

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

3 (67)

ИЮЛЬ – СЕНТЯБРЬ 2019 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2019

А. К. РАХИМОВА, А. К. ГАЛЕЕВА

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ЛИТИЙ ЖЕЛЕЗА ФОСФАТА: МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ДЛЯ СИНТЕЗА LiFePO_4

Аннотация. Перспективным катодным материалом для литий-ионных батарей является LiFePO_4 , обладающий высокой стабильностью при циклировании, достаточно высокой теоретической емкостью (170 мА·ч/г) и экологической безопасностью. Однако данный материал имеет низкую ионную и электронную проводимость. Многие исследования направлены на решение этой проблемы и упрощение процесса синтеза.

В статье представлены существующие методы синтеза катодного материала LiFePO_4 . Основной упор сделан на рассмотрение микроволнового метода синтеза и комбинированных методов, связанных с микроволновым воздействием.

Ключевые слова: литий железа фосфат, микроволновый синтез, катодный материал, литий-ионный аккумулятор.

Введение. Среди полиаксионных структур оливин- LiFePO_4 материал получил наибольшее внимание благодаря высоким электрохимическим свойствам.

Слабая электронная проводимость LiFePO_4 преодолевается с помощью нанесения углеродного покрытия.

Переход к фосфатам дает ряд преимуществ литиевым батареям:

- стабильная структура;
- высокое напряжение;
- используются широко распространенные элементы;
- высокая мощность и быстрая зарядка;
- широкий диапазон температур обеспечивает производительность при -40°C;
- благодаря высокой стабильности электрических свойств, LiFePO_4 является более безопасным материалом, чем традиционные материалы катода.

Среди недостатков фосфатов – низкая электронная проводимость и слабая литий-ионная проводимость [1].

Существуют различные подходы для улучшения электронной проводимости: легирование LiFePO_4 супервалентными катионами, которые повышают проводимость в кристалле, покрытие LiFePO_4 проводящими материалами, такими как атомы углерода, уменьшение размера частиц LiFePO_4 для того, чтобы путь диффузии был короче. Эти подходы могут быть реализованы с помощью новейших технологий производства.

Методы изготовления LiFePO_4 порошков включают: твердофазный синтез, механохимическую активацию, карботермическое восстановление,

СВЧ-нагрев, гидротермальный синтез, золь-гель метод, пиролиз, осаждение, микроэмульсионную сушку и др. [2].

Эти методы можно разделить на две большие методики: твердофазная и жидкофазная.

Твердофазная химия, куда включены твердофазные реакции, механо-химическая активация, карботермическое восстановление, микроволновый метод синтеза и жидкофазная, куда включены гидротермальный метод, золь-гель метод, метод осаждения, метод высушивания эмульсии, спрей-пиролиз.

Каждый из перечисленных способов обладает своими преимуществами.

Метод твердофазного спекания. Твердофазное спекание является основным способом получения различного рода керамики и состоит из последовательных стадий глубокого помола и обжига стехиометрической смеси исходных реагентов. В общем случае, для синтеза LiFePO_4 исходная смесь состоит из стехиометрического количества соли железа (ацетат железа (II), оксалата железа (II)), соединения лития (карбонат или гидроксид лития)), фосфата аммония как источника фосфора [3-4]. Исходную смесь прокаливают при температурах 300-400°C для удаления газообразных веществ, после чего кальцинируют при температурах от 400 до 800°C в течение 10-24 ч. После основного обжига идет вторичный помол и добавка источника углерода (глюкоза, карбоновые кислоты и т. д.) в качестве электропроводящей добавки с последующим обжигом. Чистота синтезированного материала зависит от времени помола исходных реагентов, температуры и времени обжига. В процессе обжига для предотвращения окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} используют продувку инертным (Ar, N_2) или восстановительным (N_2/H_2) газом. Однако избежать присутствия трехвалентного железа в конечном продукте достаточно трудно. Основные примеси, содержащие трехвалентное железо, в синтезируемом данным методом LiFePO_4 это Fe_2O_3 и $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [5]. Еще один недостаток данного метода синтеза – неконтролируемый рост частиц и их агломератов из-за высокой температуры обжига и, соответственно, высокие энергозатраты [5].

Метод карботермального восстановления. При добавлении стехиометрического количества углерода или углерод-содержащих соединений к смеси прекурсоров можно использовать не только соединения железа (II), но и дорогие Fe_2O_3 или FePO_4 [6]. Таким образом, в результате термической обработки при температурах 500-800°C создаются условия восстановительной среды и трехвалентное железо может быть восстановлено до двухвалентного и, соответственно, получен LiFePO_4/C . Особое внимание уделяется пропорции источника углерода по отношению к восстанавливаемому агенту, так как значительное увеличение содержания восстановителя может привести к присутствию дополнительной фазы Fe_2P [7].

Большое количество патентных заявок на синтез LiFePO_4 и его коммерческое масштабное производство методом карботермального восстановления подтверждает актуальность данного метода.

