Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби

УДК 541.138/.138.3; 661.13

На правах рукописи

РАХИМОВА АЙНУРА КАЙРАТОВНА

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

6D072000 – Химическая технология неорганических веществ

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные руководители:
Кандидат химических наук, Галеева А.К., КазНУ им. аль-Фараби

Доктор химических наук, профессор Дженизиан. Т.,Высшая Национальная горная школа Сент-Этьена,
Университет Экс-Марсель, Марсель, Франция

Республика Казахстан

Алматы, 2020

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ЛИА- литий-ионные аккумуляторы
NCA – никель-кобальт-алюминат лития
NMC – никель-металл-кобальтат лития
LMO – литий-марганцевая шпинель
LFP – литий-железо фосфат
LMP – литий-марганец фосфат
LTO – титанат лития
PVdF – поливинилиден фторид
NMP- н-метилперролидон
SEM- (СЭМ) сканирующая электронная микроскопия
$LiPF_6$- гексафторфосфат лития

СОДЕРЖАНИЕ

	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	
	ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	3
	ВВЕДЕНИЕ	4
1	**ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ**	10
1.1	**Общие сведения о литий-ионных аккумуляторах**	10
1.1.1	Структура литий-ионного аккумулятора	12
1.1.2	Принцип работы литий-ионного аккумулятора	12
1.2	Катодные материалы	13
1.3	Методы синтеза $LiFePO_4$	14
1.3.1	Метод твердофазного спекания	14
1.3.2	МЕТОД КАРБОТЕРМАЛЬНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ	14
1.3.3	Метод механотермической активации	15
1.3.4	Гидротермальный метод синтеза	16
1.3.5	Золь-гель синтез $LiFePO_4$	17
1.3.6	Метод соосождения	18
1.3.7	Спрей-пиролиз	19
1.3.8	Микроэмульсионная сушка	19
1.4.	Микроволновой синтез	20
1.4.1	Микроволновой синтез в сочетании с твердофазным методом	22
1.4.2	Сочетание микроволнового синтеза с гидротермальным методом	24
1.4.3	Сочетания микроволнового синтеза с золь-гель методом	25
1.5	Сравнительный анализ методов синтеза $LiFePO_4$	26
1.6	Способы улучшения электрохимических характеристик литий железа фосфата	27
1.7	Изготовление литий-ионных батарей	35
1.8	Экономические возможности производства литий-ионного аккумулятора в Казахстане	36
2	**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**	38
2.1	Материалы и реактивы	38
2.2	Приборы и оборудование	38
2.3	Приготовления растворов	41
2.3.1	Методика приготовления Li_3PO_4	41
2.3.2	Методика приготовления $Fe_3(PO_4)_2*8H_2O$	42
2.3.4	Методика приготовления $LiClO_4$	43
2.4	Используемое оборудование	43
2.5	Методы контроля и испытание	47
2.6	Методики синтеза и анализа	46
2.8	Определение степени окисленности $LiFePO_4$	49
2.9	Электрохимические методы. Гальваностатическое циклирование	51
2.9.1	Обработка гальваностатических измерений	51
3	**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**	52

3	СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ И ПОДГОТОВКИ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА АКТИВНОЙ МАССЫ	52
3.1	Анализ размеров и структура частиц $Fe_3(PO_4)_2*8H_2O$	52
3.2	Исследование размеров и структуры частиц синтезируемого Li_3PO_4	62
4	Синтез катодного материала с использованием микроволнового синтезатора	64
5	Синтез $LiFePO_4$ на лабораторной установке	74
6	Определения железа в синтезированном материале методом химического окисления	84
7	Электрохимические испытания синтезированного катодного материала $LiFePO_4$	86
8	Технологическая схема синтеза $LiFePO_4$	90
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	92
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	93

\

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. 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 в рамках диссертационной работы проведены впервые, результаты оформлены в виде статей, в том числе в рецензируемом журнале, 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. 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. Кроме того, материал имеет низкую ионную и электронную проводимость. Многие исследования направлены на решение этой проблемы и упрощение процесса синтеза.

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 степени окисления железа, поэтому обычное 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.

Микроволновой метод легкий в аппаратурном оформлении и целевой продукт можно получить в одну стадию через несколько минут и также покрытый углеродом, что улучшает электрохимические свойства полученных образцов.

Практическая значимость и новизна исследования.

Получен модифицированный катодный материал $LiFePO_4$, обладающий высокими мощностными и емкостными показателями, благодаря его высокоразветвлённой структуре. Впервые предложен способ микроволнового синтеза с добавлением новых абсорберов и использование растворов при СВЧ синтезе.

Цель исследования. Оптимизация условий получения $LiFePO_4$ микроволновым методом в качестве высокоэффективного катодного материала для ЛИА.

Задачи исследования:

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 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.

Аппаратурное обеспечение. Планетарная мельница - FritschPulverisette 6, иономер «И-160 МИ», анализатор размеров частиц «Photocor Compact», установка для циклирования батарей «Arbin», сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения (HR SEM) «*Magellan* 400» с системой анализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDXA), дифрактометр ДРОН-3М, потенциостат-гальваностат «Autolab PG STAT30», аналитические весы «MettlerToledo AB-204/S».

Научная новизна:

- оптимизирован**ы** условия получения $LiFePO_4$ микроволновым методом из фосфатных прекурсоров;

- установлены влияние температуры и pH среды на формирования осадков $Fe_3(PO_4)_2*8H_2O$;

- определен оптимальный микроволновой абсорбер- вода

- 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.

Обоснованность и достоверность полученных данных

Все результаты являются достоверными и обоснованным, т.к. все измерения были проведены на поверенных приборах по стандартным методикам с использованием методов оптической и электронной микроскопии, гравиметрии и потенциодинамической вольтамперометрии с воспроизведением и статистической обработкой результатов. Все выводы сопоставлены с результатами эксперимента.

Для отдельных приборов таких как иономер и литий-селективный электрод, проводились дополнительные поверки и калибровки по стандартным ГОСТовским методикам, ссылки на которые даны в списке литературы.

Часть исследования была проведена в университете Экс-Марсель, Франция

Обоснованность и достоверность результатов обеспечивается базированием на стандартизированных и корректно используемых методах СЭМ потенциодинамической вольтамперометрии, а также метрологической обработкой результатов экспериментальных исследований.

Обработка всех результатов проводилась с помощью специальных лицензионных компьютерных программ.

Связь темы с планом научно-исследовательских работ и различными Государственными программами.

Работа выполнялась в рамках государственного грантового финансирования:

1) 4186/ГФ4 «Разработка способа получения нового катодного материала на основе допированного $LiFePO_4$, для литий-ионного аккумулятора из сырья Казахстана» 2015-2017г.г.;

2) 0139/ПЦФ «Разработка технологий синтеза активной массы и изготовление катода литий-ионного аккумулятора» 2015-2017г.г.

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 дисперсности исходных реагентов и тщательности их гомогенизации.

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

Теоретическая значимость. 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 значимость. Синтезирован катодный материал $LiFePO_4$ микроволновым методом с разветвленной морфологией. Полученный $LiFePO_4$ обладают высокими емкостными характеристиками, что, несомненно, делает их конкурентоспособной продукцией, необходимой для использования в портативной технике

Апробация работы. Результаты исследований в рамках диссертационной работы докладывались и обсуждались на отечественных и зарубежных международных научно-практических конференциях:

- XL Международная научно-практическая конференция, Научная дискуссия: вопросы математики, физики, химии, биологии: Москва, Россия,4 мая 2016 г;

- The 4th International Conference on Nanomaterials And Advanced Energy Storage Sistems", уровень Международный, КАЗАХСТАН, Алматы, 11.08.2016-13.08.2016 г;

- The 7thInternational Conference on Nanomaterials And Advanced Energy Storage Sistems", уровень Международный, КАЗАХСТАН, Алматы, 7.08.2019-9.08.2019 г;

Публикации. Результаты выполненной работы отражены в 8 научных работах, в том числе:

- в 1 статье, опубликованной в международных научных изданиях, имеющих по данным информационной базы компании Томсон Рейтерс (ISI Web of Science , Thomson Reuters) ненулевой импакт-фактор,

- в 3 статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан;

- в 3 материалах и тезисах международных, республиканских научных симпозиумов и конференций.

Личный вклад автора. Результаты, изложенные в диссертации Рахимовой А. К, получены лично автором при непосредственном ее участии в экспериментально-исследовательской работе и обсуждениях.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 104 страницах, состоит из введения, 3 основных разделов, заключения, списка использованных источников из 159 наименований и включает в себя 8 таблиц, 67 рисунок.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Общие сведения о литий-ионных аккумуляторах

Электрический аккумулятор — химический источник тока, источник ЭДС многоразового действия, основная специфика которого заключается в обратимости внутренних химических процессов, что обеспечивает его многократное циклическое использование (через заряд-разряд) для накопления энергии и автономного электропитания различных электротехнических устройств и оборудования, а также для обеспечения резервных источников энергии в медицине, производстве, транспорте и в других сферах (Таблица-1). Принцип действия аккумулятора основан на обратимости химической реакции. Работоспособность аккумулятора может быть восстановлена путём заряда, то есть пропусканием электрического тока в направлении, обратном направлению тока при разряде. Несколько аккумуляторов, объединённых в одну электрическую цепь, составляют аккумуляторную батарею[1].

Таблица 1- Основные виды аккумуляторов

Тип	Реакция	ЭДС,В	Область применения
Свинцово-кислотные	$PbO_2+Pb+2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4+2H_2O$	2,1	Троллейбусы, трамваи, воздушная суда, автомобили
Никель-кадмиевые	$1/2Cd+NiOH+H_2O \rightarrow 1/2Cd(OH)_2+Ni(OH)_2$	1,2	Замена стандартного двигателя, строительные электроинструменты
Никель-металл гидридные (NiMH)	$NiOOH+MH \rightarrow Ni(OH)_2+M$	1,2	Замена стандартного двигателя, электромобили
Литий-ионные	$LiCoO_2+6C \rightarrow LiC_6+CoO_2$	3,7	Мобильные устройства, электромобили
Литий-полимерные	$LiCoO_2+6C \rightarrow LiC6+CoO_2$	3,7	Мобильные устройства, электромобили

Первые литиевые аккумуляторы начали исследоваться в 1912 году. Наконец в 1970 году появились первые батарейки с литиевым анодом, которые сразу получили широкое распространение. Это позволило начать промышленный выпуск элементов больших напряжений и удельных емкостей. Однако если разработка первичных элементов с литиевым анодом закончилась достаточно быстрым успехом, и такие источники питания прочно заняли свое место как неотъемлемая часть портативной аппаратуры, то создание литиевых

аккумуляторов натолкнулось на большие трудности, преодоление которых отняло более 20 лет. Множество исследований литиевых аккумуляторов показало, что их проблема состоит в литиевых электродах, а точнее, в активности лития. Процессы, происходившие при использовании батареи, в конечном итоге, приводили к бурной реакции, которую назвали "вентиляция с выбросом пламени". В 1991 г. в Японии было отозвано большое количество литиевых аккумуляторных батарей, которые впервые были использованы в качестве источника питания для сотовых телефонов. Во время разговора, когда потребляемый ток находился на максимуме, из полости аккумуляторной батареи происходил выброс пламени, обжигавший лицо обескураженному пользователю мобильного телефона[2].

Нестабильность, свойственная металлическому литию, особенно в процессе заряда, стимулировала переход исследований в область создания аккумулятора без применения металлического лития, но с использованием его ионов. Хотя литий-ионные аккумуляторы обеспечивают незначительно меньшую энергетическую плотность, чем литиевые, тем не менее, Li-ion аккумуляторы безопасны при обеспечении правильных режимов заряда и разряда. Революцию в развитии перезаряжаемых литиевых аккумуляторов произвело сообщение о том, что в широко известных компаниях Японии Sanyo, Panasonic и Sony разработаны аккумуляторы с отрицательным электродом из углеродных материалов. В частности, графит оказался достаточно удобной матрицей для интеркаляции лития. Для того чтобы напряжение аккумулятора было достаточно большим, японские исследователи использовали в качестве активного материала положительного электрода кобальтат лития – $LiCoO_2$. Литированный оксид кобальта имеет собственный потенциал около 4В относительно литиевого электрода, поэтому рабочее напряжение Li-ion аккумулятора имеет характерное значение более 3В[3].

При разряде Li-ion аккумулятора происходят деинтеркаляция лития из углеродного материала (на отрицательном электроде) и интеркаляция лития в катодный материал (на положительном электроде). При заряде аккумулятора процессы идут в обратном направлении. Следовательно, во всей системе отсутствует металлический литий, а процессы разряда и заряда сводятся к переносу ионов лития с одного электрода на другой. Поэтому такие аккумуляторы, в которых используется не металлический литий, а ионы лития, получили название "литий-ионных", или аккумуляторов типа «кресла-качалки».

