fe, Mn) as high-capacity Li-ion battery electrode / [D. Rangappa, K.D. Murukanahally, T. Tomai, et. al.] // *Nano Lett.* – 2012. – 12. – P. 1146-1151.
18. The lithium intercalation compound $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ and its behaviour as a positive electrode for lithium batteries / C. Lyness, B. Delobel, A. Armstrong, P. Bruce // *Chem. Commun.* – 2007. – 46. – P. 4890-4892.
19. Nanostructured $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Electrode Material Synthesized through Hydrothermal-Assisted Sol-Gel Process / [Z.L. Gong, Y.X. Li, G.N He. et. al.] // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2008. – 11. – P. A60-A63.
20. Direct synthesis of nanostructured V_2O_5 films using solution plasma spray approach for lithium battery applications / V. Varadaraajan, B.C. Satishkumar, J. Nanda, P. Mohanty // *J. Power Sources* – 2011. – 196. – P. 10704-10711.
21. Morphology, structure and electrochemical properties of single phase electrospun vanadium pentoxide nanofibers for lithium ion batteries / [Y.L. Cheah, N. Gupta, S.S. Pramana, et. al.] // *J. Power Sources* – 2011. – 196. – P. 6465-6472.

22. The Synthesis and electrochemical performance of lithium vanadium oxide nanotubes as cathodes for rechargeable lithium-ion batteries II / [C.J. Cui, G.M. Wu, J. Shen, et al.] // *Electrochimica Acta* – 2010. – 55(7). – P. 2536-2541.
23. V_2O_5 hollow nanospheres: A lithium intercalation host with good rate capability and capacity retention / M. Sasidharan, N. Gunawardhana, M. Yoshio, K. Nakashima // *J. Electrochem. Soc.* – 2012. – 159. – P. A618-A621.
24. Electrochemical properties of spherically shaped dense V_2O_5 cathode powders prepared directly by spray pyrolysis / Y.N. Ko, J.H. Kim, S.H. Choi, Y.C. Kang // *J. Power Sources* – 2012. – 211. – P. 84-91.
25. A novel and facile way to synthesize vanadium pentoxide nanospire as cathode materials for high performance lithium ion batteries / [X. Zhou, Ch. Cui, G. Wu, et al.] // *J. Power Sources* – 2013. – 238. – P. 95-102.
26. A new low-temperature synthesis and electrochemical properties of LiV_3O_8 hydrate as cathode material for lithium-ion batteries / [Y. Feng, F. Hou, Y.L. Li et al.] // *J. Power Sources* – 2009. – 192. – P. 708-713.
27. A diffusion kinetics study of Li-ion in LiV_3O_8 thin film electrode / Q. Shi, R. Hu, M. Zeng, M. Zhu // *Electrochim. Acta* – 2010. – 55. – P. 6645-6650.
28. Phase transition, electrochemistry, and structural studies of high Rate $Li_xV_3O_8$ cathode with nanoplate morphology / S. Sarkar, A. Bhowmik, M.D. Bharadwaj, S. Mitra // *J. Electrochem. Soc.* – 2014. – 161. – P. A14-A22.
29. $LiVPO_4F$: A new active material for safe lithium-ion batteries / [R.K.B. Gover, P. Burns, A. Bryan, et al.] // *Solid State Ionics* – 2006. – 177(26-32). – P. 2635-2638.
30. Favorite lithium iron fluorophosphate cathode materials: phase transition and electrochemistry of $LiFePO_4F - Li_2FePO_4F$ / T.N. Ramesh, K.T. Lee, B.L. Ellis, L.F. Nazar // *Electrochemical and Solid-State Letters* – 2010. – 13. – P. A43-A47.
31. Characteristics of $Li_3V_2(PO_4)_3/C$ powders prepared by ultrasonic spray pyrolysis / [Y.N. Ko, H.Y. Koo, J.H. Kim, et al.] // *J. Power Sources* – 2011. – 196. – P. 6682-6687.