Метод механотермической активации. Метод механотермической активации является одним из способов синтеза мелкодисперсного LiFePO_4 с повышенными электрохимическими характеристиками. Сущность метода заключается в длительном помоле реагентов в шаровой мельнице в инертной атмосфере при температуре, при которой происходит постоянное обновление поверхности реагирующих частиц, и скорость реакции меньше зависит от диффузии реагирующих компонентов друг к другу. Выявлено, что процесс помола в шаровой мельнице при термическом нагреве способствует получению монокристаллов оливина. С другой стороны, температурный обжиг все же необходим после стадии механотермической активации для придания необходимой кристаллической структуры, что опять же приводит к повышенным энергозатратам [8, 9].

Гидротермальный метод синтеза. Гидротермальный синтез LiFePO_4 является приемлемым методом для получения частиц с высокой дисперсностью. Данный метод имеет следующие преимущества: достаточно простой процесс синтеза; низкий уровень потребления энергии по сравнению с высокотемпературными методами синтеза, затрачивающими значительное количество энергии на длительный процесс обжига [10, 11]. Хотя гидротермальный синтез и имеет свои преимущества, и РФА-анализ синтезированных образцов показывает хорошую кристаллическую структуру синтезированного материала, полученный данным методом LiFePO_4 имеет пониженные показатели емкости и плохую стабильность при циклировании.

К преимуществам гидротермального метода можно отнести быстроту, легкость исполнения и низкие энергетические затраты, а также возможность получения наноразмерного LiFePO_4 .

Гидротермальный синтез не требует предварительного измельчения частиц, но в этом случае необходим подбор эффективных гелеобразующих и поверхностно-активных материалов, модифицирующих в процессе синтеза структуру получаемого продукта.

В настоящее время гидротермальный синтез широко используется для синтеза оксидов, силикатов и некоторых специфических соединений с уникальными характеристиками. Он начинается с перемешивания прекурсоров с точным стехиометрическим соотношением в водном растворе. После гомогенного перемешивания прекурсоров раствор обрабатывают в автоклаве при температуре выше $100\text{ }^\circ\text{C}$, как правило, от 120 до $220\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5–10 ч. LiFePO_4 порошки могут затем получить высушиванием суспензий [12–18]. Однако в этом случае нужно провести дополнительную стадию термообработки при повышенной температуре $400\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 0,5–12 ч в атмосфере N_2 или аргона [19]. Используемые источники углерода являются сахар, аскорбиновая кислота, углерод, органическое поверхностно-активное вещество ацетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), который действует как восстановитель для предотвращения окисления Fe (II) при прокаливании [20]. Температура воды одна из наиболее важных параметров для гидротер-

мального синтеза, потому что скорость реакции, степень ионизации, размер частиц и кристаллическая структура порошков LiFePO_4 зависит от температуры. В дополнение к температуре воды, скорость потока воды и концентрации прекурсоров оказывают значительное влияние на структуру и электрохимические свойства порошков LiFePO_4 .

Золь-гель синтез LiFePO_4 . Стандартный золь-гель синтез включает образование золя, то есть стабильной коллоидной суспензии твердых частиц в растворителе и гелеобразование золя с образованием геля, состоящего из взаимосвязанных жесткого каркаса с порами из коллоидных частиц.

Свойства геля определяются размером частиц и поперечностью коэффициента связывания. Затем гель может быть высушен с образованием ксерогеля, показывая уменьшенный объем [21-25]. Для получения конечных порошкообразных продуктов вся жидкость должна быть удалена с поверхности пор при нагревании. Сушку проводят при повышенных температурах, это уменьшает количество пор соединения, известное как уплотнение [22].

В золь-гелевом синтезе поверхности продуктов контролируются с самого начала реакций. Различные прекурсоры и растворители используются в золь-гель синтезе для получения порошков LiFePO_4 . Тип растворителя чрезвычайно важен для контроля состава порошка. Вода является наиболее используемым растворителем [26, 27].

Перспективы золь-гель синтеза, прежде всего, основаны на том, что данный метод обеспечивает более высокую чистоту и однородность синтезируемого материала при более низких температурах синтеза, относительно традиционных высокотемпературных методов синтеза. Данный метод позволяет контролировать структуру материала на нанометровом уровне с самых первых стадий обработки. Золи представляют собой дисперсии коллоидных частиц в жидкости. Обычно данные коллоиды не превышают 100 нм в диаметре. Гель представляет собой взаимосвязь жесткой сети субмикронных пор и полимерных цепей, средняя длина которых больше 1 мкм [28].

