АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D72000 – «Химическая технология неорганических веществ»

Рахимова Айнура Кайратовна

Микроволновой синтез, изучение структуры и электрохимических характеристик $LiFePO_4$ в качестве высокоэффективного катодного материала для литий ионных батарей

Диссертационная работа посвящена получению катодного материала $LiFePO_4$ микроволновым методом. Оптимизированы условия получения $LiFePO_4$ микроволновым методом и изучено влияние твердых и жидких абсорберов на процесс синтеза катодного материала. Все исследования проведены впервые, результаты оформлены в виде одной статьи в журнале с ненулевым импакт-фактором по данным информационной базы компаний Web of Science и имеющим ненулевой импакт-фактор по данным Journal Citation Reports компании Clarivate Analytics и трех статей в журналах, рекомендованных ККСОН, и тезисов докладов международных конференций.

Актуальность темы исследования. В последнее годы научные исследования сосредоточены на поисках новых эффективных накопителей энергии, одними из которых являются литиевые источники энергии. В перезаряжаемых литий-ионных батареях одним из ключевых компонентов является катодный материал, который в основном и определяет электрохимические показатели батареи. Перспективным катодным материалом 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.

На сегодняшний день $LiFePO_4$ является коммерчески выпускаемым продуктом, и существуют различные методы синтеза, однако эти методы сложны в аппаратурном оформлении, зачастую длительны в выполнении и непросто регулировать морфологию полученных при этом образцов. Одним из перспективных методов является микроволновой синтез. Он быстрый, с его помощью можно получить наноразмерные порошки $LiFePO_4$ покрытые углеродом за счет использования микроволновых абсорберов. Основной уклон сделан на рассмотрение микроволнового метода синтеза и комбинированных методов, связанных с микроволновым воздействием. Определено влияние воды на микроволновой синтез $LiFePO_4$ и выявлено его использование как альтернатива углеродному абсорберу.

Традиционный метод синтеза $LiFePO_4$ / C через твердофазный путь состоит из двух ступеней нагрева, каждый из которых может занять от 5 до 24 часов. Первый из их является стадией синтеза и проводится при температуре близкой к 350° C, в результате чего реагенты образуют $LiFePO_4$ / C. Затем выполняется второй этап (спекание) при температуре около 800° C, и здесь

$LiFePO_4$ / C образует упорядоченную кристаллическую структуру, с агломерирующими частицами и увеличивается в размерах. В течение этого времени реактор должен работать в инертной (или восстановительной) атмосфере, например, в атмосфере аргона или аргона / водорода. Из соображений стоимости, также важно сделать эту процедуру дешевле, а также быстрее, чтобы быть практичным для его промышленного применения. Однако синтез $LiFePO_4$ нелегко выполнить из-за степень окисления железа, поэтому она обычно нагревание печи контролируется потоком восстановительного или инертного газа в течении нескольких часов, что не только дорогая процедура (в условия вовлеченной энергии и из-за необходимости использования инертной атмосферы), но также сложно применять в промышленном масштабе. Один из возможных способов преодолеть эту проблему заключается в микроволновой обработке, которая применяется при подготовке многих материалов и используется для успешного синтеза соединений $LiFePO_4$ твердофазных реакций, поскольку вещества нагреваются равномерно на молекулярном уровне, что приводит к крутому температурному градиенту в отличие от обычного нагрева, где образцы нагреваются с внешней поверхности.

Идея использования микроволнового синтеза здесь заключается в том, чтобы заставить атомы железа действовать как микроволновый поглотитель, чтобы они могли быстро нагревать прекурсор и активированный уголь и образовывать восстановительную атмосферу. Таким образом, $LiFePO_4$ может быть получен с помощью микроволнового нагрева всего за несколько минут, тем самым избежать окисления железа. В дополнение к улучшению синтеза $LiFePO_4$, еще необходимо оптимизировать концентрацию углерода, образующегося в композите для улучшения электронной и ионной проводимости, и, следовательно, максимизировать удельную емкость и производительность.