32. Böckenfeld N. On the use of lithium vanadium phosphate in high power devices / N. Böckenfeld, A. Balducci // *J. Power Sources* – 2013. – 235. – P. 265-273.
33. Lithium iron borates as high-capacity battery electrodes / [A. Yamada, N. Iwane, Y. Harada, et. al.] // *Advanced Materials* – 22(32). – P. 3583-3587.
34. LiCoO_2 and LiMn_2O_4 -based composite cathode materials / [V. Shatilo, Ya. Makhonina, E. Pervov, et. al.] // *Inorganic Materials*. – 2006 – 42. – P. 782-787.
35. Kosova N.V. Synthesis of novel nanostructured composite cathode materials for lithium-ion batteries using mechanical activation / Kosova // *Doklady chemistry* – 2014. – 458(2). – P. 194-197.
36. P. Cui Study on the performance characteristics of Li–V–O nanocomposite as cathode material for Li-ion batteries / P. Cui, Zh. Jia, L. Li, T. He // *Electrochimica Acta* – 2011. – 56. – P. 4571–4575.
37. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries / [A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough et. al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 1997. – 144. – P.1188-1194.
38. Effect of structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple in iron phosphates / [A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, S. Masquelier et. al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 1997. – 144. – P.1609-1613.
39. Satyavani T. V. Methods of synthesis and performance improvement of lithium iron phosphate for high rate Li-ion batteries: A review. / T.V. Satyavani, A. Kumar Srinivas, P.S. Subba Rao // *Engineering Science and Technology, an International Journal*. – 2016. – 19. – P. 178–188.
40. Development and challenges of LiFePO_4 cathode material for lithium-ion batteries / [L.X. Yuan, Z.H. Wang, W.X. Zhang, et. al.] // *Energy Environ. Sci.* – 2011. – 4. – P. 269–284.
41. Kasavajjula U. S. Discharge model for LiFePO_4 accounting for the solid solution range / U. S. Kasavajjula, C. Wang, P. E. Arce // *J. Electrochem. Soc.* – 2008. – 155. – P. A866–A874

42. Li Z. Developments of lithium-ion batteries and challenges of LiFePO₄ as one promising cathode material / Z. Li, D. Zhang, F. Yang // *J. Mater. Sci.* – 2009. – 44. – P. 2435-2443 .
43. Particle size dependence of the ionic diffusivity / R. Malik, D. Burch, M. Bazant, Ceder G. // *Nano Lett.* – 2010. – 10. – P. 4123-4127.
44. Gaberscek M. Is small particle size more important than carbon coating? An example study on LiFePO₄ cathodes / M. Gaberscek, R. Dominko, J. Jamnik // *Electrochem. Commun.* – 2007. – 9. – P. 2778-2783.
45. How to make lithium iron phosphate better: a review exploring classical modification approaches in-depth and proposing future optimization methods / Z. Yang, Y. Dai, Sh. Wang, J. Yub // *J. Mater. Chem. A* – 2016. – 4. –, P. 8210–18222.
46. The effect of carbon doping on electrochemical properties of LiFePO₄/C powders prepared by spray pyrolysis / T. Kodera, B. Dongying, D. Ogawa, T. Ogihara. // *Key Engineering Materials.* – 2011. – Vol.485. – P. 107–110.
47. Effects of carbon coating and iron phosphides on the electrochemical properties of LiFePO₄/C / [Y. Lin, M.X. Gao, D. Zhu, et. al.] // *J. Power Sources* – 2008 – 184. – P. 444–448.
48. Electrochemical performance comparison of LiFePO₄ supported by various carbon materials / D. Zhao, Y.-L. Feng, Y.-G Wang, Y.Y Xia. // *Electrochim. Acta.* – 2016.– Vol.88. – P. 632–638.
49. Influence of carbon sources on electrochemical performances of LiFePO₄ composites / [Z.Y. Chen, H.L. Zhu, S. Ji, et. al.] // *Solid State Ion.* – 2008. – 179. – P. 1810-1815.
50. Cho Y.-D. The effect of carbon coating thickness on the capacity of LiFePO₄/C composite cathodes / Y.-D. Cho, G.T.-K. Fey, H.-M. Kao // *J. Power Sources* – 2009. – 189. – P. 256-262.
51. Chen J.J. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate / J.J. Chen, M.S. Whittingham // *Electrochem. Commun.* – 2006. – 8. – P. 855-858.

52. In situ hydrothermal synthesis of LiFePO_4 studied by synchrotron X-ray diffraction / J. Chen, J. Bai, H. Chen, J. Graetz // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2011. – 2. – P. 1874-1878.
53. High rate capability of Co-doped LiFePO_4/C / [H. Gao, L. Jiao, J. Yang, et. al.] // *Electrochim. Acta* – 2013. – 97. – P. 143-149.
54. Orientation-dependent arrangement of antisite defects in lithium iron(II) phosphate crystals / S.Y. Chung, S.Y. Choi, T. Yamamoto, Y. Ikuhara // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – 48. – P. 543-546.
55. Amin R. Aluminium-doped LiFePO_4 single crystals: Part II. Ionic conductivity, diffusivity and defect model / R. Amin, C. T. Lin, J. Maier // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – 10. – P. 3524-3529.
56. Hoang K. First-principles studies of the effects of impurities on the ionic and electronic conduction in LiFePO_4 / K. Hoang, M.D. Johannes // *J. Power Sources* – 2012. – 206. – P. 274-281.
57. Effective enhancement of electrochemical properties for LiFePO_4/C cathode materials by Na and Ti co-doping / [H. Shu, X. Wang, W. Wen, et. al.] // *Electrochim. Acta* – 2013. – 89. – P. 479-487.
58. Improved electrochemical performance of LiFePO_4/C cathode via Ni and Mn co-doping for lithium-ion batteries / [H. Shu, X. Wang, Q. Wu, et. al.] // *J. Power Sources* – 2013. – 237. – P. 149-155.
59. Synthesis and properties of Co-doped LiFePO_4 as cathode material via a hydrothermal route for lithium-ion batteries / R. Zhao, I. Hung, Y. Li, et. al. // *J. Alloys Compd.* – 2012. – 513. – P. 282-288.
60. J. Wang Olivine LiFePO_4 : the remaining challenges for future energy storage / J. Wang, X. Sun // *Energy Environ. Sci.* – 2015. – 8. – P. 1110–1138
61. Improved high-rate charge/discharge performances of LiFePO_4/C via V-doping / C.S. Sun, Z. Zhou, Z.G. Xu et. al. // *J. Power Sources* – 2009. – 193. – P. 841-845.