Метод соосаждения. Синтез LiFePO_4 методом соосаждения в растворах позволяет получить продукт с оптимальным размером частиц и высокой чистотой. Чистая фаза LiFePO_4 с высокой кристаллическостью была получена методом соосаждения при использовании раствора двухвалентного железа с сопутствующими источниками лития и фосфора и последующей термической обработкой. Нагревание раствора, в котором содержатся ионы Li^+ , Fe^{2+} и PO_4^{3-} , выше 105°C со средним pH раствора 6-10 преимущественно дает формирование фазы LiFePO_4 в отличие от смеси Li_3PO_4 и $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. Раствор также должен содержать добавки, легко смешиваемые с водой и повышающие температуру кипения раствора как этиленгликоль, диэтиленгликоль, N-метилформамид, диметилформамид [29]. После достижения точки кипения раствора LiFePO_4 начинает выпадать в осадок. После промывки, осадок кальцинируют при температуре 500°C в слабо восстановительной

атмосфере. Так как кристаллическая фаза LiFePO_4 уже была сформирована в процессе соосаждения, то температура и время обжига значительно уменьшаются по сравнению с другими методами синтеза.

Нанопластины LiFePO_4 средней толщины менее 50 нм синтезируются путем простого соосаждения в растворе этиленгликоля при 180°C [30]. Структура и производительность порошков LiFePO_4 можно улучшить, введя источники углерода или легирующую добавку металла в процесс совместного осаждения. Одновременное осаждение может также комбинироваться с другими методами для производства порошков LiFePO_4 с контролируемой структурой и характеристиками [31].

Так, соосаждение LiFePO_4 из водного раствора при контроле pH и непрерывном встряхивании является относительно простым и недорогим способом получения литий-фосфатного материала с высокими удельными характеристиками. Емкость такого материала составляет около $150\text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ в течение более 30-ти циклов.

Спрей-пиролиз. Другим жидкофазным методом синтеза LiFePO_4 с хорошей морфологией и высокой дисперсностью частиц является спрей-пиролиз. Исходные растворы должны быть распылены с помощью ультразвука [32, 33] или перистальтически [34] в высокотемпературной камере при температуре $450\text{--}650^\circ\text{C}$ с помощью продувочного газа. Смесь прекурсоров может быть получена путем растворения стехиометрического количества карбоната лития, оксалата железа (II), дигидрофосфата аммония и сахарозы в азотной кислоте. Сахароза является источником углерода и предотвращает окисление железа, генерируя восстановительную среду. Как и в методе золь-гель синтеза, здесь наблюдается гомогенизация компонентов на молекулярном уровне. После распыления в высокотемпературной камере получают сферические частицы порошка LiFePO_4 с плохой кристаллическостью, поэтому их также обжигают при температурах $500\text{--}700^\circ\text{C}$.

Данный метод очень удобен для допирования LiFePO_4 различными металлами путем растворения их в той же азотной кислоте и совместном распылении.

Микроэмульсионная сушка. Порошки LiFePO_4 также могут быть получены путем сушки микроэмульсионных растворов, которые являются термодинамически стабильной смесью жидкостей, состоящие из воды, масла и эмульгатора, который стабилизирует микроэмульсии [35-38]. Во время сушки микроэмульсии действуют как микрореакторы для синтеза порошков LiFePO_4 . Тип и свойства микроэмульсий зависит от количества масла и воды, типа и количества эмульгатора и температура процесса [39-40]. Микроэмульсионный процесс сушки порошков LiFePO_4 начинается с приготовления водных растворов предшественников в стехиометрических соотношениях. Водная фаза интенсивно смешивается с масляной фазой, состоящей из углеводов таких, как керосин. Полученные микроэмульсии сушат от 300 до 400°C , во время которой может произойти значительная потеря веса за счет испарения воды и пиролиза органических углеводов.

Сообщается, что небольшое количество кристаллического оливина LiFePO_4 начинает формироваться во время сушки. Однако в большинстве случаев микроэмульсии необходимо прокалывать при $650\text{--}850^\circ\text{C}$ в потоке аргона 12 ч. Оптимальная температура прокалывания может быть около 750°C . Более высокая температура прокалывания может привести к увеличению размера частиц. Процесс сушки микроэмульсии имеет значение для синтеза LiFePO_4 , потому что образование чистого тонкого порошка облегчается за счет атомного масштаба, однородного распределения реагентов в микроэмульсиях с самого начала. В течение микроэмульсионной сушки, рост частиц напрямую ограничен размером капель в эмульсиях. В результате размер частиц и морфология зависят от многих факторов, таких как концентрация растворов, размер капель, перемешивающая способность и поверхностно-активное вещество.

Микроволновой синтез. К числу наиболее быстрых способов получения литированного фосфата железа относится микроволновой метод синтеза. Однородный материал с размером частиц от 60 нм до 0.6 мкм получается за 4 мин при мощности микроволнового излучения 700 Вт, тогда как при твердофазном синтезе только одна из стадий – отжиг – продолжается до 8 ч. Следует отметить и другое преимущество этого метода – возможность получения углеродного покрытия, состоящего из sp^2 -гибридизованных атомов углерода, и, как следствие, получение композита LiFePO_4/C с приемлемой электропроводностью.

Основными преимуществами микроволнового синтеза являются хорошая управляемость, равномерное избирательное нагревание, короткое время обработки (2–20 мин) и снижение энергопотребления. Кроме того, микроволновой нагрев является низкотемпературным процессом с хорошей воспроизводимостью и для синтеза не требуется восстановительной среды [41–49]. Установлено, что полученные микроволновым методом порошки LiFePO_4 имеют меньший размер частиц, более однородное распределение и более гладкую морфологию поверхности.