Современные Li-ion аккумуляторы имеют высокие удельные характеристики: 100-180 Втч/кг и 250-400 Втч/л. Рабочее напряжение - 3,5-3,7 В. Саморазряд Li-ion аккумуляторов составляет 4-6 % за первый месяц, затем - существенно меньше: за 12 месяцев аккумуляторы теряют 10-20% запасенной емкости. В таблице 1 представлены характеристики литий-ионного, никель-металлгидридного, никель-кадмиевого аккумуляторов [4].

Таблица 2 – Характеристики и стоимость аккумуляторов

Аккумуляторы	Рабочее напряжение	Удельная энергоёмкость	Саморазряд за месяц	Цикл заряда	Стоимость €/Вт
Ni-Cd	1,0-1,35В	40Вт•ч/кг	10%	1000-2000	0.20
Ni-MH	1,1В	71 Вт•ч/кг	15%	1000-2000	0.60
Li-ion	3,5-3,7В	105-170Вт•ч/кг	4-6%	7000	0.3-0.4

Как видно из данной таблицы, производство Li-ion аккумуляторов обходится даже дешевле, чем никель-металлгидридных аккумуляторных батарей. Развитие данной отрасли, по всей видимости, тормозит необходимость большой технологичности производства литий-ионных аккумуляторов [5].

1.1.1 Структура литий-ионного аккумулятора

Литий-ионный аккумулятор состоит из электродов (катодного материала на алюминиевой фольге и анодного материала на медной фольге), разделенных пропитанными электролитом пористыми сепараторами. Пакет электродов помещен в герметичный корпус, катоды и аноды подсоединены к клеммам-токосъемникам. Корпус имеет предохранительный клапан, сбрасывающий внутреннее давление при аварийных ситуациях и нарушении условий эксплуатации. Литий-ионные аккумуляторы различаются по типу используемого катодного материала. Переносчиком тока в литий-ионном аккумуляторе является положительно заряженный ион лития, который имеет способность внедряться (интеркалироваться) в кристаллическую решетку других материалов (например, в графит, окислы и соли металлов) с образованием химической связи, например: в графит с образованием LiC_6, окислы ($LiMO_2$) и соли (LiMRON) металлов.

Различная конфигурация ЛИА:

- цилиндрическая;
- круглая;
- призматическая;
- плоская.

1.1.2 Принцип работы ЛИА

Литий-ионные аккумуляторы устроены сравнительно просто: между катодом и анодом располагается сепаратор, пропитанный электролитом; вся конструкция заключена в герметический корпус предохраняющие входящие в его состав материалы от воздействия агрессивных компонентов внешней среды. В процессе разряда под действием градиента химического потенциала ионы лития диффундируют через электролит анода к катоду. При этом катод за счет

накопления избытка катионов заряжается положительно, а отстающие на аноде избыток электронов придает ему отрицательный заряд.

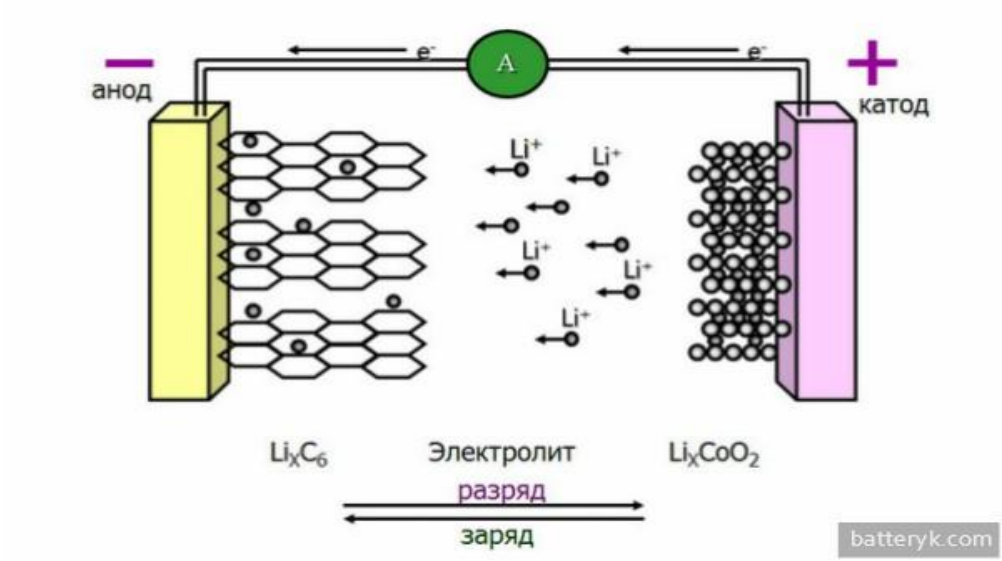


Рисунок 1- Принцип работы литий –ионных аккумуляторов

В процессе зарядки аккумулятора катионы лития, которые обладают наивысшим отрицательным потенциалом по сравнению с любыми другими металлами (-3,045 В относительно стандартного водородного электрода) и наименьшим размером иона, перемещаются и эффективно обратимо интеркалируют в материал анода. Благодаря структуре материала катода в процессе разрядки аккумулятора ионы лития способны обратимо эффективно интеркалировать в кристаллическую решетку[6].

1.2 Катодные материалы

В перезаряжаемых литий-ионных батареях одним из ключевых компонентов является катодный материал, который в основном и определяет электрохимические показатели батареи [7].

Катодные материалы делятся на следующие виды:

- со слоистой структурой
-со шпинельной структурой
- с каркасной структурой

$LiCoO_2$- слоистая структура 2 D каналы для диффузии лития

$LiMn_2O_4$- шпинельная структура 3 D каналы

$LiFePO_4$- каркасная структура, 1 D каналы

Таблица 3- Характеристики катодных материалов

Катодный материал	Среднее напряжение, В	Удельная емкость, мАч/с	Удельная энергия, Дж
$LiCoO_2$	3,7	140	0,518
$LiMn_2O_4$	4,8	100	0,408
$LiFePO_4$	3.3	150	0.495

Возможность использования $LiFePO_4$ была открыта Гуденафом и его соавторами. 2019 году Д.Гуденафу была присуждена Нобелевская премия в области химии за развитие литий- ионных батарей. Однако изначально возможность этого материала коммерциализации не рассматривалось, так как он обладает маленькой электрической проводимостью и его циклируемость была низкой. В тоже время он имеет ряд преимуществ[8]:

- 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.

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 другие [9].

1.3 Методы синтеза $LiFePO_4$

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

Твердофазная химия, куда включены твердофазные реакции, механохимическая активация, карботермическое восстановление, микроволновый метод синтеза [10,11] и жидкофазная, куда включены гидротермальный метод, золь-гель метод, метод осаждения, метод высушивания эмульсии, спрей-пиролиз [12, 13-15].

Каждый из перечисленных способов обладает своими преимуществами и недостатками.

1.3.1 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 [16-17]. Исходную смесь прокаливают при температурах 300-400°С для удаления газообразных веществ, после чего кальцинируют при температурах от 400 до 800°С в течении 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 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ [18]. Еще один недостаток данного метода синтеза – неконтролируемый рост частиц и их агломератов из-за высокой температуры обжига и, соответственно, высокие энергозатраты [18].

1.3.2 Метод карботермального восстановления.

При добавлении стехиометрического количества углерода или углерод содержащих соединений к смеси прекурсоров можно использовать не только соединения железа (II), но и недорогие Fe_2O_3 или $FePO_4$ [19]. Таким образом, в результате термической обработки при температурах 500-800°С создаются условия восстановительной среды, и трехвалентное железо может быть восстановлено до двухвалентного и, соответственно, получен $LiFePO_4$/C. Особое внимание здесь уделяется пропорции источника углерода по отношению к восстанавливаемому агенту, так как значительное увеличение содержания восстановителя может привести к присутствию дополнительной фазы Fe_2P [20].

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

И этот метод имеет свои недостатки такие как, аппаратурное оформление и длительность синтеза.

1.3.3 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. Было 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 [21,22].

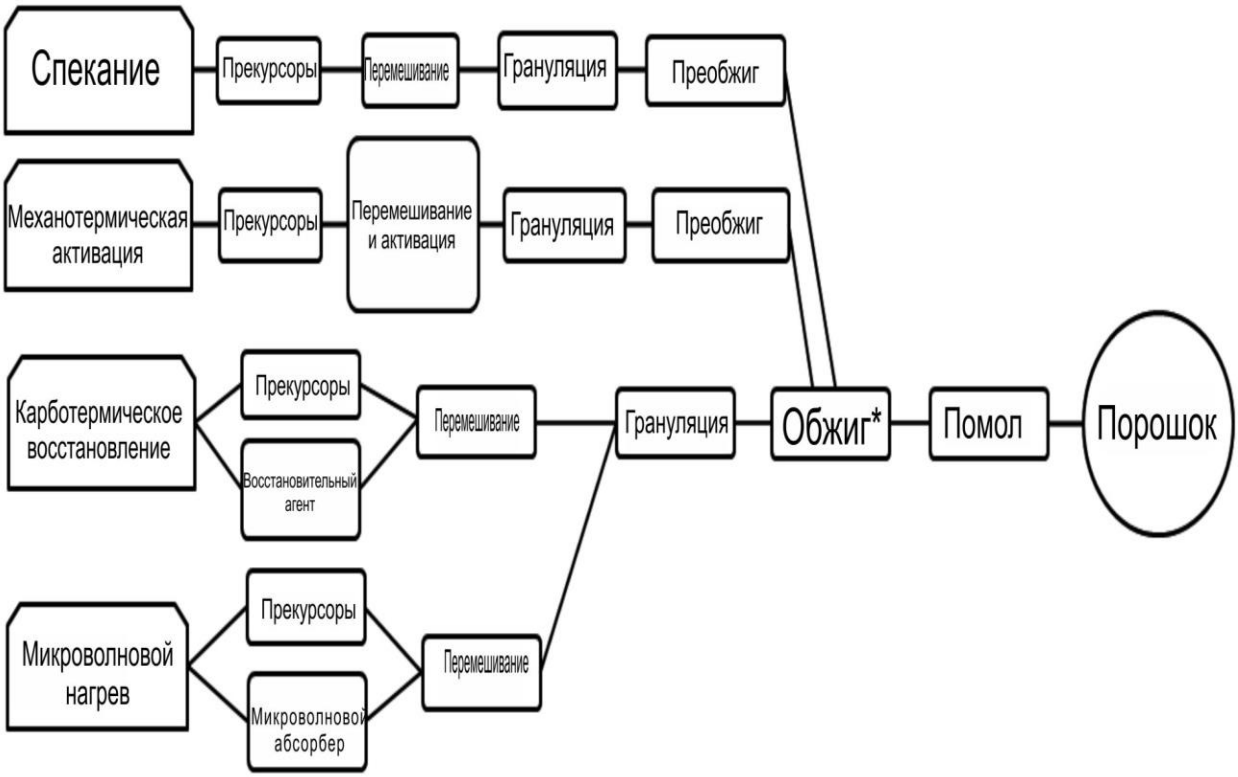


Рисунок 2 – Типовая схема путей синтеза порошка $LiFePO_4$ твердофазными методами

На рисунке 2 показана типичная схема синтеза $LiFePO_4$ твердофазными методами.

В конечном итоге все методы заканчиваются заключительным обжигом и помолом готового порошка. Как видно из рисунка все методы кроме микроволнового нагрева включают ряд операции при получении целевого продукта.

1.3.4 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 [23, 24]. Хотя гидротермальный синтез и имеет свои преимущества, и РФА-анализ синтезированных образцов показывает хорошую

кристаллическую структуру ситезированного 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 геле-образующих 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. Гидротермальный синтез начинается с перемешивания прекурсоров с точным стехиометрическим соотношением в водном растворе. После гомогенного перемешивания прекурсоров раствор обрабатывают в автоклаве при температуре выше 100 ° C, как правило, от 120 до 220 ° C в течение 5–10 часов. LiFePO4 порошки могут затем получить высушиванием суспензий [25-30]. Однако в этом случае, нужно провести дополнительную стадию термообработки при повышенной температуре 400–750 °C в течение 0,5–12 ч. в атмосфере N2 или аргона [31]. 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 [32]. Температура воды одна из наиболее важных параметров для гидротермального синтеза процесс, 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 $LiFePO_4$

1.3.5 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 [33-37]. 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 [34].

В золь-гелевом синтезе поверхности продуктов контролируются с самого начала реакций.