62. Electrochemical and electrical properties of Nb-and/or C-containing LiFePO_4 composites / C. Delacourt, C. Wurm, L. Laffont, et. al. // *Solid State Ionics* – 2006. – 177. – P. 333-341.
63. Hong J. Kinetic Behavior of LiFeMgPO_4 Cathode Materials for Li-ion Batteries / J. Hong, C. Wang, U. Kasavajjula // *J. Power Sources* – 2006. – 162. – P. 1289-1296.
64. Lee K.T. Electrochemical properties of $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4/\text{Fe}_2\text{P}$ cathode material by mechanical alloying / K.T. Lee, K.S. Lee // *J. Power Sources* – 2009. – 189(1). – P. 435-439.
65. Electrochemical studies on $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ /carbon composite cathode materials synthesized by citrate gel technique for lithium-ion batteries / D. Shanmukaraj, G.X. Wang, R. Muruganc, H.K. Liu // *Mater. Sci. Eng.* – 2008. – 149. – P. 93-98.
66. Electrochemical performances of Co-doped LiFePO_4/C obtained by hydrothermal method / J. Yang, Y. Bai, C. Qing, W. Zhang // *J. Alloys Compd.* – 2011. – 509. – P. 9010-9014.
67. Aliovalent substitutions in olivine lithium iron phosphate and impact on structure and properties / [N. Meethong, Y.H. Kao, S.A. Speakman et. al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2009. – 19. – P. 1060-1070.
68. Proof of supervalent doping in olivine LiFePO_4 / [M. Wagemaker, B.L. Ellis, D. Lutzenkirchen-Hecht, et. al.] // *Chem. Mater.* – 2008. – 20. – P. 6313-6315.
69. Comparison between different LiFePO_4 synthesis routes and their influence on its physico-chemical properties / S. Franger, F. Le. Cras, C. Bourbon, H. Rouault // *J. Power Sources* – 2003. – 119-121. – P. 252-257.
70. Yamada A. Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes / A. Yamada, S.C. Chung, K. Hinokuma // *J. Electrochem. Soc.* – 2001. – 148. – P. A224- A229.
71. More on the performance of LiFePO_4 electrodes – the effect of synthesis route, solution composition, aging, and temperature / M. Koltypin, D. Aurbach, L. Nazar, B. Ellis // *J. Power Sources* – 2007. – 174. – P. 1241-1250.

72. Synthesis and electrochemical properties of olivine-type LiFePO_4/C composite cathode material prepared from a poly(vinyl alcohol)-containing precursor / [N.J. Yun, H.W. Ha, K.H. Jeong, et. al.] // *J. Power Sources* – 2006. – 160. – P. 1361-1368.
73. Characterization of LiFePO_4 as the cathode material for rechargeable lithium batteries / M. Takahashi, Sh. Tobishima, K. Takei, Y. Sakurai // *J. Power Sources* – 2001. – 97-98. – P. 508-511.
74. Optimized carbon-coated LiFePO_4 cathode for lithium-ion batteries / [Y.Z. Dong, Y.M. Zhao, Y.H. Chen, et. al.] // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – 115. – P. 245-250.
75. Optimized synthesis technology of LiFePO_4 for Li-ion battery / [T. Qu, Y. Tian, Y. Ding, et. al.] // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* – 2005. – 15(3). – P. 583-588.
76. Modified solid-state reaction synthesized cathode lithium iron phosphate (LiFePO_4) from different phosphate sources / K. Ding, W. Li, Q. Wang, et. al. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2012. – 12. – P. 3812-3820.
77. Kosova N. On mechanochemical preparation of materials with enhanced characteristics for lithium batteries / N. Kosova, E. Devyatkina // *Solid State Ionics* – 2004. – 172. – P. 181-184.
78. Synthesis of olivine LiFePO_4 cathode materials by mechanical alloying using iron(III) raw material / Ch.W. Kim, M.H. Lee, W.T. Jeong, K.S. Lee // *J. Power Sources* – 2005. – 146. – P. 534-538.
79. Electrochemical properties of carbon coated LiFePO_4 synthesized by a modified mechanical activation process / J.K. Kim, G. Cheruvally, J.H. Ahn, et. al. // *J. Phys. Chem. Solids* – 2008. – 69. – P. 2371-2377.
80. Chemistry and electrochemistry of composite LiFePO_4 materials for secondary lithium batteries / S. Franger, C. Benoit, C. Bourbon, F. Cras // *J. Phys. Chem. Solids* – 2006. – 67. – P. 1338-1342.
81. Studies of selected synthesis procedures of the conducting LiFePO_4 -based composite cathode materials for Li-ion batteries / [W. Ojczyk, J. Marzec, K. Swierczek, et. al.] // *J. Power Sources* – 2007. – 173. – P. 700-706.