В микроволновом синтезе микроволновый абсорбер часто добавляется для обеспечения эффективного выделения тепла. Углерод является самым используемым микроволновым абсорбером из-за его низкой стоимости, быстрого нагрева и способности образовывать восстановительную атмосферу, защищая Fe (II) и предотвращая примеси на основе Fe (III). В результате при использовании углерода в качестве микроволнового абсорбера образование порошков LiFePO_4 может быть непосредственно проведено в воздухе, значительно снижая стоимость [50]. Хотя углерод является наиболее используемым микроволновым поглотителем, другие материалы также могут быть использованы для повышения эффективности выработки тепла, такие как Fe глюкоза и дрожжевые клетки [51–53].

Higuchi и др. первыми синтезировали LiFePO_4 методом микроволнового воздействия. Смесь, приготовленную твердофазным методом смешивания,

нагревали в микроволновой печи в инертной атмосфере. Начиная с исходных компонентов смеси, таких как: карбонат лития и фосфат аммония, и варьируя источник, содержащий железо (ацетат железа, лактат железа (II)), и время микроволнового облучения, они доказали, что компонент, содержащий железо, является микроволновым абсорбером, который и инициирует процесс синтеза.

В последующем было доказано, что активированный уголь действует как хороший микроволновой абсорбер, обеспечивающий быстрое разогревание, в то же время являясь генератором восстановительной среды, частично окисляясь до CO_2 . При этом появляется возможность синтеза без использования инертной атмосферы.

Недавние исследования показали, что использование метода микроволнового воздействия как метода синтеза LiFePO_4 при использовании следующих прекурсоров Li_3PO_4 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и углерода, может являться перспективным малозатратным промышленным способом его получения. Синтезируемый материал имеет высокое значение рабочей емкости (95 % от теоретической) с отличной циклируемостью.

Микроволновой синтез в сочетании с твердофазным методом. Так, используя смесь $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и Li_2CO_3 , смешанную с глюкозой и измельченную в шаровой мельнице в течение 5 мин при 400 об/мин, которую подвергают микроволновому воздействию в течение 20 с с 10–секундной паузой с четырехкратным повторением процедуры при мощности облучения 1000 Вт и 2,45 ГГц без использования инертного газа, можно достичь емкости 162 мА·ч/г при C/10 [54].

Также есть работы, в которых использовались такие прекурсоры, как LiOH , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ с органическими добавками (лимонная кислота, сахароза). Синтез проводили следующим образом: смесь из $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ смешивали в агатовой ступке в течение 30 мин, однородную смесь нагревали в печи при 80°C , после 10 мин нагрева добавляли LiOH и лимонную кислоту (или сахарозу), перемешивали в течение еще 30 мин. Полученный материал измельчали в шаровой мельнице в течение 15 ч в этаноле и затем сушили при 70°C , чтобы получить сыпучий порошок, который был спрессован в таблетку (12 МПа) и нагрет в герметичном кварцевом тигле. Микроволновое облучение для обеих смесей проводили в микроволновой печи при 2.45 Гц и 136 Вт в течение 8 мин. Синтезированный катодный материал обладал следующими емкостными характеристиками: с лимонной кислотой при 0,1C 136 мА·ч/г, с сахарозой при 0,1 C 145 мА·ч/г [55].

В работе [56] для получения LiFePO_4 данным методом использовались следующие прекурсоры: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, CH_3COOLi и $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и CH_3COOLi смешивали и измельчали, а затем добавляли $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и некоторое количество лимонной кислоты. Смесь измельчали в течение еще 10 мин, чтобы получить более высокую гомогенность. Время для микроволнового излучения составляло нескольких минут. Полученный материал

состоял из кристаллов LiFePO_4 со средним распределением по размеру 40-50 нм, электрохимическая емкость которого составляла 123 мА·ч/г на 50-м цикле.

Сочетание микроволнового синтеза с гидротермальным методом.

Требование условия однородности в микроволновом синтезе имеет фундаментальное значение для обеспечения хорошей электрохимической активности конечного материала. Использование адекватной гидросистемы облегчает синтез с полианионными соединениями при хорошо контролируемой морфологии мелких частиц кристалла; настроенный такими факторами, как температура, pH, концентрация и кинетические параметры (скорость перемешивания) [57].

В работе [58] показан метод, представляющий собой сочетание микроволнового и гидротермального процесса с использованием в качестве исходных материалов LiOH и $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Прекурсоры растворяют в тетраэтиленгликоле (ТЭГ) и смешивают с H_3PO_4 . Гомогенный гель помещают в микроволновую систему синтеза (2,45 ГГц, 400 Вт) и нагревают в течение 5 мин при 300°C. Анализ ТЕМ показал четко определенную кристаллическую структуру LiFePO_4 в форме наностержней с шириной 25 ± 6 нм и длиной до 100 нм. Этот материал обладает высокой разрядной емкостью (166 мА·ч/г) при C/10.