Есть различные методы синтеза литий железа фосфата, тем не менее, необходимость повторных этапов прокаливания и последующие корректировки синтеза для улучшения однородности конечных продуктов влечет за собой длительное время обработки и значительное потребление энергии. Эту проблему можно решить, используя микроволновой метод для синтеза $LiFePO_4$.

Микроволновой синтез - это процесс самонагрева; прямое поглощение электромагнитной энергии материалов обеспечивают быстрый и равномерный нагрев.

В этом контексте целью данной работы является предложение альтернативного пути синтеза для $LiFePO_4$ с уменьшенной обработкой времени и затрат.

Микроволовой синтез способен обеспечить быстрый и равномерный нагрев компонентов за счет процесса саморазогрева, основанного на прямом поглощении микроволового излучения. Микроволновой синтез позволяет синтезировать $LiFePO_4$ за более короткое время с меньшим потреблением энергии относительно температурных методов синтеза. Лимитирующим фактором в данном синтезе является выбор прекурсоров, способных поглощать СВЧ излучение

Недавние исследования показали, что использование метода микроволнового воздействия как метода синтеза $LiFePO_4$ при использовании следующих прекурсоров Li_3PO_4, $Fe_3(PO4)_2 \cdot 8H_2O$ и углерода, может являться перспективным малозатратным промышленным способом его получения. Синтезируемый материал имеет высокое значение рабочей емкости (95 % от теоретической) с отличной циклируемостью.

Реакция получения $LiFePO_4$ микроволновым методом из фосфатных прекурсоров протекает очень легко, и с малым количеством побочных продуктов, в частности, выделяется только вода.

$Li_3PO_4 + Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O + C \rightarrow LiFePO_4/C + 8H_2O$

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 комерциализованным 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 минут в отличие от твердотельных методов, где время термической обработки варьируется от 5 до 24 часов. Однако требуется оптимизация и усовершенствование существующих микроволновых методов синтеза для введения их в крупномасштабное производство.

Целью диссертационной работы является оптимизация условий получения $LiFePO_4$ микроволновым методом в качестве высокоэффективного катодного материала для ЛИА.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1 Отработка метода синтеза прекурсоров для получения $LiFePO_4$ микроволновым методом;

2 Выбор микроволнового абсорбера для обеспечения эффективного синтеза $LiFePO_4$;

3 Изучение фактора дисперсности на синтез $LiFePO_4$ микроволновым методом;

4. Электрохимические испытания полученного $LiFePO_4$.

Объекты исследования: Катодный материал $LiFePO_4$.

Предмет научного исследования: Микроволновой синтез из фосфатных прекурсоров.

Методы исследования. Препаративый синтез, гравиметрия, потенциометрия, pH-метрия, гальваностатический и потенциостатический

метод анализа, циклическая вольтамперметрия (CV), метод прерывистого потенциостатического титрования (PITT), метод гальваностаттического прерывистого титрования (GITT), рентгенофазовый анализ (РФА), электронная микроскопия.

Источниковедческую базу и материалы исследования составляют 159 источников литературы по методам получения $LiFePO_4$, а также по другим областям естествознания, касающихся темы данного исследования.

Научная новизна:

- оптимизированы условия получения $LiFePO_4$ микроволновым методом из фосфатных прекурсоров, а именно время синтеза и мощность;
- установлены влияние температуры и pH среды на формирования осадков $Fe_3(PO_4)_2*8H_2O$;
- разработана методика определения температуры синтеза во время СВЧ синтеза;
- определены электрохимические и структурные характеристики полученного $LiFePO_4$ и возможность использования в качестве высокоэффективного катодного материала для ЛИА.
- синтезирован наноразмерный катодный материал $LiFePO_4$ с разветвленной структурой. Благодаря полученной морфологии материал обладает длительной стабильной циклируемостью и высокими мощностными характеристиками.

Теоретическая значимость исследования. Предложен новый подход к оптимизации микроволнового метода синтеза литий железа фосфата. Разработана лабораторная установка для синтеза. Изучено влияние различных абсорберов на микроволновой синтез $LiFePO_4$.