82. Kim Ch.W. Effect of Fe₂P on the electron conductivity and electrochemical performance of LiFePO₄ synthesized by mechanical alloying using Fe³⁺ raw material / Ch.W. Kim, J.S. Park, K.S. Lee // *J. Power Sources* – 2006. – 163. – P. 144-150.
83. Schubert U. *Synthesis of Inorganic Materials* / U. Schubert, H. Hüsing. – Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH & Co, 2005. – 429 c.
84. Barker J. Lithium iron(II) phosphoolivines prepared by a novel carbothermal reduction method / J. Barker, M.Y. Saidi, J.L. Swoyer // *Electrochem. Solid State Lett.* – 2003. – 6. – P. A53-A55.
85. Novel synthesis of LiFePO₄ by aqueous precipitation and carbothermal reduction / B.Q. Zhu, X.H. Li, Y.X. Wang, H.J. Guo // *Mater. Chem. Phys.* – 2006. – 98. – P. 373-376.
86. Mi C.H. Low cost, one step process for synthesis of carbon coated LiFePO₄ cathode / C.H. Mi, G.S. Cao, X.B. Zhao // *Mater. Lett.* – 2005. – 59. – P. 127-130.
87. Preparation and characterization of nanosized LiFePO₄ by low heating solidstate coordination method and microwave heating / [L. Wang, Y. Huang, R. Jiang, et. al.] // *Electrochim. Acta* – 2007. – 52. – P. 6778-6783.
88. Murugan A.V. Rapid microwave solvothermal synthesis of phosphoolivine nanorods and their coating with a mixed conducting polymer for lithium ion batteries / A.V. Murugan, T. Muraliganth, A. Manthiram // *Electrochem. Commun.* – 2008 – 10. – P. 903-906.
89. Onestep microwave synthesis and characterization of carbon modified nanocrystalline LiFePO₄ / [Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, et. al.] // *Electrochim. Acta* – 2009 – 54(11). – P. 3206-3210.
90. Zhang W.J. Structure and performance of LiFePO₄ cathode materials: a review / Zhang // *J. Power Sources* – 2011 – 196. – P. 2962-2970.
91. Simple and fast synthesis of LiFePO₄/C composite for lithium rechargeable batteries by ballmilling and microwave heating / [M.S. Song, Y.M. Kang, J.H. Kim, et. al.] // *J. Power Sources* – 2007 – 166(1). – P. 260-265.

92. Zou H. Intermittent microwave heating synthesized high performance spherical LiFePO_4/C for Li-ion batteries / H. Zou, G. Zhang, P.K. Shen // *Mater. Res. Bull.* – 2010 – 45. – P. 149-152.
93. Nature of insulating phase transition and degradation of structure and electrochemical reactivity in an olivine structured material, LiFePO_4 / [M.S. Song, Y.M. Kang, Y.I. Kim, et. al.] // *Inorg. Chem.* – 2009 – 48(17). – P. 8271-8275.
94. Guo X.F. Rapid synthesis of LiFePO_4/C composite by microwave method / X.F. Guo, H. Zhan, Y.H. Zhou // *Solid State Ion.* – 2009 – 180. – P. 386-391.
95. Murugana A. Microwave-irradiated solvothermal synthesis of LiFePO_4 nanorods and their nanocomposites for lithium ion batteries / A. Murugana, T. Muraligantha, A. Manthirama // *Electrochem. Soc.* – 2009 – 16(29). – P. 49-56.
96. Chen J. Hydrothermal synthesis of cathode materials / J. Chen, S. Wang, M.S. Whittingham // *J. Power Sources* – 2007 – 174. – P. 442-448.
97. Jin B. Preparation and characterization of LiFePO_4 cathode materials by hydrothermal method / B. Jin, H.B. Gu // *Solid State Ion.* – 2008 – 178. – P. 1907-1914.
98. Lee J. Characteristics of lithium iron phosphate (LiFePO_4) particles synthesized in subcritical and supercritical water / J. Lee, A.S. Teja // *J. Supercrit. Fluids* – 2005. – 35. – P. 83–90.
99. Yang S. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes / S. Yang, P.Y. Zavalij, M.S. Whittingham // *Electrochem.* – 2001 – 3. – P. 505-508.
100. LiFePO_4 synthesis routes for enhanced electrochemical Performance / S. Franger, L. Cras, B. Bourbon, et al. // *Electrochem. Soc.* – 2002 – 5(10). – P. A231-A233.
101. K. Kanamura Hydrothermal synthesis of LiFePO_4 for rechargeable lithium batteries / K. Kanamura, K. Shiraishi, K. Dokko // *Phosphorus Research Bulletin* – 2005. – 19. – P. 152–157.
102. Particle morphology, crystal orientation, and electrochemical reactivity of LiFePO_4 synthesized by the hydrothermal method at 443 K / K. Dokko, Sh. Koizumi, H. Nakano, K. Kanamura // *J. Mater. Chem.* – 2007. – 17. – P. 4803–4810.