Различные прекурсоры и растворители используются в золь-гель синтезе для получения порошков LiFePO4. Тип растворителя чрезвычайно важен для контроля состава порошка. Вода является наиболее используемым растворителем [38,39].

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[40].

Но наряду с преимуществами есть, и недостатки синтеза скорость при прокаливании вызывает более грубую и относительно менее пористую структуру, что влияет на электрохимические свойства полученных порошков.

1.3.6 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 кристалличностью 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 $Fe_3(PO_4)_2$. Раствор так же должен содержать добавки, легко смешиваемые с водой и повышающие температуру кипения раствора как этиленгликоль, диэтиленгликоль, N-метилформамид, диметилформамид [41]. 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.

Нано пластины $LiFePO_4$ средней толщины менее 50 нм синтезируются путем простого соосаждения в растворе этиленгликоля при 180 ° C [42]. 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 [43].

Так, соосаждение LiFePO4 из водного раствора при контроле pH и непрерывном встряхивании является относительно простым и недорогим

способом получения литий-фосфатного материала с высокими удельными характеристиками. Ёмкость такого материала составляет около 150 мА·ч/г в течение более 30-ти циклов.

Недостаткам данного метода является энергозатратность и длительность синтеза.

1.3.7 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 [44,45] или перистальтически [46] в высокотемпературной камере при температуре 450-650°C с помощью продувного 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 получаются сферические частицы порошка $LiFePO_4$ с плохой кристалличностью, поэтому их также обжигают при температурах 500-700°C.

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

Как видно из методики метода ряд операций получения целевого продукта продолжительные и требует энергозатраты.

1.3.8 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 [47-50]. 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 эмульгатор и температура процесса [51-52]. Микроэмульсионный процесс сушки порошков $LiFePO_4$ начинается с приготовления водных растворов предшественников в стехиометрических соотношениях. Водная фаза интенсивно смешивается с масляной фазой, состоящей из углеводородов такой как керосин. Полученные микроэмульсии сушат от 300 до 400 ° C, во время которого может произойти значительная потеря веса наблюдаться за счет испарения воды и пиролиза органических
углеводородов. Сообщается, что небольшое количество кристаллического оливина $LiFePO_4$ начинает формироваться во время сушки. Однако в большинстве случаев сушат микроэмульсии необходимо прокаливать при 650–850 ° C в потоке аргона на 12 часов. Оптимальная температура прокаливания

может быть около 750 ° С. Более высокая температура прокаливания может привести к увеличению размера частиц. Процесс сушки микроэмульсии имеет значение для синтеза LiFePO4, потому что образование чистого тонкого порошка облегчаются 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.

1.4 Микроволновой синтез

К числу наиболее быстрых способов получения литированного фосфата железа отнесится микроволновый 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 приемлемой электропроводностью.

Основные преимущества микроволнового синтеза является хорошую 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 [53-61]. Установлено, что полученные порошки $LiFePO_4$ микроволновым методом имеют меньший размер частиц, более однородное распределение и более гладкую морфологию поверхности.

Проблематикой микроволнового синтеза является то, что температура во время синтеза не определяется и нельзя определить точное значение мощности волны при синтезе.

В микроволновых процессах для увеличения эффективности нагрева часто используют микроволновой абсорбент. Таблица 4 показывает типичные прекурсоры и свойства частиц, получаемых по методу микроволнового нагрева. По ней видно, что углерод – это самый широко используемый абсорбент, поскольку он недорого стоит, быстро производит тепло, создает восстановительную атмосферу, и тем самым препятствует образованию включений Fe(III). Таким образом, при использовании углерода производство порошка $LiFePO_4$ можно вести на воздухе, что существенно снижает стоимость.

Ко всему прочему углерод помогает уменьшить размеры получаемых частиц и улучшить электрохимические показатели. Но, хотя он и является самым используемым микроволновым абсорбером, также используют железо, глюкозу, дрожжевые клетки.

Время микроволнового нагрева крайне важно для контроля размеров получаемых частиц и, как следствие, электрохимических показателей. Обычно

более долгое время нагрева ведет к частицам большего размера, меньшему коэффициенту диффузии Li, потерям емкости разряда. Однако при более долгом времени прогрева начинает образовываться фаза Fe_2P, количество которой прямо пропорционально времени нагрева. Превращение идет до стадии перехода $LiFePO_4$ в $Li_4P_2O_7$. Как бы то ни было, слишком короткое время нагрева порождает не кристаллизованные структуры, а аморфные, что уменьшает разрядную емкость продукта. По различным данным оптимальное время нагрева составляет от 4 до 6 минут при 750Вт.

Как и в других твердофазных методах, частицы, полученные в результате микроволнового нагрева, имеют преимущественно сферическую форму похожей морфологии. Также возможно получение частиц и другой формы. В 2008 году в Техасском Университете в Остине были синтезированы наностержни шириной 25-40 нм и длиной 0,1-1 мкм с использованием микроволновой энергии. Эти нанопалочки были перемешаны с углеродными нанотрубками для улучшения электрической проводимости. Конечный материал имел разрядную емкость 166 мАч/г и очень хорошую стабильность при циклах разряда заряда (дрейф 3% до основного разрушения структуры вещества.

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 способностью 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 [62]. 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 [63-65].

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, содержавший 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, $Fe_3(PO4)_2 \cdot 8H_2O$ и углерода, может являться

перспективным малозатратным промышленным способом его получения. Синтезируемый материал имеет высокое значение рабочей емкости (95 % от теоретической) с отличной циклируемостью.

Микроволновой синтез также можно комбинировать с другими известными методами для получения литий железа фосфата с хорошими характеристиками, эти методы описаны ниже.

1.4.1 Микроволновой синтез в сочетании с твердофазным методом

Так, используя смесь $FePO_4 \cdot 4H_2O$ 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 секунд 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 С/10 [66].

Также есть работы, в которых использовались такие прекурсоры как, LiOH, $NH_4H_2PO_4$, $Fe_2(CO)_9$ с органическими добавками (лимонная кислота, сахароза). Синтез проводили следующим образом: смесь из $NH_4H_2PO_4$ и $Fe_2(CO)_9$ смешивали в агатовой ступке в течение 30 минут, однородную смесь нагревали в печи при 80°С, после 10 минут нагрева добавляли LiOH и лимонную кислоту (или сахарозу), перемешивали в течение еще 30 минут. Полученный материал измельчали в шаровой мельнице в течение 15 ч в этаноле и затем сушали при 70°С, чтобы получить сыпучий порошок, который был спрессован 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 минут. Синтезированный катодный материал обладал следующими емкостными характеристиками: с лимонной кислотой при 0,1С 136 мА·ч/г, с сахарозой при 0,1 С 145 мА·ч/г [67].

В работе [68] для получения $LiFePO_4$ данным методом использовались следующие прекурсоры: $NH_4H_2PO_4$, CH_3COOLi и $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$. $NH_4H_2PO_4$ и CH_3COOLi смешивали и измельчали, а затем добавляли $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 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.

Таблица 4. Типичные прекурсоры и свойства частиц, получаемых по методу микроволнового нагрева.

Li Прекурсор	**Fe Прекурсор**	**P Прекурсор**	**Микроволновой абсорбер**	**Мощность (Вт)**	**Время мин**	**Молярное отношение**	**Источник углерода**	**Продукт**	**Размер частиц (нм)**	**Разрядная емкость (мАч/г)**
Li_2CO_3	$FeLac_2 \cdot 2H_2O$	$NH_4H_2PO_4$	Железная пудра	500	2-10	1:1:1		$LiFePO_4$		100(C/11) [23]
Li_2CO_3	$FePO_4 \bullet 4H_2O$			1000	1,33	1:1	Глюкоза	$LiFePO_4$/C	50-100	162(C/10) [24]
LiOH	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$	H_3PO_4	Активированный уголь	650	4	1:1:1	Сажа	$LiFePO_4$	1000	151(C/10) [9]
Li_3PO_4	$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$		Активированный уголь	750	2-5	1:1	Ацетиленовая сажа	$LiFePO_4$/C	<640	161(C/10) [25]
LiOH	$FeAc_2$	H_3PO_4		600	5	1:1:1	MWCNT	$LiFePO_4$/ MWCNT	40	161(C/10) [26]
$LiOH \cdot H_2O$	$FePO_4 \bullet 4H_2O$		Графит	700	4	1:1	Глюкоза	$LiFePO_4$/C	160-600	150(C/10) [27]
$LiAc \cdot 2H_2O$	$FeSO_4 \bullet 7H_2O$	Na_2HPO_4	Активированный уголь, дрожжи	650	~	1:1:1	Дрожжи	$LiFePO_4$/C	35-100	147(C/10) [28]
LiOH	$FeAc_2$	H_3PO_4		600	5	1:1:1	Поли(3,4-этилендиокситиофен)	$LiFePO_4$/C	40	166(C/15) [29]
Li_3PO_4	$FeSO_4 \bullet 7H_2O$	H_3PO_4	Углерод	300	~	1:1:1	Глюкоза	$LiFePO_4$/C	100	117(C/10) [8]
LiOH	$FeAc_2$	H_3PO_4		600	5	1:1:1		$LiFePO_4$	40	135(C/15) [29]
$LiAc \cdot 2H_2O$	$FeSO_4 \bullet 7H_2O$	H_3PO_4	Сажа	400	18	1:1:1	Поливиниловый спирт	$LiFePO_4$ /C	132-465	147(C/10) [30]

23

1.4.2 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) [69].

В работе [70] показан метод, представляющий собой сочетание микроволнового и гидротермального процесса с использованием в качестве исходных материалов LiOH и $Fe(CH_3COO)_2$. 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 [71,72].

Билеска и др. [73,74] использовали комбинированный микроволновой-гидротермальный метод синтеза для получения наноструктуроированного $LiFePO_4$. 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 минут с использованием следующих прекурсоров: $Fe(C_2H_3O_2)_2$, LiCl и H_3PO_4 (1:1:1). Полученный материал обладал начальной разрядной емкостью 150мА·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 [75]. Кроме того, контроль морфологии показывает улучшение электрохимических характеристик [76]. Однако в сравнении с твердофазным методом использование органических растворителей значительно влияет на обработку полученного порошка, и негативно влияет на окружающую среду.

1.4.3 Сочетание микроволнового синтеза с золь-гель методом

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

В работе [77] 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 минут при 600Вт; 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 [78]. В работе [79] был синтезирован лития железофосфат 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 полой 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. [80] использовал микроволновой - золь-гель метод синтеза для получения $LiFePO_4/Li_4SiO_4$. 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.

1.5 Сравнительный анализ методов синтеза $LiFePO_4$

В таблице 5 приведены все основные методы получения литированного фосфата железа. Общее время синтеза рассчитывалось из суммы времени проведения всех необходимых стадий. Остальные показатели брались в среднем по разработкам в области.

Как видно, время обжига и его температура сильно варьируются в зависимости от метода синтеза. От этих показателей зависят экономические затраты на производство одной партии порошка. Самые большие времена обжига применяют в методах твердофазного спекания и золь-гель метода, поэтому электрической энергии при этих методах тратится больше всего. Однако количества получаемого порошка при этих методах сильно разнятся, например, на единицу массы продукта при твердофазном спекании тратится куда меньше электричества.

Самым оптимальным методом синтеза является микроволновой обжиг, время производства одной партии порошка $LiFePO_4$ очень мало, следовательно, на единицу массы продукта приходится совсем мало энергии

Микроволновой обжиг не требует проведения синтеза в инертной среде, поскольку время и температура процесса сравнительно малы (5 мин и 150-250°С против 12ч и 550-900°С при других синтезах) и окислительные процессы не идут интенсивно, простая изоляция от доступа воздуха способна их практически остановить.

Производство, основанное на таком методе, способно окупиться очень быстро, поскольку капиталозатраты будут много меньше, чем при остальных методах, причем, если рассматривать использование в нашей стране, Ульбинский металлургический завод имеет всю необходимую инфраструктуру.

Для микроволнового синтеза характерно проведение реакции в небольших массах, в небольших сосудах доступных для облучения. Для большинства исследований, проведенных в этой области, возникает проблема масштабов производства, которую очень тяжело решить. Таким образом, необходимо исследовать возможные способы упрощения технологии облучения, о которых говорится достаточно мало. Это может помочь улучшить качество получаемого продукта, поскольку на сегодняшний день большинство производителей получают катодные материалы, имеющие удельные характеристики на 35-40% меньше лабораторных.

Согласно проведенным исследованиям, нами было замечено относительно небольшое количество публикаций, посвященных синтезам на основе дифосфатной системы прекурсоров на основе фосфата железа (II) и фосфата лития.