Ключевым фактором в данном гибридном синтезе является использование органического растворителя. Так, полиспирты (этиленгликоль, тетраэтиленгликоль) действуют сначала в качестве растворителя в процессе, а затем в качестве стабилизатора, ограничивая рост частиц и предотвращая агломерацию [59, 60].

Билеска и др. [61, 62] использовали комбинированный микроволновой-гидротермальный метод синтеза для получения наноструктурированного LiFePO_4 . По мнению авторов, преимуществом данного метода является возможность избежать высокого давления, которое необходимо применять в отдельном гидротермальном процессе с применением температур выше точки кипения растворителей. В их синтезе в качестве растворителя использовался бензиловый спирт, температура кипения которого составляет 205°C. Синтез проводили при температуре 180 °C в течение 3 мин с использованием следующих прекурсоров: $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, LiCl и H_3PO_4 (1:1:1). Полученный материал обладал начальной разрядной емкостью 150 мА·ч/г при скорости 2C с незначительной деградацией 90-95% до 160 циклов.

Микроволновой синтез в сочетании с гидротермальным методом – это направление, которое позволяет значительно уменьшить продолжительность реакции за счет увеличения кинетических скоростей реакции на один или два порядка, предлагает крупномасштабные периодические реакции с экономией энергии [63]. Кроме того, контроль морфологии показывает улучшение электрохимических характеристик [64]. Однако в сравнении с твердофазным методом использование органических растворителей значительно влияет на обработку полученного порошка, и негативно на окружающую среду.

Сочетание микроволнового синтеза с золь-гель методом. LiFePO_4 можно получить гибридным методом, основанным на сочетании микроволнового синтеза и золь-гель метода.

В работе [65] в качестве прекурсоров использовали ацетат лития, сульфат железа, фосфорную кислоту и лимонную кислоту в молярном соотношении 1:1:1:1. Смесь растворяли в деионизированной воде и полиэтиленгликоле. Значение pH поддерживали на уровне 8,5-9,5 с помощью аммиачной воды, затем раствор выпаривали на водяной бане при температуре 70-80°C до появления геля. Полученный порошок-гель измельчали и затем прессовали в пресс-форме таблетки при 4 МПа. Время и мощность обработки в микроволновой печи варьировалось: 1) 8, 10 и 13 мин при 600 Вт; 2) 12, 15, 18, 21 минут при 400 Вт. В работе выявлена тенденция уменьшения зарядно-разрядной емкости синтезированного материала при увеличении времени СВЧ обработки от 12 до 21 при 400 Вт и увеличении емкости с увеличением времени при 600 Вт.

С точки зрения использования новых стратегий, таких как использование углеродных нанотрубок для увеличения проводимости, новый гибридный синтез микроволновой – золь-гель обеспечивает улучшенные характеристики, по сравнению с обычным методом золь-гель технологии [66]. В работе [67] был синтезирован лития железозофосфат с многостенными углеродными нанотрубками. Полученный материал обладает емкостью 153,3; 149,6; 140,7; 135,3 и 130,1 мА·ч/г при 0,1, 0,2, 0,5, 0,8 и 1С соответственно. Ячеистые углеродные нанотрубки считаются идеальным материалом из-за полых волокнистой структуры и способности равномерно распределяться в LiFePO_4 , тем самым образуя проводящий слой, который обеспечивают пути для электронного переноса и связи между отдельными частицами.

Чжан и др. [68] использовали микроволновой - золь-гель метод синтеза для получения $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{SiO}_4$. Покрытие Li_4SiO_4 предотвращает прямой контакт между LiFePO_4 и раствором электролита. Разрядная емкость непокрытого LiFePO_4 уменьшалась с увеличением скоростей разряда, в то время как LiFePO_4 с покрытием Li_4SiO_4 показал очень стабильное поведение при циклировании.

Заключение. Для получения катодного материала LiFePO_4 существует разнообразное количество методов синтеза, благодаря которым можно контролировать размер частиц, морфологию, упорядоченность кристаллической структуры, которые существенно влияют на электрохимические показатели. Основная трудность заключается в совмещении всех перечисленных факторов при выборе метода синтеза. С помощью некоторых методов уже возможно синтезировать данный материал с практически придельными электрохимическими характеристиками, тем не менее, существует потребность в новых методах синтеза, которые способны уменьшить потребление энергии, сократить количество операций и их время, а соответственно и

уменьшить стоимость конечного продукта. В качестве альтернативы коммерциализованным высокотемпературным методам синтеза может служить синтез с помощью микроволнового воздействия и его комбинации с гидротермальным и механохимическим методами. В данных методах не используется высокотемпературного воздействия, а время микроволнового облучения может составлять до 5 мин в отличие от твердотельных методов, где время термической обработки варьируется от 5 до 24 час. Однако требуется оптимизация и усовершенствование существующих микроволновых методов синтеза для введения их в крупномасштабное производство.