103. Nanoscopic scale studies of LiFePO_4 as cathode material in lithium-ion batteries for HEV application / C.M. Julien, A. Mauger, A. Ait-Salah, et. al. // *Ionics* – 2007 – 13. – P. 395–411.
104. Ait Salah A. Nano-sized impurity phase in relation with the mode of preparation of LiFePO_4 / A. Ait Salah, A. Mauger, C.M. Julien // *Mater. Sci. Eng.* – 2006 – 129. – P. 232–244.
105. Porous olivine composites synthesized by sol–gel technique / R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, et. al. // *J. Power Sources* – 2006 – 153. – P. 274–280.
106. Enhancement of electrochemical performance of lithium iron phosphate by controlled sol–gel synthesis / [J.K. Kim, J.W. Choi, Gh.S. Chauhan et. al.] // *Electrochimica Acta* – 2008 – 53. – P. 8258–8264.
107. Sundaraya Y. Oxalate based non-aqueous sol–gel synthesis of phase pure sub-micron LiFePO_4 / Y. Sundaraya, K.C. Kumara Swamy, C.S. Sunandana // *Mater. Res. Bull.* – 2007 – 42. – P. 1942–1948.
108. Choi D. Surfactant based sol–gel approach to nanostructured LiFePO_4 for high rate Li-ion batteries / D. Choi, P.N. Kumta // *J. Power Sources* – 2007 – 163. – P. 1064–1069.
109. Wired porous cathode materials: A novel concept for synthesis of LiFePO_4 / [R. Dominko, M. Bele, J.M. Goupil, et. al.] // *Chem. Mater.* – 2007 – 19. – P. 2960–2969.
110. H. Liu Synthesis and characterization of $\text{LiFePO}_4/(\text{C} + \text{Fe}_2\text{P})$ composite cathodes / H. Liu, J. Xie, K. Wang // *Solid State Ion.* – 2008 – 179. – P. 1768–1771.
111. Fine-particle lithium iron phosphate LiFePO_4 synthesis by a new low-cost aqueous precipitation technique / G. Arnold, J Garche, R Hemmer, et al. // *J Power Sources* – 2003 – 121. – P. 247-251.
112. Rapid synthesis of LiFePO_4 by co-precipitation / C. Huang, D. Ai, L. Wang, X. Hel // *Chem. Lett.* – 2013 – 42(10). – P. 1191-1193.

113. Synthesis and characterization of high density LiFePO_4/C composites as cathode materials for lithium ion batteries / [Z.R. Chang, H.J. Lu, H.W. Tang, et. al.] // *Electrochim. Acta* – 2009 – 54. – P. 4595-4599.
114. LiFePO_4 with enhanced performance synthesized by a novel synthetic route / [J.C. Zheng, X.H. Li, Z.X. Wang, et. al.] // *J. Power Sources* – 2008 – 184. – P. 574-577.
115. Stable cycle life properties of Ti doped LiFePO_4 compounds synthesized by co-precipitation and normal temperature reduction method / [L. Li, X. Li, Z. Wang, et. al.] // *J. Phys. Chem. Solids* – 2009 – 70. – P. 238-242.
116. Pat. WO/2007/000251 France, PCT/EP2006/005725. Crystalline nanometric LiFePO_4 / Delacourt Ch., Poizot Ph., Masquelier Ch. Centre national de la recherche scientifique.
117. Preparation of nano-structured $\text{LiFePO}_4/\text{graphene}$ composites by co-precipitation method / [Y. Dinga, Y. Jianga, F. Xua, et. al.] // *Electrochemistry Communications*. – 2010. – 12(1). – P. 10–13.
118. Kim D.H. Synthesis of LiFePO_4 nanoparticles in polyol medium and their electrochemical properties / D.H. Kim, J. Kim // *Solid-State Lett.* – 2006 – 9. – P. A439-A442.
119. Wu G. Carbon nanotube and graphene nanosheet co-modified LiFePO_4 nanoplate composite cathode material by a facile polyol process / G. Wu, Y. Zhou, Z. Shao // *Appl. Surf. Science* – 2013 – 283. – P. 999-1005.
120. Crystallinity of nano C-LiFePO_4 prepared by the polyol process / [T. Azib, S. Ammar, S. Nowak, et. al.] // *Journal of Power Sources* – 2012 – 217. – P. 220-228.
121. Guan W. Carbon nanotube and graphene nanosheet co-modified LiFePO_4 nanoplate composite cathode material by a facile polyol process / W. Guan, Zh. Yingke, Sh. Zongping // *Applied Surface Science* – 2013 – 283. – P. 999 -1005.
122. Sivakumar M. Synthesis of surface modified LiFePO_4 cathode material via polyol technique for high rate lithium secondary battery / M. Sivakumar, R. Muruganantham, R. Subadevi // *Applied Surface Science* – 2015 – 337. – P. 234-240.