Реакция в такой смеси должна протекать очень легко, и с малым количеством побочных продуктов, в частности должна выделяться только вода.

$$Li_3PO_4 + Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O + C \rightarrow LiFePO_4/C + 8H_2O \quad (1)$$

По всей видимости, проблема этой смеси состоит в достаточно большой экзотичности фосфата железа (II), поскольку данный реагент относительно сильно подвержен окислению под действием кислорода воздуха и поэтому плохо хранится. Вероятно, данные трудности отпугивают потенциальных исследователей. Данная проблема может быть решена созданием специальной установки, таким образом, экзотичность реагентов не станет преградой.

На основе этой смеси можно проводить большое количество различных типов синтеза, однако в условиях данной работы наиболее оптимальными являются микроволновый синтез. Поскольку микроволновой синтез малоизучен, и, теоретически, должен проходить с очень высоким выходом чистого продукта, необходимо провести исследование для подбора оптимальных условий процесса.

1.6 Способы улучшения электрохимических характеристик литий железа фосфата

Низкая собственная электронная проводимость $LiFePO_4$ и низкий коэффициент диффузии Li^+ являются основными недостатками, ограничивающими его применение в промышленности. LiFePO4 - изолятор с электрической проводимостью от 10^{-9} до 10^{-10} См см $^{-1}$ и химический коэффициенты диффузии находятся в диапазоне от 10^{-12} до 10^{-14} см^2 с $^{-1}$ в зависимости от концентрации Li + и характеристики используемого метода. В таблица 2 приведены данные сравнения электропроводности и коэффициенты диффузии $LiFePO_4$ с другими катодными материалами. Изучение методов преодоления этих недостатков стали важным фактором изучения. Как правило, есть три подхода к улучшению электрохимических характеристик LiFePO4: (i) для повышения электронной проводимости путем введения проводящие добавки то есть покрытие углерода посредством синтеза из композита $LiFePO_4$ / C [85-93] или диспергирующей меди, серебра и т. д., в раствор при синтезе [94-96].

Электрохимические характеристики улучшаются за счет добавления оксидов металлов, таких как нано Al_2O_3, нано MgO и нейтральный оксид алюминия в электродах $LiFePO_4$ [97], контролировать размер частиц и выращивать гомогенные поликристаллические наночастицы $LiFePO_4$ путем оптимизации условий синтеза адаптировать морфологию и текстуру и выборочно допировать с катионами, сверхвалентными к Li [98-99].

Углеродное покрытие

Стратегия углеродного покрытия изначально предложена Арманом и его сотрудниками, которые сообщили об улучшении кинетики электрохимической реакция после углеродного покрытия [100]. Это ведет к практической удельной мощности приближающаяся к теоретическому значению 170 мАч г-1 для чистого материала при комнатной температуре. Один из четырех важными функциями углеродного покрытия является усиление внутренней и межчастичной электронной проводимости [101] и избежание агрегации наночастиц для обеспечения проходов для ионов лития [102].

Таблица 5. Сравнительная таблица методов синтеза литированного фосфата железа.

Метод синтеза	Основные прекурсоры	Температура, энергия обжига	Время обжига	Время синтеза	Среда	Размер частиц (нм)	Разрядная емкость (мАч/г)
Твердофазное спекание	$FeC_2O_4 \cdot {}_2H_2O$, $NH_4H_2PO_4$, Li_2CO_3,	600-800°C	10-20ч	10-20ч	инертная	100-1000	120-152
Механотермическая активация	$(NH_4)_2HPO_4$, Li_2CO_3, $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$,	600-900°C	0,5-10ч	4-30ч	инертная, слабовосстановительная	70-1000	110-160
Карботермическое восстановление	Fe_2O_3, $NH_4H_2PO_4$, Li_2CO_3,	550-850°C	8-10ч	10-15ч	инертная, восстановительная	300-3000	130-150
Микроволновой синтез	Li^+, Fe^{2+}, H_3PO_4	600-700Вт	2-20 мин	10-60 мин	воздух	40-150	120-165
Гидротермальный синтез	LiOH, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, H_3PO_4	400-750°C	0,5-12ч	6-24ч	инертная	1000-5000	100-165
Золь-гель синтез	Li^+, Fe^{2+}, H_3PO_4	500-900°C	15-45ч	48-72ч	инертная	40-5000	110-170
Спрей-пиролиз	Li^+, Fe^{2+}, H_3PO_4	700-800°C	8-10ч	12-15ч	инертная	1000-2000	100-160
Соосаждение	Li^+, Fe^{2+}, H_3PO_4	500-800°C	12ч	12-36ч	инертная, слабовосстановительная	100-2000	150-160
Сушка микроэмульсий	$LiNO_3$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $(NH_4)_2HPO_4$	650-850°C	12ч	13-15ч	инертная	1000	120-150

Покрытие тонким слоем электропроводящей добавки всех частиц катодного материала $LiFePO_4$ является одним из зарекомендовавших методов увеличения циклируемости, емкости и скоростных показателей [103-105]. Основным электропроводящим компонентом на данный момент является углерод и его модификации. Однако известны и другие электропроводящие добавки, такие как полианилин, полипиррол, Fe_2P и др. [106-107]. Основная роль углеродного покрытия заключается в увеличении поверхностной электронной проводимости частиц $LiFePO_4$ для того, чтобы вся активная масса могла полностью прореагировать при высоких токах. Углеродное покрытие также уменьшает скорость роста частиц $LiFePO_4$ в процессе синтеза из-за образования тонкого покрытия на поверхности, предотвращающего агломерацию частиц. Немаловажная роль углерода заключается в создании восстановительной среды, при наличии которой не происходит окисление Fe^{2+}, вследствие чего отпадает необходимость использования восстановительного газа [108,109]. Частицы $LiFePO_4$, покрытые углеродом со средним диаметром 300 нм показывают хорошие электрохимические характеристики, сравнимые с чистым $LiFePO_4$, размер которого меньше 100 нм.

Зависимость электрохимических показателей $LiFePO_4$, покрытого углеродом широко рассматривалась в зависимости от толщины, однородности и структуры покрытия, вида источника углерода [110,111].

Углеродный слой может быть образован непосредственно при внесении различного вида углерода в состав смеси прекурсоров или же образован при крекинге органических соединений в процессе обжига [112-113]. На данный момент считается, что покрытие, образованное при термическом распаде органических соединений получается более равномерное и однородное [113].

Структура и электронная проводимость углеродного покрытия, образованного при термическом распаде органических соединений, строго зависит от источника углерода и температуры обжига [114-115]. Углеродное покрытие, образующееся при высокой температуре (> 700°C) имеет повышенное значение электронной проводимости, чем покрытие сформированное при меньших температурах (<600°C), так как при повышенной температуре образуется большее количество графитизированного углерода в покрытии [116].

Определено, что качественное углеродное покрытие должно быть однородным, плотным, с наибольшим содержанием графитизированного углерода при средней толщине покрытия 2-3 нм и общим массовым содержанием 1-3 % [117-118].

Основные недостатки углеродного покрытия: 1) высокое энергопотребление процесса, 2) уменьшение насыпной плотности порошка, что приводит к низкой энергетической плотности батареи [119-120].

Подтверждено, что проводящий углерод должен был быть однородным расспределится в катоде, чтобы способствовать электронной проводимости Найдены, коэффициенты диффузии иона лития в нанокомпозитах с покрытым углеродом [108]. $LiFePO_4$ синтезируется в присутствии сажи с большой

площадью поверхности. Добавления углерода в смесь прекурсоров до образования кристаллической фазы во время синтеза $LiFePO_4$ может значительно улучшить электрохимические характеристики. Полученный таким образом композитный материал является проводящим и не требует добавления дополнительную сажу во время подготовки электрода.

Углеродное покрытие вызывает снижение объемной плотности энергии электрода. Поэтому необходимо оптимизировать содержание углерода в $LiFePO_4$ во время углерода процесс нанесения покрытия. Чтобы улучшить электронную проводимость, ключевым моментом методов углеродного покрытия является поиск наиболее подходящего углеродистого материала или комбинация материалов, и найти простые, более дешевые и эффективные процедуры изготовления. Размер частиц $LiFePO_4$ уменьшается с увеличением содержания углерода во время покрытия углеродом. $LiFePO_4$ со средним содержанием углерода имеет небольшое сопротивление переноса заряда и, следовательно, обладает превосходным электрохимическим производительностью [108]. Покрытые углеродом литий-железа фосфата получено с использованием углерода с большой площадью поверхности для облегчения реакции прекурсоров в твердофазном процессе, во время которого частицы $LiFePO_4$ встроены в аморфный углерод.

Содержание углерода и свойства частиц необходима тщательно оптимизировать для улучшения электрохимических характеристик $LiFePO_4$ / C. Когда содержание углерода увеличивается до 6 мас.% разрядная емкость увеличивается, а при дальнейшем увеличении углерода содержание до 10 мас.% приводит к снижению разрядной емкости.

Хонг и соавт. исследовано влияние углеродного покрытия на литий железа фосфат синтезированные с использованием непрерывного сверхкритического гидротермального метода синтеза (СВС) и обычное твердофазное спекание с сахарозой [121]. Эркан Авчи достиг покрытия углеродом литий-железо-фосфата катодного материала через легкий и эффективный синтез в твердом состоянии, в котором пиролиз был проведен политетрафторэтилен (ПТФЭ) [122].

Влияние размера частиц

Наблюдаемая потеря емкости литий-ионных аккумуляторов при циклировании известно, что в результате использования крупных частиц. [123,124]. Также установлено, что скорость способности $LiFePO_4$ в основном контролируется его удельной поверхностью [125,126]. Следовательно, эффективный способ улучшить возможности $LiFePO_4$ это минимизации размера частиц и увеличения его удельной поверхности. Приготовленный $LiFePO_4$ имеет высокую удельную площадь поверхности 24,1 $м^2$ / г, отличная производительность и может доставить 115 мАч / г обратимой емкости даже при скорости 5C. Преимущество наличие наноструктурированного материала особенно очевидно, когда высокие скорости заряда-разряда. Чем мельче частицы, тем лучше электрохимические характеристики [127]. Использование наночастиц в композитных электродах

могут иметь значительные кинетические преимущества из-за уменьшения длины диффузионного пути Li^+ в материалах электродов, а также из-за уменьшения общее сопротивление переноса заряда электродов [128]. Следовательно, ожидается, что уменьшение размера частиц будет действовать на ионную проводимость за счет уменьшения диффузионной длины в твердых нанокристаллических частицах. Среди всех четырех добавок ароматические дикетоны, подходят для производство $LiFePO_4$ / C композитов с мелким размером частиц, равномерно покрытый углеродной проводящим слоем [129]. Размер частиц также видна на полученной рентгенограмме, что размер частиц уменьшает ширину пика [130].

Допирование

Увеличение ионной проводимости можно достичь путем внедрения дополнительных ионов в структуру $LiFePO_4$. Положительный эффект в увеличении ионной проводимости, как следствие увеличения коэффициента диффузии лития, достигается за счет наличия некомпенсированного заряда, образовавшегося при внесении дополнительных ионов в структуру $LiFePO_4$ [131,132]. Также положительный эффект может достигаться за счет увеличения параметров кристаллической решетки допированного $LiFePO_4$ [133].

На данный момент изучено влияние следующих допирующих катионов: Nb^{5+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}, Mo^{6+}, Mg^{2+}, Cr^{3+}, V^{5+}, Co^{2+}, Cu^{2+} [134,135] и анионов: Cl^-, F^- [136] и др.

Однако модельное исследование эффекта допирования поливалентными ионами, замещающими как ионы Fe так и Li, показало энергетическую невыгодность, которая не может приводить к значительному увеличению ионной проводимости. Нейтронный и рентгенофазовый анализы подтвердили, что такие допанты как Zr, Nb и Cr преимущественно замещают ионы Li, блокируя пути выхода самого лития [137]. Таким образом, выигрыш в электрохимических показателях при допировании значительно ниже, чем при использовании качественного электропроводящего покрытия в совокупности с синтезом мелкодисперсных частиц. Затрата даже незначительных количеств дополнительных агентов и дополнительных стадий подготовки и внедрения их в структуру, также сказываются на затратах при производстве катодного материала.

Кинетика и фазовый переход процесса интекаляции/деинтекаляции $LiFePO_4$.

$LiFePO_4$ имеет орторомбическую структуру и относится к пространственной группе Pnmb. Параметры кристаллической решетки a = 10,33 Å; b = 6,01 Å; c = 4,69 Å. со средним объемом кристаллической решетки V = 291,2 $Å^3$ [138-139].