REFERENCES

- [1] Goodenough J. // *J. Power Sources*. 2007. Vol. 174. P. 449.
- [2] Song M., Kang Y., Kim J., Kim H., Kim D., Kwon H., Lee J. // *J. Power Sources*. 2007. Vol. 166. P. 260.
- [3] Barker J., Saidi M.Y., Swoyer J.L. Lithium iron(II) phospho-olivines prepared by a novel carbothermal reduction method // *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2003. Vol. 6. P. 53-55.
- [4] Ravet N., Gauthier M., Zaghbi K., Goodenough, J.B., Mauger A., Gendron, F., Julien, C.M. Mechanism of the Fe³⁺ reduction at low temperature for LiFePO₄ synthesis from a polymeric additive // *Chemistry of Materials*. 2007. Vol. 19. P. 2595-2602.
- [5] Mi C.H., Cao G.S., Zhao X.B. Low-cost, one-step process for synthesis of carbon-coated LiFePO₄ cathode // *Mater. Lett.* 2005. Vol. 59. P. 127-130.
- [6] Wang L.N., Zhan X.C., Zhang Z.G., Zhang K.L. A soft chemistry synthesis routine for LiFePO₄-C using a novel carbon source // *J. Alloys Compd.* 2006. Vol. 456. P. 461-465.
- [7] Chiang Y.-M., Gozdz A.S., Payne M.W., Nanoscale ion storage materials, United States Patent Application Publication US 2007/0190418 A1, International Publication Number WO 2008/109209 A2 -2008.
- [8] Morgan D., Van der Ven A., Ceder G. Li Conductivity in Li_xMPO₄ (M = Mn, Fe, Co, Ni) Olivine Materials // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004. Vol. 7. P. 30-32.
- [9] Franger S., Bourbon C., Cras F. L. Optimized lithium iron phosphate for high-rate electrochemical applications // *J. Electrochem. Soc.* 2004. Vol. 151. P. 1024.
- [10] Chen J., Wang S., Whittingham M.S. Hydrothermal synthesis of cathode materials // *J. Power Sources*. 2007. Vol. 174. P. 442-448.
- [11] Jin B., Gu H.-B. Preparation and characterization of LiFePO₄ cathode materials by hydrothermal method // *Solid State Ionics*. 2008. Vol. 178 P. 1907-1914.
- [12] Chen J., Wang S., Whittingham M.S. Hydrothermal synthesis of cathode materials // *J. Power Sources*. 174 (2007) 442-448.
- [13] Jin B., Gu H.B. Preparation and characterization of LiFePO₄ cathode materials by hydrothermal method // *Solid State Ion.* 178 (2008) 1907-1914.
- [14] Meligrana G., Gerbaldi C., Tuel A., Bodoardo S., Penazzi N. Hydrothermal synthesis of high surface LiFePO₄ powders as cathode for Li-ion cells // *J. Power Sources*. 160 (2006) 516-522.
- [15] Bodoardo S., Gerbaldi, Meligrana G., Tuel A., Enzo S., Penazzi N. Optimization of some C. parameters for preparation of nano structured LiFePO₄/C cathode // *Ionics*. 15 (2009) 19-26.
- [16] Ou X., Liang G., Wang L., Xu S., Zhao X. Effects of magnesium doping on electronic conductivity and electrochemical properties of LiFePO₄ prepared via hydrothermal route // *J. Power Sources*. 184 (2008) 543-547.
- [17] Jin E.M., Jin B., Jun D.K., Park K.H., Gu H.B., Kim K.W. A study on the electrochemical characteristics of LiFePO₄ cathode for lithium polymer batteries by hydrothermal method // *J. Power Sources*. 178 (2008) 801-806.
- [18] Chen J., Vacchio M.J., Wang S., Chernova N., Zavalij P.Y., Whittingham M.S. The hydrothermal synthesis and characterization of olivines and related compounds for electrochemical applications // *Solid State Ion.* 178 (2008) 1676-1693.