123. Singh M. Polyol process for the synthesis of LiFePO_4 rhombohedral particles / M. Singh, M. Willert-Porada // *Adv. Powder Technol.* – 2011 – 22. – P. 284-289.
124. Morphology-controlled LiFePO_4 cathodes by a simple polyol reaction for Li-ion batteries / [V. Mathew, M. H. Alfaruqia, J. Gima, et. al.] // *Materials characterization* – 2014 – 89. – P. 93-101.
125. Synthesis of highly crystalline olivine-type LiFePO_4 nanoparticles by solution-based reactions / [D. Kim, J. Lim, E. Choi, et. al.] // *Surface Review and Letters* – 2010 – 17(1). – P. 111-119.
126. Kim J.K. Supercritical synthesis in combination with a spray process for 3D porous microsphere lithium iron phosphate / Kim // *CrystEngComm* – 2014 – 16. – P. 2818-2822.
127. Ju S.H. LiFePO_4/C cathode powders prepared by spray pyrolysis from the colloidal spray solution containing nanosized carbon black / S.H. Ju, Y.C. Kang // *Mater. Chem. Phys.* – 2008 – 107. – P. 328-333.
128. Konarova M. Preparation of LiFePO_4/C composite powders by ultrasonic spray pyrolysis followed by heat treatment and their electrochemical properties / M. Konarova, I. Taniguchi // *Mater. Res. Bull.* – 2008 – 43. – P. 3305-3317.
129. Conductivity improvements to spray produced LiFePO_4 by addition of a carbon source / [S.L. Bewlay, K. Konstantinov, G.X. Wang, et. al.] // *Mater. Lett.* – 2004 – 58. – P. 1788-1791.
130. Yang M.R. $\text{LiFePO}_4/\text{carbon}$ cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis / M.R. Yang, T.H. Teng, S.H. Wu // *J. Power Sources* – 2006 – 159. – P. 307-311.
131. Konarova M. Preparation of carbon coated LiFePO_4 by a combination of spray pyrolysis with planetary ball milling followed by heat treatment and their electrochemical properties / M. Konarova, I. Taniguchi // *Powder Technol.* – 2009 – 191. – P. 111-116.
132. Electrochemical properties of $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4/\text{carbon}$ cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis / T.H. Teng, M.R. Yang, S.H. Wu, Y.P. Chiang // *Solid State Commun.* – 2007 – 142. – P. 389-392.

133. New freeze-drying method for LiFePO_4 synthesis / [V. Palomares, A. Goni, I. Gil de Muro, et. al.] // *J. Power Sources* – 2007 – 171. – P. 879-885.
134. Molten salt synthesis and electrochemical properties of spherical LiFePO_4 particles / J.F. Ni, H.H. Zhou, J. T. Chen, X.X. Zhang // *Mater. Lett.* – 2007 – 61. – P. 1260-1264.
135. Microemulsion synthesis of LiFePO_4/C and its electrochemical properties as cathode materials for lithium-ion cells / Z. Xua, L. Xua, Q. Laia, X. Jia // *Mater. Chem.Phys.* – 2007 – 105. – P. 80–85.
136. Synthesis and electrochemical characterization of carbon-coated nanocrystalline LiFePO_4 prepared by polyacrylates-pyrolysis route / Y.L. Cao, L.H. Yu, T. Li, et. al. // *J. Power Sources* – 2007 – 172. – P. 913-918.
137. Smith E. L. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications / E. L. Smith, A. P. Abbott, K. S. Ryder. // *Chem. Rev.* – 2014. – 114. – P. 11060–11082.
138. Використання теорії вакансій для інтерпретації даних щодо електропровідності іонних рідин, які містять хром(III) хлорид, холін хлорид і добавки води / В.С. Проценко, Л.С. Боброва, К.С. Бурмістров, Ф.Й. Данилов // *ВХХТ.* – 2017. – 1(110). – С. 27-35
139. Deep eutectic solvents for the production and application of new materials / L. Tome, V. Bairo, W. Silva, C. Brett // *Applied Materials Today* – 2018. – 10. – P. 30–50.
140. Deep eutectic solvent synthesis of LiMnPO_4/C nanorods as a cathode material for lithium ion batteries / [Z. Wu, R.-R. Huang, H. Yu, et. al.] // *Materials* – 2017. – 10(13). – P. 1-16
141. Wagle D. V. Deep eutectic solvents: sustainable media for nanoscale and functional materials / D. V. Wagle, H. Zhao, G. A. Baker // *Acc. Chem. Res.* – 2014. – 47(8). – P. 2299–2308
142. Aissaou T. Novel Contribution to the Chemical Structure of Choline Chloride Based Deep Eutectic Solvents / Aissaou // *Pharm Anal Acta* – 2015. – 6(11). – P. 1-4.