Так как атомы кислорода прочно связаны с атомами Fe и P, структура $LiFePO_4$ более стабильна при повышенных температурах, в отличие от слоистых оксидов как $LiCoO_2$. К примеру $LiFePO_4$ остается стабильным при температуре 400°C, в то время как $LiCoO_2$ начинает разлагаться при 250°C [140-142]. Высокая прочность и стабильность кристаллической решетки ведет к

превосходной стабильности при циклировании. Однако, прочная ковалентная связь кислорода также приводит к низкой ионной и электронной проводимости.

В соответствии с классической теорией, движущей силой для диффузии атомов в одной фазе является градиент концентрации. Повышенный градиент концентрации приводит к быстрой диффузии атомов. Однако такие градиенты концентраций нехарактерны для микроразмерных частиц Li_xFePO_4 из-за очень малого содержания твердых растворов в обеих фазах $LiFePO_4$ и $FePO_4$. Растворимость данных фаз друг в друге составляет меньше 0,05 при комнатной температуре для частиц с размерностью 100 нм. При повышенной температуре присутствие твердого раствора увеличивается [143,144]. Переход из фазы оливина в гетерозит в неупорядоченном твердом растворе происходит только при 200°C. Эти две фазы полностью растворимы друг в друге при температуре выше 300°C. Необходимо помнить, что фазовая диаграмма строго зависит от размера частиц из-за влияния поверхностной энергии. Существование твердого раствора предсказывается для данных фаз с диаметром частиц меньше 15 нм при комнатной температуре [145].

Понимание механизма фазового перехода и пути движения лития в процессе интеркаляции/деинтеркаляции в $LiFePO_4$ является ключевым аспектом, так как кинетика интеркаляции напрямую определяет емкостные и скоростные показатели. Касательно механизма фазового перехода для данного материала: принято считать, что превращение $LiFePO_4$ протекает по механизму первого порядка с зародышеобразованием и ростом второй фазы в процессе интеркаляции/деинтеркаляции, приводящему к образованию двух фаз, состоящих из фазы насыщенной литием Li_xFePO_4 и фазы, обедненной по литию $Li_{1-x}FePO_4$, которые дают стабильное напряжение ≈ 3,4 В. В процессе превращения одной фазы в другую не происходит существенных изменений в строении кристаллической решётки, однако, объём кристаллической решётки изменяется на 6,5% [146], что является достаточно малым значением по сравнению с объемными изменениями, происходящими в других интеркаляционных материалах. Незначительное изменение в объеме материала, происходящее в процессе фазового превращения является уникальным преимуществом $LiFePO_4$, которое приводит к превосходной стабильности и безопасности в процессе циклирования. Большинство исследований подтверждают механизм двухфазного перехода, однако, предложенные модели, основывающиеся на данном предположении, такие как модель сжимающегося ядра («ядро-оболочка»), домино каскадная модель, мозаичная модель до сих пор интенсивно подвергаются критике и доработке (рисунок 3) [147-148].

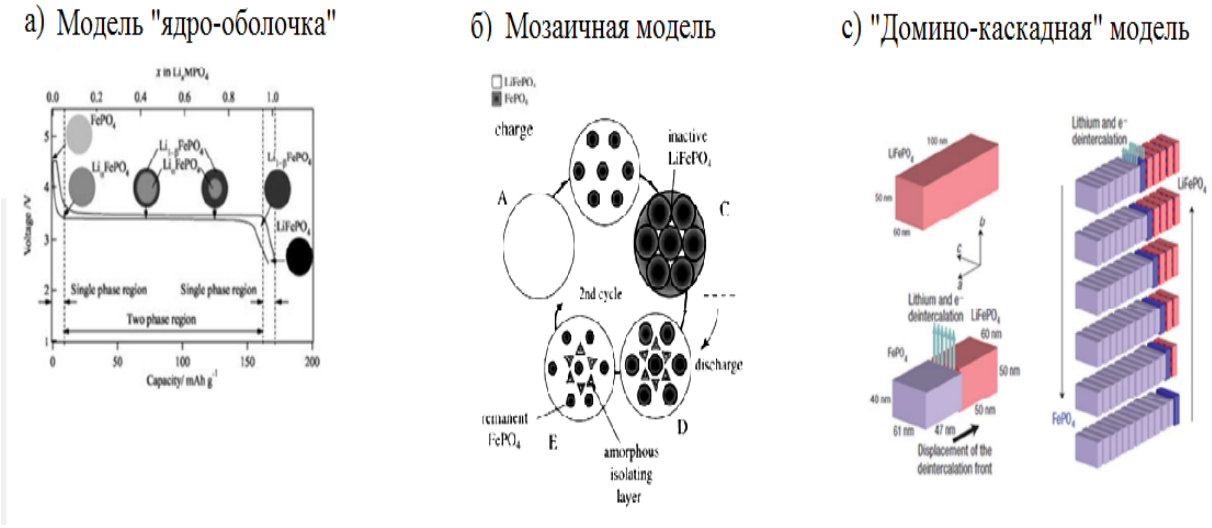


Рисунок 3 – Популярные модели фазового перехода для $LiFePO_4$

В соответствии с моделью «ядро-оболочка» (рисунок 3а), оболочка из одной фазы покрывает ядро другой фазы и диффузия лития протекает через границу раздела этих фаз. Однако эта модель претерпела много критики из-за предположения о существовании твердых растворов.

Мозаичная модель основана на предположении о хаотичном зародышеобразовании и росте фазы не по схеме «ядро-оболочка» (рисунок 4 b).

Альтернативная модель, предложенная группой ученых [149] «домино-каскадная» предполагает наличие нескольких активных центров в кристалле, и диффузия лития протекает вдоль оси b сквозь движущуюся границу фаз. Так как процесс по своей природе не контролируется диффузией, то наличие твердого раствора не требуется (рисунок 4c).

Механизм, предложенный в этих трех моделях, хорошо согласуется с кинетическим анализом данного процесса, который указывает на то, что фазовый переход контролируется одномерной диффузией лития через границу раздела этих фаз (кроме модели ядро оболочка). Основное различие в предложенных моделях это скорость движения границы раздела фаз. Домино каскадная модель утверждает, что скорость движения границы очень велика и наличие смешанных фаз не наблюдается в процессе реакции, поэтому единичные частицы являются только или $LiFePO_4$ или $FePO_4$.

Поскольку кинетика процессов делитирования/литирования напрямую зависит от размера и морфологии частиц, физических свойств исследуемого $LiFePO_4$, вышеуказанные разногласия и противоречия в моделях могут быть объяснены разными условиями эксперимента.

В последние годы с развитием микроскопических и спектроскопических методов анализа было обнаружено, что реакция делитирования/литирования в $LiFePO_4$ протекает с образованием промежуточной фазы в твердом растворе [150], что предсказывает наличие другого возможного механизма фазового превращения. В основном, для большинства материалов, участвующих в реакциях фазового перехода в виде твердого раствора характерно равномерное

изменение параметров кристаллической решетки, что не наблюдается в $LiFePO_4$. Касательно $LiFePO_4$, наличие твердого раствора и промежуточной фазы было обнаружено при различных экстремальных условиях, таких как нанометровый размер частиц (десятки нанометров) и очень высокие скорости заряда/разряда (10C).

Общепринятый механизм двухфазного перехода все больше и больше подвергается критике. Так, к примеру, считается что он является лимитирующим фактором при скоростном заряде/разряде батарей, хотя на практике литий ионные батареи на основе $LiFePO_4$ уже коммерциализованы и находят применение в электромобилях, где требуются высокие скорости разряда и заряда. Противоречие между теоритически медленной кинетикой и практически высокими скоростными показателями подталкивают нас к пересмотру механизма двухфазного перехода и к более детальному рассмотрению возможности реакции в твердом растворе. Как уже было сказано, наличие твердого раствора предсказывается при достаточно экстремальных условиях: размер меньше 15 нм, температура ≈ 350°C и высокая скорость реакции > 10C. Однако достаточно высокие скоростные показатели данного материала в обычных условиях косвенно подтверждают протекание реакции с участием твердого раствора.

Схематически двухфазное (движение границы фаз) и однофазное (твердый раствор) превращения представлены на рисунке 4.

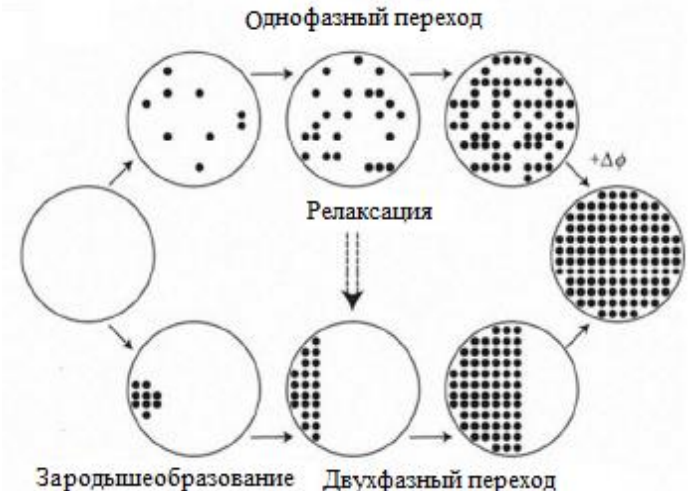


Рисунок 4 – Схема двухфазного и однофазного превращения $LiFePO_4$ в $FePO_4$

Однако вопрос о механизме фазового перехода остается до сих пор полностью не изученным и является на данный момент темой для интенсивных дебатов.

Вопрос о выявлении механизма реакции интеркаляции/деинтеркаляции, происходящей в катодном материале $LiFePO_4$ также будет рассмотрен нами в практической части. Определение кинетических параметров данного процесса и процесса переноса катиона лития (интеркаляции/деинтеркаляции) будет проведено с использованием достаточно нового и оптимизированного нами метода жидкофазного окисления.

1.7 Изготовление литий-ионной батарей

Перезаряжаемые литий ионные батареи включают в себя обратимую реакцию интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в электродном материале в процессе заряда/разряда. Процесс интеркаляции/деинтеркаляции протекает с перемещением ионов лития в электролите в совокупности с процессом окисления-восстановления электродного материала с перемещением электронов по внешней цепи.

В большинстве случаев анодным материалом является графит, который нанесен на медную подложку, в то время как катодом является композитный материал, состоящий непосредственно из электроактивной массы, электропроводящей добавки и связующего, который наносится на алюминиевую подложку. Обе металлические подложки (фольга) играют роль токосъемников. Слой каждого электродного материала равномерно распределен на поверхности токосъемника с помощью различных техник нанесения и имеет толщину от единиц до сотен микрон и ширину в несколько сантиметров. Варьированием толщины электродного покрытия можно обеспечить максимальную производительность работы элемента. Так, для обеспечения высоких значений ёмкости необходимо использовать более толстые слои, в то время как более тонкие слои обеспечивают высокие мощностные показатели.

Для изготовления элемента и его испытания необходимо выполнить серию операций, описанную в блок схеме рисунка 5.

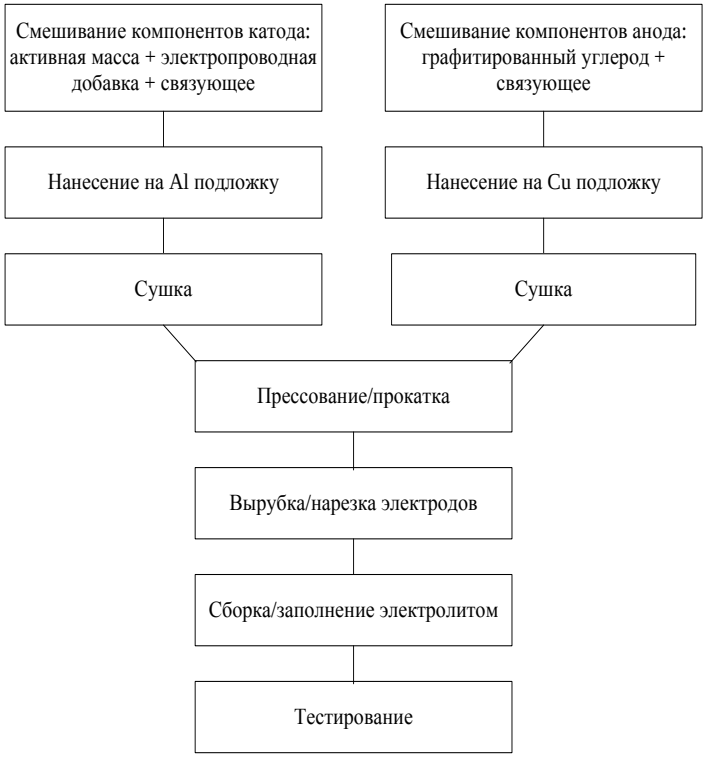


Рисунок 5 – Блок схема сборки литий-ионного аккумулятора

1.8 Экономические возможности производства литий-ионного аккумулятора в Казахстане

Литированный фосфат железа на сегодняшний день уже используется в промышленности для производства аккумуляторных батарей для различных целей [81,]. Но работы, направленные на улучшение получаемых катодных материалов, все еще активно ведутся.