Практическая ценность. Ценность результатов, полученных в ходе выполнения диссертационной работы в области литий-ионных батарей, а именно для синтеза катодного материала. Синтезирован катодный материал $LiFePO_4$ с разветвленной морфологией. Полученный литий железа фосфат обладают высокими емкостными характеристиками, что, несомненно, делает их конкурентоспособной продукцией, необходимой для использования в портативной технике. Высокие мощностные показатели (материал способен работать при токах до 20С) позволяют применять полученные батарей в электромобилях и системах накопления энергии получаемой от возобновляемых источников энергии.

Основные положения, выносимые на защиту:

1 Получены прекурсоры требуемой дисперсности за счет изменения pH и температуры раствора;

2 Использование жидких абсорберов и растворов солей лития в них для повышения эффективности синтеза $LiFePO_4$ микроволновым методом.

3 Установление определение влияние на микроволновой синтез дисперности исходных реагентов и тщательности их гомогенизации.

4 Получение $LiFePO_4$ в результате микроволнового синтеза с характеристиками соответствующим показателям близким теоритической емкости.

Основные итоги диссертационного исследования отражены в 8 научных работах, в том числе:

- в одной статье, опубликованной в периодическом издании, индексируемой базой данных Web of Science и имеющим ненулевой импакт-фактор по данным Journal Citation Reports компании Clarivate Analytics;
- в трех статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан;
- в трех тезисах докладов на республиканских и зарубежных международных научно-практических конференциях и симпозиумах.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, трех разделов, заключения, а также списка использованных источников из 158 наименований. Работа изложена на 104 страницах, содержит 72 рисунка и 21 таблиц.

По результатам диссертационного исследования сделаны следующие выводы:

1. Созданы две установки для синтеза прекурсоров $Fe_3(PO_4)_2*8H_2O$ и основного продукта литий железо фосфата, в том числе реактор синтеза с инертной атмосферой.
2. Разработана методика синтеза прекурсоров. Опрелено влияние pH и температуры раствора на синтез $Fe_3(PO_4)_2*8H_2O$. Оптимальным pH является 8 температура раствора 70^0C. Получены образцы с требуемой дисперсностью для синтеза. Проведена идентификация прекурсоров, получаемых по данной методике синтеза. Доказано соответствие составов и структур теоретическим данным.
3. Разработана методика микроволнового синтеза $LiFePO_4$ в бытовой микроволновой печи, которая показала возможность использования фосфата железа (II) и фосфата лития как эффективных прекурсоров для синтеза катодного материала.
4. Исследовано влияние твердых и жидких абсорберов на процесс синтеза $LiFePO_4$ и определен наиболее оптимальный абсорбер вода.
5. Полученный катодный материал показал удельную разрядную емкость на уровне 160 мАч/г, что составляет 90% от теоретической величины.
6. Предложен метод определения степени окисленности железа в катодном материале $LiFePO_4$, основанный на потенциометрическом титровании растворенного образца. Метод является более простым в исполнении и более быстрым.
7. Методами цикловольтамперометрии, потенциостатическим и гальваностатическими методами изучена кинетика разрядно-зарядных процессов катода из синтезированного $LiFePO_4$.
8. Разработана принципиальная схема получения $LiFePO_4$ микроволновым методом из фосфатных прекурсоров.

Предложен механизм прохождения реакции под действием микроволнового излучения. Определена температура синтеза непосредственно во время СВЧ синтеза.

Оценка полноты решений поставленных задач. Все задачи, поставленные для решения цели данной диссертационной работы, решены в полном объеме.

Таким образом, цели диссертационного исследования достигнуты - оптимизированы условия получения $LiFePO_4$ микроволновым методом из фосфатных прекурсоров и исследовано влияние твердых и жидких абсорберов на процесс синтеза.

Оценка технико-экономической эффективности предложенных в диссертационной работе решений. Решения, предложенные в рамках данной диссертационной работы, могут лечь в основу получения коммерческого $LiFePO_4$ в качестве высокоэффективного катодного материала для ЛИА.