143. 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.
144. State of the art and open questions on cathode preparation based on carbon coated lithium iron phosphate / A. Goren, С.М. Costa, М.М. Silva, S Lanceros-Mendez. // Compos Part B Eng. – 2015. – 83. – P. 333–345.
145. Neat ionic liquid electrolytes based on functionalized 1,3-dialkylimidazolium cation and bis(fluorosulfonyl)imide anion were investigated in MCMB/ LiFePO_4 / [H. Zhang, D. Liu, X. Qian, et. al.] // Journal of Power Sources. – 2014. – 249. – P. 431-434.
146. Effect of slurry preparation process on electrochemical performances of LiCoO_2 composite electrode / [G.-W. Lee, J.H. Ryu, W. Han, et. al.] // Journal of Power Sources. – 2010. -Vol. 195.- P. 6049-6054.
147. Bauer W. Rheological properties and stability of NMP based cathode slurries for lithium ion batteries / W. Bauer, D Ntzel. // Ceramics International – 2014.- P. 4591-4598
148. Belharouak I. Synthesis and electrochemical analysis of vapor-deposited carbon-coated LiFePO_4 / I. Belharouak, C. Johnson, K. Amine // – 2005. – 7(10). – P. 983-988.
149. Середньотемпературний синтез та електрохімічні властивості нанокompозиту « C/LiFePO_4 » - катоду літій-іонного акумулятора / [О.В. Потапенко, Ю.О. Тарасенко, М.Т. Картель, В.А. Галагуз, та ін.] // Поверхность. – 2014. – 6. – С. 184–192.
150. Посыпайко В. И. Диаграммы плавкости солевых систем / Виктор Иосифович Посыпайко. – Москва, 1977. – 303 с. – (Металлургия).
151. 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.

152. Gel-combustion synthesis of LiFePO_4/C composite with improved capacity retention in aerated aqueous electrolyte solution / M. Vujkovic, I. Stojkovic, N. Cvjeticanina, S. Mentus // *Electrochimica Acta*. – 2013. – 92. – P. 248-256.
153. Study of LiFePO_4 by Cyclic Voltammetry / [D. Y. W. Yu, C. Fietzek, W. Weydanz et.al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2007. – 154(4). – P. A253-A257.
154. Ordered LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$) nanorods synthesized from $\text{NH}_4\text{MPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ microplates by stress involved ion exchange for Li-ion batteries / [C. Wu, J. Xie, G. Cao, et. al.] // *Cryst. Eng. Comm* – 2014. – 16. – P. 2239-2245.
155. Galaguz V. Synthesis of LiFePO_4 nanocrystals and properties of cathodic material on their basis / Galaguz V., Malovanyi S., Panov E. // *J. Serb. Chem. Soc.* – 2018 – 83(10) – C. 1123-1129.
156. Effects of organic acids as reducing agents in the synthesis of LiFePO_4 / K. Kim, Y.H. Cho, D. Kam, H.S. Kim, J.W. Lee // *J. Alloys Compd.* – 2010. – 504. – P. 166-170.
157. Carbon coating on the current collector and LiFePO_4 nanoparticles influence of sp^2 and sp^3 -like disordered carbon on the electrochemical properties / P. Swain, M. Viji, P.S.V. Mocherla, C.Sudakar // *Journal of Power Sources*. – 2015. – 293. – P. 613–625.
158. Nagpurea S. C. Raman and NMR studies of aged LiFePO_4 cathode / S. C. Nagpurea, B. Bhushana, S.S. Babub // *Applied Surface Science* – 2012. – 259. – P. 49–54.
159. Zhao B. Solution combustion synthesis of high-rate performance carbon-coated lithium iron phosphate from inexpensive iron (III) raw material / B. Zhao, X. Yu, R. Cai // *J. Mater. Chem.* – 2012. – 22. – P. 2900–2907.
160. In-situ synthesizing superior high-rate LiFePO_4/C nanorods embedded in graphene matrix / Y. Long, Y. Shu, X. Ma, M. Ye // *Electrochimica Acta* – 2014. – 117. – P. 105–112.
161. Kadoma Y. Optimization of electrochemical properties of LiFePO_4/C prepared by an aqueous solution method using sucrose / Y. Kadoma, J.M. Kim, K. Abiko // *Electrochimica Acta* – 2010. – 55. – P. 1034–1041.