Основными мировыми производителями литий - ионных аккумуляторов на основе $LiFePO_4$ являются такие известные компании, как Toshiba, Valence, A123 Systems, Altair Nano (Рисунок 3).

Эти компании обеспечивают практически полностью все потребности рынка в этом продукте, однако, развитие технологий и исчерпываемость ископаемого сырья в ближайшем будущем, порождают необходимость в производствах такого типа [82].

В Казахстане имеется возможность развития такой отрасли, причем без привлечения импортных материалов. С 24 по 26 мая 2011 года в Новосибирске на Всероссийском научно-практическом совещании с международным участием «Литий России. Минерально-сырьевые ресурсы, инновационные технологии, экологическая безопасность», были обсуждены в частности вопросы международного недропользования Алтайской литиевой провинции, находящейся рядом с границей РФ на территории РК [83].

Ульбинский металлургический завод на территории Восточного Казахстана имеет все необходимые мощности для производства необходимых литиевых концентратов. А технологии, уже разрабатываемые на базе Центра физико-химических методов исследования и анализа при Казахском национальном университете, позволят производить катодные материалы конкурентоспособного качества и низкой стоимости [84].

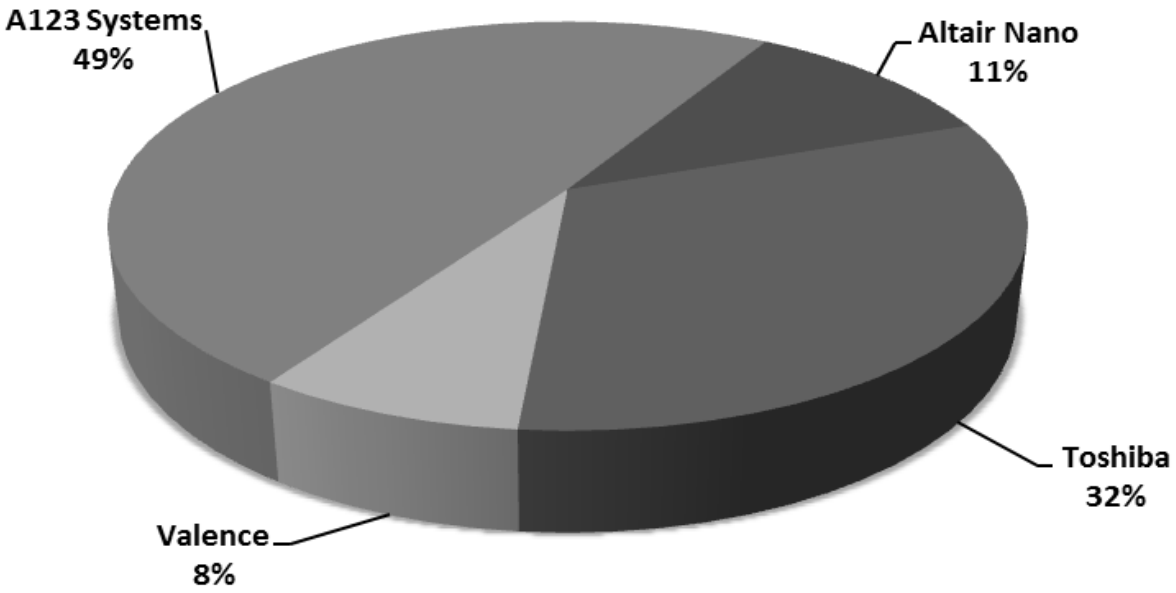


Рисунок 6 – Доли производства мировых производителей литированного фосфата железа ($LiFePO_4$)

Развитие данной отрасли в РК будет способствовать развитию автомобилестроения на основе уже существующих заводов по сборке машин SsangYong и Skoda, которые в будущем также планируют развивать гибридные модели. Это будет способствовать экономическому росту и вливанию новых налогов в бюджет республики, новым рабочим местам.

Предполагаемое производство литий-ионных аккумуляторов должно существенно повысить их конкурентоспособность страны на внутреннем и внешнем рынке.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы и реактивы

- вода дистиллированная ГОСТ 6709-72;
- вода бидистиллированная ТУ 6-09-2502-77;
- $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ марки «ХЧ»
- $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ марки «ЧДА»;
- $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ марки «ХЧ»;
- $LiOH \cdot H_2O$ марки «ХЧ»;
- серная кислота концентрированная, х.ч. ГОСТ 2184-77;
- соляная кислота концентрированная, х.ч. ГОСТ 857-95;
- фосфорная кислота концентрированная, ч.д.а.;
- азотная кислота концентрированная, ч.д.а.
- стеариновая кислота, ч.д.а;
- уголь активированный гранулированный;
- гидроксид калия х.ч. ГОСТ 9285-78;
- ацетиленовая сажа;
- электропроводящая углеродная добавка «Super P»;
- перокисд водорода H_2O_2 концентрированный 38,7 %;
- этиловый спирт C_2H_5OH 96 %;
- мембрана для литий-ионных батарей «Celgard 2400»;
- металлический литий «MTI corp.»;
-металлический алюминий l = 15 мкм, «MTI corp.» ;
- металлическая медь l = 15 мкм, «MTI corp.»;
- poly vinylidene difluoride (PVdF), «Sigma Aldrich»;
- n-methyl-2-pyrrolidone (NMP), «Sigma Aldrich».
- Этиленгликоль;
- $LiClO_4$ чистоты 99,98%
- $LiCO_3$ марки «ХЧ»;
- аргон газообразный ГОСТ 10157-79;
- азот газообразный ГОСТ 9293-74;
- этиловый спирт C_2H_5OH 96%, ГОСТ 5962-2013;
- бумага фильтровальная ГОСТ 12026-76;
- бумага наждачная, зернистость 2500, 3000, ГОСТ 52381-2005.

2.2 Приборы и оборудование

В данной работе использовались приборы и аппаратура лабораторий КазНУ им. аль-Фараби, центра физико-химических методов исследования и анализа (ЦФХМА) и Экс-Марсель Университет (Марсель, Франция).

2.3 Приготовление растворов

Для испытания электродов был использован раствор электролита $LiClO_4$ в смеси пропиленкарбонат-диметоксиэтан концентрацией 1М.

Раствор готовили по следующей методике: перекристаллизованный $LiClO_4$ высушивался в вакууме, затем из него бралась необходимая навеска, которая

помещалась в мерную колбу на 100 мл и растворялась в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана, затем ей же раствор доводился до метки. Готовый раствор хранился в закрытой шлифованой колбе в перчаточном боксе, где проводились измерения, в сухой среде аргона.
Также использовался водный раствор электролита $LiClO_4$ концентрацией 1М. Он готовился в стандартных условиях без использования инертной атмосферы.

2.4 Методики приготовления прекурсоров

Ввиду отсутствия прекурсоров или их недостаточной чистоты возникала необходимость их непосредственного синтеза из имеющихся в наличии реактивов.

2.4.1 Методика приготовления Li_3PO_4

Реактивы: H_3PO_4 марки «ХЧ» 16,89М; $LiOH{\cdot}H_2O$ марки «ХЧ».

Посуда: стакан химический 500 мл х2; стакан химический 1000мл; воронка Шотта большая 300 мл; колба Бунзена; чашка фарфоровая 400 мл.

Оборудование: масляный вакуумный насос; шкаф сушильный вакуумный вакуумный сушильный шкаф марки StableTemp MODEL 282A

Реактивы брались в соотношении на 1г $LiOH{\cdot}H_2O$ 0,66мл H_3PO_4. На каждый 1г $LiOH{\cdot}H_2O$ бралось минимум 50 мл воды для растворения. После приготовления в отдельных стаканах, растворы сливались, и из смеси выпадал белый аморфный осадок $Li_3PO_4{\cdot}12H_2O$. Этот осадок фильтровался под вакуумом на воронке Шотта, затем промывался дистиллированной водой до нейтральной реакции и помещался в вакуумный сушильный шкаф, где при температуре 180-200°С сушился в течение 2-3 часов. Кристаллизационная вода за это время полностью удалялась, и оставался безводный фосфат лития. Конечный продукт перемалывался в ступке пестиком. Хранился в склянке, без доступа влаги [151].

2.4.2 Методика приготовления $Fe_3(PO_4)_2{\cdot}8H_2O$

Реактивы: $FeSO_4{\cdot}7H_2O$ марки «ХЧ»; $Na_2HPO_4{\cdot}12H_2O$ марки «ЧДА»; азот 99,8%; H_2SO_4 конц.; железо восстановленное водородом, HN_4CNS марки «ХЧ», спирт этиловый ректификованный.

Оборудование: пластиковый полипропиленовый реактор 2л; колба Бунзена 2л; воронка для вакуумного фильтрования в инертной атмосфере; масляный вакуумный насос; вакуумный сушильный шкаф марки StableTemp MODEL 282A.

Синтез фосфата железа (II) осложнен тем, что во влажном состоянии он крайне легко окисляется кислородом воздуха до трехвалентного состояния. Ввиду того, что этот фосфат получается, в основном, только в результате реакции осаждения, возник ряд проблем, который был нами успешно решен. А именно: окисление кислородом воздуха – проведение синтеза в инертной среде (перчаточном боксе с атмосферой азота); соосаждение ионов натрия – старение осадка.

Для синтеза готовился раствор, содержащий 10 весовых частей динатрий фосфата двенадцативодного и 150 частей дистиллированной воды (раствор 1). Также бралась навеска 8 весовых частей сульфата железа (II) семиводного, которая растворялась в 33 весовых частях воды, в раствор добавлялась серная кислота в количестве 10 мл и 0,5г железа восстановленного водородом (раствор 2). Растворы оставлялись на сутки для полного восстановления железа до двухвалентного состояния. Наличие трехвалентного железа проверялось по пробе с роданидом аммония. Синтез проводился в приведенной ниже установке (Рисунок 8), разработанной в результате строительства нескольких экспериментальных стендов и решения большого количества инженерных задач, в первую очередь изоляции от внешней атмосферы и свободного транспорта реагентов внутри системы.

Полученные растворы поступали в реактор, куда также непрерывно поступал азот, где они перемешивались в течение часа. После этого конечный раствор с осадком оставлялся на сутки для самоочистки. После отстаивания образовывался раствор с осадком бледного серо-голубого оттенка. Полученная суспензия поступала в воронку для вакуумного фильтрования, там же она продувалась азотом, поступающим в реактор. После отделения первичного фильтрата осадок промывался дистиллированной водой порциями равными внутреннему объему воронки 5-6 раз. Затем для отделения остаточной влаги, осадок промывался двумя объемами этилового спирта. Влажный осадок не должен контактировать с кислородом воздуха, поскольку он очень быстро окисляется, поэтому продувка системы азотом не прекращалась в течение всего времени синтеза. Полученный осадок в закрытой воронке помещался в сушильный шкаф, затем открывались краны системы, а из шкафа откачивался весь воздух. Сушка проводилась в течение суток в вакуумном сушильном шкафу при температуре 70°С. После этого осадок высыхал полностью, становился рассыпчатым и более стабильным к кислороду воздуха. Цвет его также менялся, темнел. Кристаллы $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ лучше всего хранить в плотно закрывающемся сосуде, желательно в инертной атмосфере, то есть сосуд можно продуть инертным газом (N_2, Ar)[151].