- [19] Sangeeta D., LaGraff J.R. Inorganic Materials Chemistry Desk Reference, seconded. CRC Press, Florida, USA, 2005.
- [20] Bergna H.E., Roberts W.O. Colloidal Silica: Fundamentals and Applications, second ed., CRC Press, Florida, USA, 2006.
- [21] Brinker C.J., Scherer G.W. Solgel Science: The Physics and Chemistry of Solgel Processing, Academic Press Inc., San Diego, CA, 1990.
- [22] Hench L.L., West J.K. The SolGel process // Chem. Rev. 90 (1990) 3372.
- [23] Rana K., Sil A., Ray S. Synthesis of ribbon type carbon nanostructure using LiFePO₄ catalyst and their electrochemical performance // Mater. Res. Bull. 44 (2009) 2155-2159.
- [24] Arumugam D., Kalaiganan G.P., Manisankar P. Synthesis and electrochemical characterizations of nanocrystalline LiFePO₄ and Mg-doped LiFePO₄ cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries // J. Solid State Electrochem. 13 (2009) 301-307.
- [25] Dominko R., Goupil J.M., Bele M., Gaberscek M., Remskar M., Hanzel D., et al., Impact of LiFePO₄/C composites porosity on their electrochemical performance // J. Electrochem. Soc. 152 (5) (2005) A858-A863.
- [26] Yang J., Xu J.J. Nonaqueous SolGel synthesis of high performance LiFePO₄ // Electrochem. Solid-State Lett. 7 (2004) A515-A518.
- [27] Lin Y., Gao M.X., Zhu D., Liu Y.F., Pan H.G. Effects of carbon coating and iron phosphides on the electrochemical properties of LiFePO₄/C // J. Power Sources 184 (2008) 444-448.
- [28] Vadivel Murugan A., Muraliganth T., Manthiram A. Rapid microwave-solvothermal synthesis of phospho-olivine nanorods and their coating with a mixed conducting polymer for lithium ion batteries // Electrochem. Commun. 2008. Vol. 10. P. 903-906
- [29] Yang M.-R., Teng T.-H., Wu Sh.-H. LiFePO₄/carbon cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis // J. Power Sources. 2006. Vol. 159. P. 307-311.
- [30] Huang C., Ai D., Wang L., Hel X. Rapid synthesis of LiFePO₄ by co-precipitation // Chem. Lett. 42 (10) (2013) 1191-1193.
- [31] Chang Z.R., Lv H.J., Tang H.W., Li H.J., Yuan X.Z., Wang H. Synthesis and characterization of high density LiFePO₄/C composites as cathode materials for lithium ion batteries // Electrochim. Acta. 54 (2009) 4595-4599.
- [32] Konarova M., Taniguchi I. Preparation of LiFePO₄/C composite powders by ultrasonic spray pyrolysis followed by heat treatment and their electrochemical properties // Mater. Res. Bull. 2008. Vol. 43. P. 3305-3317.
- [33] Xu Zh., Xu L., Lai Q., Ji X. Comparison between different LiFePO₄ synthesis routes // Mater. Chem. Phys. 2007. Vol. 105. P. 80-85.
- [34] Striebel K., Shim J., Sierra A., Yang H., Song X., Kosteci R., McCarthy K. The development of low cost LiFePO₄-based high power lithium-ion batteries // J. Power Sources. 2007. Vol. 146. P. 33-38.
- [35] Jugovic D., Mitric M., Cvjeticanin N., Jancar B., Mentus S., Uskokovic D. Synthesis and characterization of LiFePO₄/C composite obtained by sonochemical method // Solid State Ion. 179 (2008) 415-419.
- [36] Cho T.H., Chung H.T. Synthesis of olivine type LiFePO₄ by emulsion drying method // J. Power Sources. 133 (2004) 272-276.
- [37] Myung S.T., Komaba S., Hirosaki N., Yashiro H., Kumagai N. Emulsion drying synthesis of olivine LiFePO₄/C composite and its electrochemical properties as lithium intercalation material // Electrochim. Acta. 49 (2004) 4213-4222.
- [38] Myung S.T., Chung H.T. Preparation and characterization of LiMn₂O₄ powders by the emulsion drying method // J. Power Sources. 84 (1999) 32-38.
- [39] Myung S.T., Kumagai N., Komaba S., Chung H.T. Preparation and electrochemical characterization of LiCoO₂ by the emulsion drying method // J. Appl. Electrochem. 30 (2000) 1081-1085.
- [40] Gotoh K., Masuda H., Higashitani K. Powder Technology Handbook, seconded. Marcel Dekker Inc., New York, 1997.
- [41] Park K.S., Son J.T., Chung H.T., Kim S.J., Kim C.H., Lee C.H., et al., Synthesis of LiFePO₄ by coprecipitation and microwave heating // Electrochem. Commun. 5 (2003) 839-842.