162. Stoynov Z. Differential impedance analysis / Z. Stoynov, D. Vladikova. – Sofia: Marin Drinov academic publishing house, 2005. – 226 с.
163. Li-Ion Diffusivity and Improved Electrochemical Performances of the Carbon Coated LiFePO_4 / [C.K. Park, S. B. Park, S. H. Oh, et. al.] // Bull. Korean Chem. Soc. – 2011. – 32 (3). – P. 836-840
164. Golden Modeling study of Li ion diffusion and microstructure of LiFePO_4 / P. Zhang, D. Zhang, Q. Yuan, X. Ren, T. D. // Solid State Sciences. – 2011. – 13. – P. 1510-1515.
165. 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.
166. Microwave assisted synthesis: a green chemistry approach / A. S. Grewal, K. Kumar, S. Redhu, S. Bhardwaj // Int. Res J Pharm. App Sci.. – 2013. – №3. – С. 278–285.
167. Эффект микроволнового излучения в химических реакциях / [Е. М. Петрова, Л. М. Юнусова, Т. М. Богачева та ін.]. // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – №18. – С. 28–32.
168. 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.
169. LiFePO_4/C ultra-thin nano-flakes with ultra-high rate capability and ultra-long cycling life for lithium ion batteries / [Y. Chen, K. Xiang, W. Zhou, et al] // Journal of Alloys and Compounds – 2018. – 749. – P. 1063-1070.
170. Aqueous synthesis of LiFePO_4 with Fractal Granularity / Z. Caban-Huertas, O. Ayyad, D. Dubal, P. Gylmez-Romero. // Sci. Rep.. – 2016. – №6. – P. 1-9.
171. Electrochemical and XPS study of LiFePO_4 cathode nanocomposite with PPy/PEG conductive network / [A. Fedorkova, R. Orinakova, A. Orinak, et al] // Solid State Sciences – 2012. – 14. – P 1238–1243.

172. SEM/EDX, XPS, and impedance spectroscopy of LiFePO_4 and LiFePO_4/C ceramics / [A.F. Orliukas, K.-Z. Fung, V. Venckute, et al.] // Lithuanian Journal of Physics – 2014. – 54 (2). – P. 106–113.
173. The spin-polarized electronic structure of LiFePO_4 and FePO_4 evidenced by in-lab XPS / [L. Castro, R. Dedryvère, M. El Khalifi et al.]. // J. Phys. Chem.. – 2010. – №114. – P. 17995–18000.

ДОДАТОК

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Потапенко О.В. Середньотемпературний синтез та електрохімічні властивості нанокompозиту «C/LiFePO₄» - 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.
2. **Galaguz V.A.** Diffusion characteristics of the LiFePO₄/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.
3. Малёваный С.М. Синтез в ацетатных расплавах нанокристаллов композита LiFePO₄/C и свойства катодного материала на их основе / С.М. Малёваный, **В.А. Галагуз**, Э.В. Панов // УХЖ – 2016. – 82(7) – С. 40-45.
4. Малёваный С.М. Жидкофазный синтез нанокристаллов LiFePO₄ и электрохимические свойства катодов на их основе / С.М. Малёваный, **В.А. Галагуз**, Э.В. Панов // УХЖ – 2017. – 6 – С. 125-129.
5. **Галагуз В.А.** Раманівська спектроскопія нанокompозиту LiFePO₄/C та його електрохімічні властивості / **В.А. Галагуз**, С.М. Мальований, Е.В. Панов // Питання хімії і хімічної технології – 2018. – 3 – С. 14-17.
6. **Galaguz V.** Synthesis of LiFePO₄ 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. <https://doi.org/10.2298/JSC171028036G>
7. Потапенко О.В. Диффузия лития в катод C/ LiFePO₄ 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/LiFePO₄ / 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 «ХПІ» – 2015. – С. 58–59.
9. **Галагуз В.А.** Вплив складу прекурсорів на фізико-хімічні властивості та електрохімічну активність катодного матеріалу на основі LiFePO₄ 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 LiFePO₄ 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 LiFePO₄/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 LiFePO₄/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.