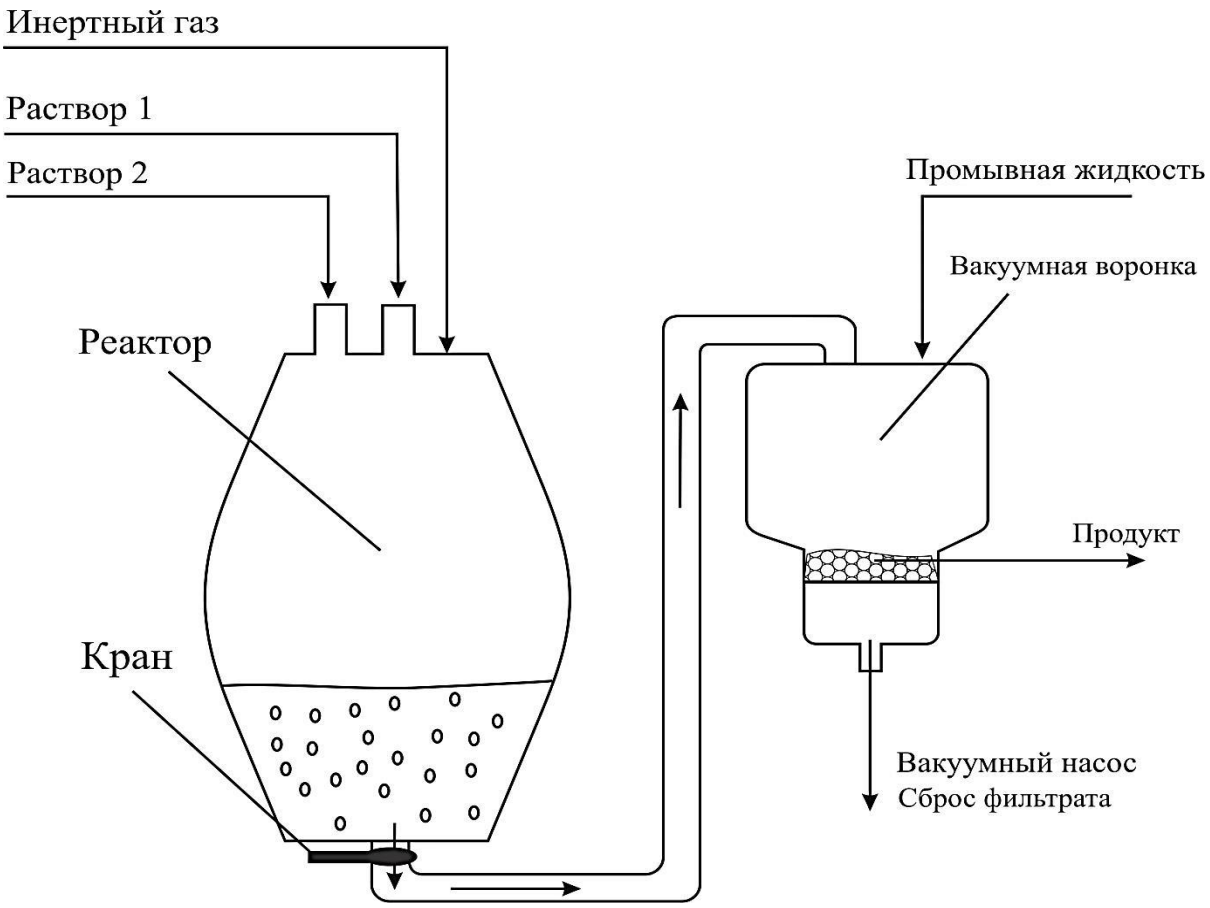


Рисунок **7** - Установка для синтеза фосфата железа II

При таких пропорциях выход продукта составляет около 96%.

2.5 Используемое оборудование

2.5.1 Сушильный шкаф

Для сушки получаемых осадков и электродов использовался вакуумный сушильный шкаф StableTemp Model 282A, укомплектованный масляным насосом глубокого вакуума.

2.5.2 Планетарная мельница

Для высокотонкого помола использовалась шаровая мельница планетарного Fritsch Pulverisette 6 с отделением для одной чашки. Использовалась стальная чашка объемом 250 мл.

2.5.3 Прессовальное оборудование

Для прессования молотого порошка, использовалась пресс форма таблеточного типа, и пресс Sirio с пределом давления 400 атм. Пресс-форма была изготовлена по нашим чертежам из материала сталь-10. Схема пресс-формы приведена ниже (Рисунок 8).

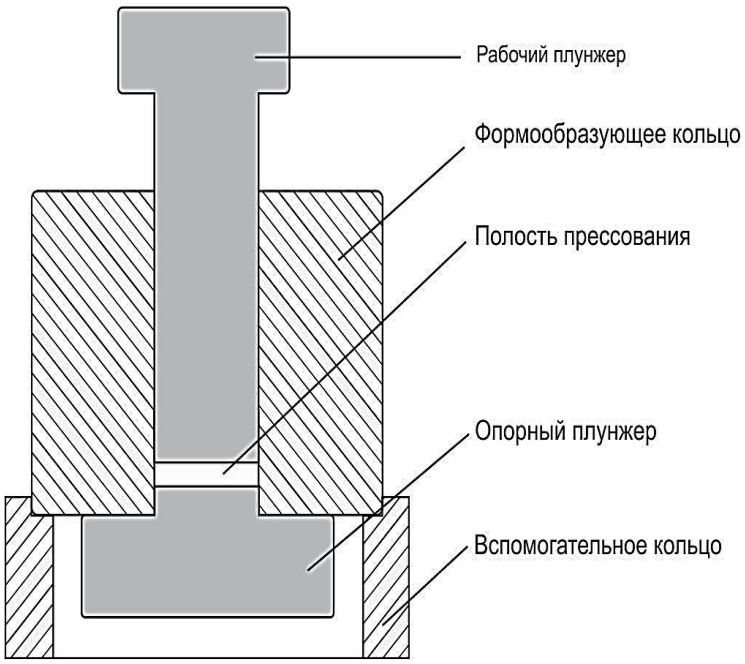


Рисунок 8 – Пресс форма таблеточного типа

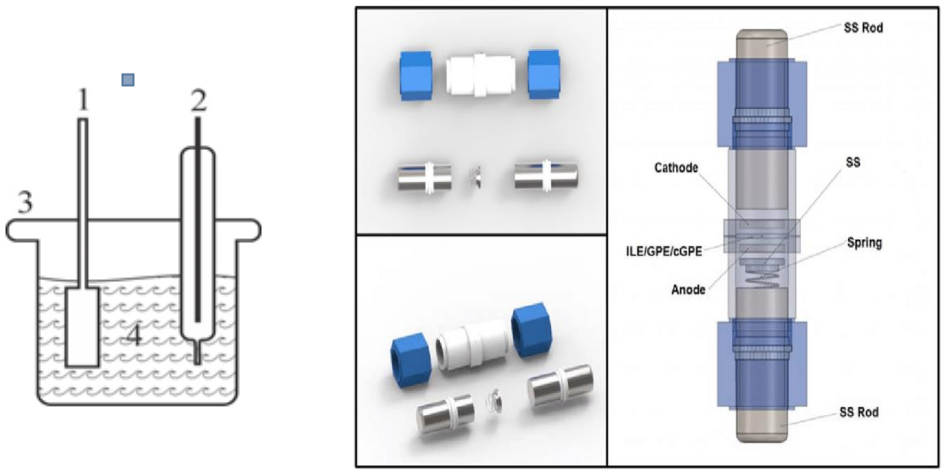
Она представляет собой, в общем виде, кольцо с двумя прижимными плунжерами, один из которых также служит опорой конструкции. Порошок помещается внутрь и прижимается, после этого форма переворачивается, опорный плунжер извлекается, сверху на форму помещается вспомогательное кольцо, и процесс прессования повторяется, готовая таблетка выдавливается сверху. Для облегчения скольжения плунжеров внутри формообразующего кольца, поверхности натираются графитом. Поскольку и сам порошок-сырье для таблетки содержит графит, загрязнения материала не происходит, точно также дело обстоит и с возможными включениями железа из стали самой пресс-формы.

2.5.4 Электрохимические ячейки

Для определения электрохимических характеристик синтезированного железофосфата лития использовали следующие виды электрохимических ячеек:

- трехэлектродная ячейка собственного изготовления, для испытания материала в водном электролите (рисунок 9-1). В данном случае рабочим электродом (катодом) служил исследуемый материал ($LiFePO_4$), нанесенный на никелевую подложку, электрод сравнения – хлор серебряный (Ag/AgCl), противоэлеткрод – графит (графитовый стаканчик);

- двухэлектродная ячейка типа Swagelok (рисунок 9-2). В данном случае рабочим электродом (катодом) служил исследуемый материал ($LiFePO_4$), нанесенный на алюминиевую подложку, противоэлектрод – металлический литий, безводный электролит.



1) трех электродная ячейка для водного электролита 2) стандартная двухэлектродная ячейка для неводных растворов Swagelok

Рисунок 9-Использованные ячейки

Измерение характеристик электродов, сделанных по стандартной намазной технологии, проводилось в трехэлектродной электрохимической ячейке (10). Рабочим электродом был приготовленный нами электрод, вспомогательным электродом служил стеклографитовый стакан, обладающий большой площадью, в котором проводились измерения, а электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. В качестве электролита был использован водный раствор $LiClO_4$ с концентрацией 1М.

Также электрохимические измерения проводили на приборе потенциостат-

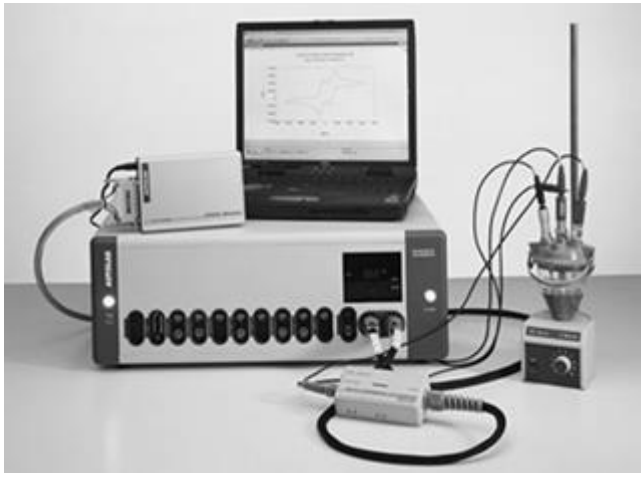


Рисунок 10 – Потенциостат - гальваностат AUTOLAB-30 с компьютерной станцией управления

гальваностат AUTOLAB-30 с компьютерной станцией управления, представленный ниже (рисунок 10) в целях релятивизации ошибок возникающих в процессе исследования электродов.

Все ячейки (элементы) на основе неводного электролита были собраны в перчаточном боксе с атмосферой аргона (рисунок 12). В качестве мембраны

использовали сепаратор из стекловолокна Whatman (диаметром 9 мм). Электролитом служил раствор 1 М $LiPF_6$ в смеси растворителей электролите в этиленкарбонатном (EC) и диэтиленкарбонатном (DEC) электролите EC/DEC (этилен карбонат/диэтиленкарбонат) в объёмном соотношении 1:1.

2.5.5 Перчаточный бокс

Все операции по сборке элементов с неводным электролитом проводились в перчаточном боксе при комнатной температуре. Концентрация кислорода и влаги в боксе < 2 ppm.



Рисунок 11 – Перчаточный бокс

Методика изготовления электродов

Электроды готовили по стандартной намазной технологии из смеси порошка литийжелезофосфата покрытого углеродом с поливинилиден фторидом в n-метилпирролидоне на никелевых подложках. Подложки проходили предварительную обработку в растворе соляной кислоты. Намазанные электроды сушились в вакуумном шкафу до полного испарения n-метилпирролидона при температуре 120°С. Готовые образцы подвергались электрохимическому анализу.

Изготовление электрода состоит из двух основных стадий. Первая стадия включает в себя смешивание и гомогенизацию основных компонентов в растворителе для получения электродной массы «чернил». Второй этап – нанесение полученных «чернил» на токоотвод, сушка и прессование (прокатка).

Принципиальная схема изготовления электрода показана на рисунке 12.

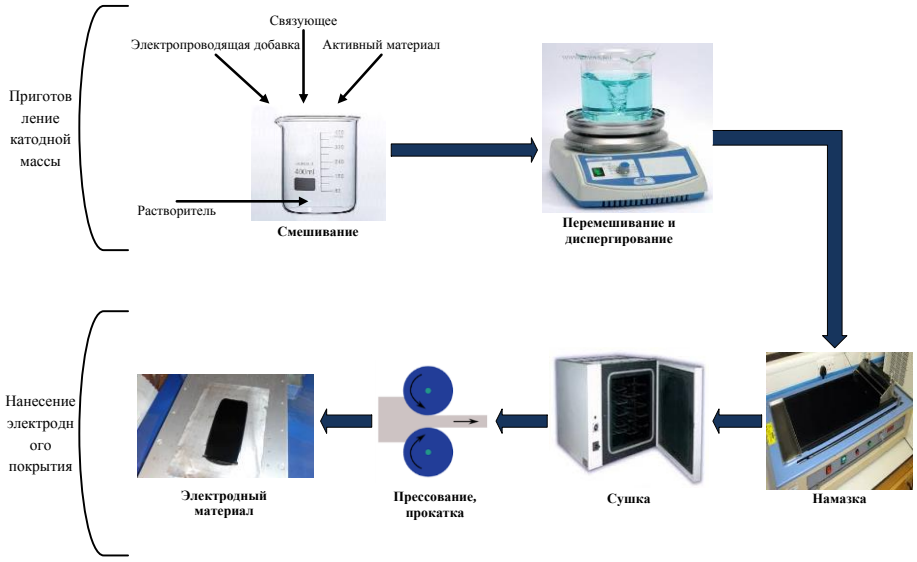


Рисунок 12 – Схема изготовления электрода для литий-ионного элемента

2.6 Методы контроля и испытания

2.6.1 Рентгенофазовый анализ

Рентгенограмма образца была получена на дифрактометре ДРОН-3М в цифровом виде с применением медного излучения. Режимы съемки образцов следующие: напряжение на рентгеновской трубке 30 kV, ток трубки 30 mA, шаг движения гониометра 0.05^{o} 2θ и время замера интенсивности в точке - 1.0 секунда. Во время съемки образец вращался в собственной плоскости со скоростью 60 об/мин.