- [42] Wang L., Huang Y., Jiang R., Jia D. Preparation and characterization of nanosized LiFePO₄ by low-temperature solid-state coordination method and microwave heating // *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 6778-6783.
- [43] Beninati S., Damen L., Mastragostino M. MW assisted synthesis of LiFePO₄ for high power applications // *J. Power Sources.* 180 (2008) 875-879.
- [44] Murugan A.V., Muraliganth T., Manthiram A. Rapid microwave solvothermal synthesis of phosphoolivinenanorods and their coating with a mixed-conducting polymer for lithium ion batteries // *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 903-906.
- [45] Bykov Y.V., Rybakov K.I., Semenov V.E. High temperature microwave processing of materials // *J. Phys. D Appl. Phys.* 34 (2001) R55-R75.
- [46] Li W., Ying J., Wan C., Jiang C., Gao J., Tang C. Preparation and characterization of LiFePO₄ from NH₄FePO₄ · H₂O under different microwave heating conditions // *J. Solid State Electrochem.* 11 (6) (2007) 799-803.
- [47] Zhang Y., Feng H., Wu X., Wang L., Zhang A., Xia T., et al., One-step microwave synthesis and characterization of carbon modified nanocrystalline LiFePO₄ // *Electrochim. Acta.* 54(11) (2009) 3206-3210.
- [48] Zhang W.J. Structure and performance of LiFePO₄ cathode materials: a review // *J. Power Sources* 196 (2011) 2962-2970.
- [49] Song M.S., Kang Y.M., Kim J.H., Kim H.S., Kim D.Y., Kwon H.S., et al., Simple and fast synthesis of LiFePO₄/C composite for lithium rechargeable batteries by ballmilling and microwave heating // *J. Power Sources.* 166 (1) (2007) 260-265.
- [50] Zou H., Zhang G., Shen P.K. Intermittent microwave heating synthesized high-performance spherical LiFePO₄/C for Li-ion batteries // *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 149-152.
- [51] Song M.S., Kang Y.M., Kim Y.I., Park K.S., Kwon H.S. Nature of insulating phase transition and degradation of structure and electrochemical reactivity in an olivine structured material, LiFePO₄ // *Inorg. Chem.* 48 (17) (2009) 8271-8275.
- [52] Guo X.F., Zhan H., Zhou Y.H. Rapid synthesis of LiFePO₄/C composite by microwave method // *Solid State Ion.* 180 (2009) 386-391.
- [53] Wold A., Dwight K. *Solid State Chemistry: Synthesis, Structure, and Properties of Selected Oxides and Sulphides.* Chapman & Hall Inc., New York, 1993.
- [54] Zou H., Zhang G., Shen P.K. 2010. *Mater Res Bull.* 45 149.
- [55] Amol Naik, Jian Zhou, Chao Gao, Lin Wang (2014). Microwave Assisted Solid State Synthesis of LiFePO₄/C Using Two Different Carbon Sources // *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014). P. 6124-6133.
- [56] Wang L., Jia D., Huang Y. Microwave synthesis method of lithium iron phosphate anode material for lithium secondary batteries // *Faming Zhuanli Shenqing.* 2008; CN 101121508 A 20080213.
- [57] Gong Z., Yang Y. 2011. *Energy Environ. Sci.* 4 3223.
- [58] Murugan V.A., Muraliganth T., Manthiram A. 2008. *Electrochem. Commun.* 10 903.
- [59] Dimesso L., Spanheimer C., Jacke S., Jaegermann W. 2011. *Ionics.* 17 429.
- [60] Harrison K.L., Bridges C.A., Paranthaman M.P., Segre C.U., Katsoudas J., Maroni V.A., Idrobo J.C., Goodenough J.B., Manthiram A. 2013. *Chem. Mater.* 25 768.
- [61] BBilecka I., Hintennach A., Djerdj I., Novak P., Niederberger M. Efficient microwave-assisted synthesis of LiFePO₄ mesocrystals with high cycling stability // *Journal of Materials Chemistry.* 2009; 19:5125-5128.
- [62] Lianhong Zhang, Hongyu Liang. Rapid Synthesis of LiFePO₄ Nanoparticles by Microwave-Assisted Hydrothermal Method *Russian Journal.*
- [63] Devaraju K.M., Honma I. 2012 *Adv. Energy Mater.* 2 284.
- [64] Ji H., Yang G., Ni H., Roy S., Pinto J., Jiang X. 2011. *Electrochim. Acta.* 56 3093.
- [65] Yong Zhang*, Hui Feng, Xingbing Wu, Lizhen Wang, Aiqin Zhang, Tongchi Xia, Huichao Dong, Minghao Liu One-step microwave synthesis and characterization of carbon-modified nanocrystalline LiFePO₄ *Electrochimica Acta* 54 (2009) 3206-3210.
- [66] Bao S.J., Liang Y.Y., Li H.L. 2005. *Mater. Lett.* 59 3761.

[67] Zhang Y., Dua P., Wang L., Zhang A., Song Y., Li X., Lv Y. 2011. Synthetic Met. 161 548.

[68] Zhang Q., Jiang W., Zhou Z., Wang S., Guo X., Zhao S., Ma G. 2012. Solid State Ionics. 218 31.

Резюме

A. K. Рахимова, А. К. Галеева

ЛИТИЙ ТЕМІР ФОСФАТЫНЫҢ СИНТЕЗДЕУ ӘДІСТЕРІ: МИКРОТОЛҚЫНДЫ СИНТЕЗ – LiFePO_4 СИНТЕЗІ ҮШІН ПЕРСПЕКТИВТІ ӘДІС

Мақалада қазіргі таңда литий темір фосфатын синтездеу әдістері қарастырылған, микротолқынды синтез әдісі ең тез әрі арзан тәсіл екені көрсетілген.

Түйін сөздер: литий темір фосфаты, микротолқынды синтез, катодтық материал, литий-ионды аккумуляторлар.

Summary

A. K. Rakhimova, A. K. Galeleyva

METHOD OF SYNTHESIS OF LITHIUM IRON PHOSPHATE: MICROWAVE SYNTHESIS IS A PROMISING METHOD FOR SYNTHESIS OF LiFePO_4

The article deals with synthesis of lithium iron phosphate at present, the method of microwave synthesis is the fastest and cheapest approach.

Key words: lithium iron phosphate, microwave synthesis, cathodic material, lithium-ion accumulators.