Предварительная обработка рентгенограмм для определения углового положения и интенсивностей рефлексов проводилась программой Fpeak.

При проведении анализа использовалась программа PCPDFWIN с базой дифрактометрических данных PDF-2.

2.6.2 Анализ дисперсности частиц

Синтезированные образцы $LiFePO_4$ исследовались на анализаторе размеров частиц Photocor Compact.

Анализаторы серии Photocor предназначены для измерения следующих характеристик дисперсных частиц: размер частиц, дзета-потенциал частиц, молекулярная масса полимеров, коэффициент диффузии.

Принцип работы анализаторов основан на методе статического и динамического рассеяния света (фотонной корреляционной спектроскопии). Диапазон измеряемых размеров находится в пределах от 1 нм до 5-10 мкм.

2.6.3 Оборудование для нанесения катодного покрытия

Для равномерного нанесения катодного покрытия на алюминиевый токоотвод применяли метод «casting», используя Large Automatic Film Coater with Vacuum Chuck (рисунок 13) с лезвием «Doctor Blade».



Рисунок 13 – вакуумный стол для нанесения катодного материала «Large Automatic Film Coater with 12"W x 24"L Vacuum Chuck»

Прессовальное оборудование (прокатка)

Для увеличения электронной проводимости путем увеличения контакта между частицами электрод подвергался прессованию (прокатке). Катодный материал, нанесенный на алюминиевую основу, прокатывали между двумя вращающимися металлическими роликами на электрическом роликовом прессе (рисунок 14).



Рисунок 14 – Роликовый пресс «MSK-HRP-MR100B-LD»

2.7 Методики синтеза и анализа

Синтез на основе комбинирования механотермической активации и микроволнового нагрева.

$$Li_3PO_4 + Fe_3(PO_4)_2 + 3\,C \rightarrow 3\,LiFePO_4/C \qquad (2)$$

$LiFePO_4$-C был приготовлен с использованием планетарной мельницы и микроволновой печи. Стехиометрические количества Li_3PO_4 и $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$

(1:1 в молярном отношении) были смешаны с 5% (по массе) углерода. Смесь была помещена в планетарную мельницу и в атмосфере аргона мололась в течение 30 минут. Исходную смесь для синтеза литированного фосфата железа готовилась смешиванием эквимолярных количеств безводного фосфата лития (собственного приготовления), восьмиводного фосфата железа (II) (собственного приготовления).Для проведения синтеза использовался специализированный микроволновая печь марки NOVA-2S (рисунок 15). Он значительно повышает эффективность микроволнового синтеза, обеспечивая лучшую воспроизводимость и точность реакций.

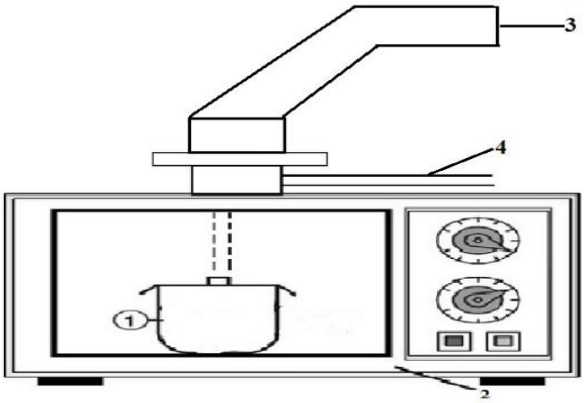


Рисунок 15 - NOVA-2S микроволновой синтезатор

Прибор заранее программировали. Исходная смесь помещалась в виалу до нижней отметки с и без добавления микроволнового абсорбера. В качестве микроволновых абсорберов использовались жидкие и твердые абсорберы: активированный уголь, вода, этиленгликоль и растворы солей лития. Так как были, ограничения прибора при проведении синтеза СВЧ перешла на лабораторную установку собственного производство.

Лабораторная установка для СВС синтеза

Исходную смесь для синтеза литированного фосфата железа готовилась смешиванием эквимолярных количеств безводного фосфата лития (собственного приготовления), восьмиводного фосфата железа (II) (собственного приготовления). Используемые прекурсоры были проверены с помощью РФА, результаты которого показали их высокую чистоту. Смесь прекурсоров с добавлением ацетиленовой сажи в количестве 5 % перемешивалась в планетарной мельнице в течение часа. Для избежания окисления перемешивание проводилось в атмосфере аргона. Из гомогенизированной смеси прекурсоров при давлении 60 Бар прессовались таблетки массой 1 грамм. Для проведения синтеза таблетка помещалась в алундовый тигель. Тигель закрывался тефлоновой крышкой с отверстием в центре. Тигель помещался в микроволновую печь, в зону реакции осуществлялся подвод инертного газа. В процессе микроволнового синтеза при помощи пирометра измерялась температура таблетки через отверстие в микроволновой печи и крышке тигля (рисунок 16).



1- тигель со смесью, 2- микроволновая печь LG MS 2022 G мощность 1100 Вт, 3- пирометр, 4- подвод аргона

Рисунок 16- Установка для получения $LiFePO_4$ микроволновым методом

Калибровка пирометра

Одной из проблемы микроволнового синтеза является регулирования температуры непосредственно во время синтеза, из-за этого мы усовершенствовали схему бытовой микроволновки, сделав, отверстие на верхи и установили пирометр для определения температуры.

Калибровка пирометра проводилась путем нагревания песка в тигле в муфельной печи до 400^0C и его остывания до 50 ^{0}C, контроль температуры песка осуществлялся при помощи термопары. После нагревания до 400^0C тигель с песком помещали в микроволновую печь и одновременно записывали значения температуры на термопаре и пирометре с интервалом измерения 60 секунд. По полученным данным была построена зависимость температуры пирометра от температуры термопары (рисунок 17) [152].

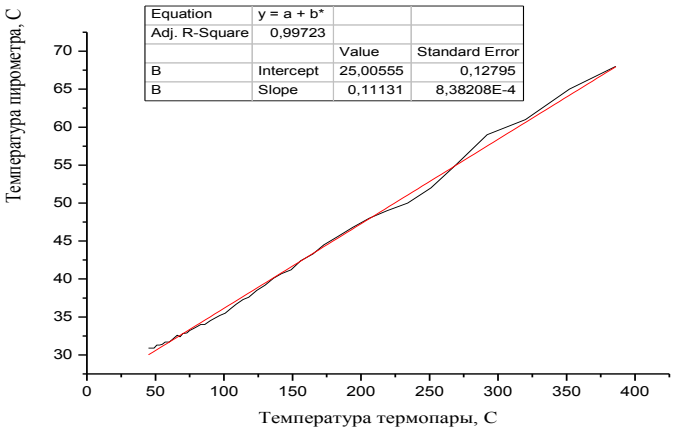


Рисунок 17– Зависимость показаний пирометра от температуры термопары

Из данного графика видно, что показания прибора выдают в среднем 80% от фактической температуры. На постоянство отклонения указывает линейность зависимости показаний пирометра от температуры термопары.

Можно предположить, что такую пропорциональность вносит особенность конструкции прибора. Вероятно, мы имеем меньшую площадь излучения ограниченную диаметром трубки в тигле. Согласно данной зависимости показания пирометра корректировалось с истинной температурой.

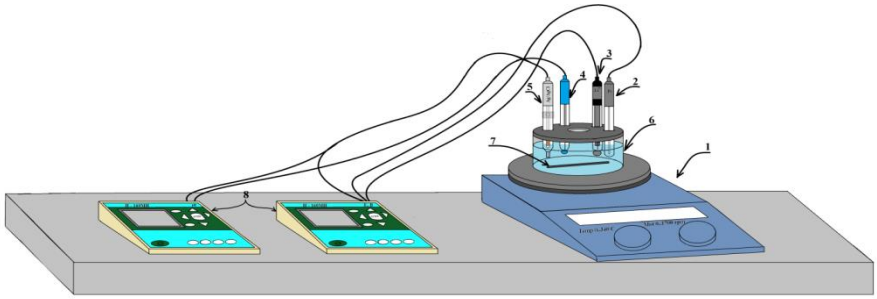
2.8 Определение степени окисленности $LiFePO_4$

Для определения степени окисленности $LiFePO_4$ использовали Red-Ox титрование растворенной пробы образца в кислой среде. Сущность метода заключается в определении Fe^{2+} и сопоставлении найденного значения с теоретически возможным в известной массе исследуемого образца.

В ячейку, содержащую измерительный Pt электрод и хлорсеребрянный электрод сравнения, наливали фиксированный объем H_2SO_4. Затем в раствор добавляли порошок $LiFePO_4$ известной массы. После растворения образца ионы двухвалентного железа оттитровывали 0,1 N раствором бихромата калия ($K_2Cr_2O_7$, приготовленного из фиксанала). Точку эквивалентности реакции устанавливали потенциометрически: фискисровали четкий скачок потенциала, обусловленный новой Red-Ox парой ($Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$). Установившийся Red-Ox потенциал раствора после скачка не изменялся во времени, что свидетельствует о количественном протекании реакции.

2.8.1 Методика окислительного делитирования $LiFePO_4$

Для проведения процесса окисления $LiFePO_4$ пероксидом водорода в щелочной среде при различных температурах использовали пластиковую ячейку, установленную на магнитную мешалку с возможностью подогрева. Схема аппаратурного обеспечения, необходимого для процесса окисления представлена на рисунке 18.

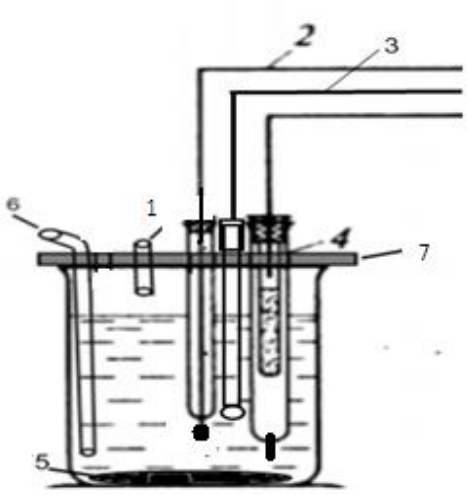


1 – магнитная мешалка с функцией подогрева, 2 – Pt электрод, 3 – литий-селективный электрод, 4 – стеклянный электрод, 5 – электрод сравнения (хлорсеребряный), 6 – ячейка, 7 - мешалка, 8 – иономеры.

Рисунок 18 – Аппаратурное обеспечение для процесса окисления $LiFePO_4$

Окисление $LiFePO_4$ проводили при постоянном перемешивании для более равномерного распределения порошка во всем объеме раствора. Во время окисления измеряли pH (рисунок 18) и Ox-Red потенциал раствора (рисунок 18), а также концентрацию лития с помощью литий селективного электрода Элис-142 Li (рисунок 18). Потенциалы литий селективного, стеклянного и платинового электрода измерялись относительно хлорсеребряного электрода сравнения (рисунок 18) с помощью иономера И-160МИ с автоматической записью на компьютер, интервал измерения - 3 с. Так как рабочий диапазон среды измерения литий-селективного электрода составляет pH 8 – 14, было решено проводить все измерения при pH = 10, доведенным концентрированным раствором гидроксида аммония (NH_4OH). Все электроды подвергались калибровке с помощью стандартных растворов по ГОСТированным методикам. По данным калибровочного графика, полученного с помощью литий селективного электрода рассчитывали концентрацию лития в растворе, а следовательно, степень и скорость делитирования $LiFePO_4$.

Для проведения процесса окисления $LiFePO_4$ пероксидом водорода в щелочной среде, была изготовлена ячейка (рисунок 19), в которой и проводили дальнейший анализ.



1 – Отвод инертного газа, 2 – литий селективный электрод, 3 – стеклянный электрод, 4 – электрод сравнения (хлорсеребряный), 5 – мешалка, 6 – трубка для ввода инертного газа, 7 - крышка ячейки

Рисунок 19 –Схема ячейки для процесса окисления $LiFePO_4$

2.9 Электрохимические методы. Гальваностатическое циклирование

Исследование разрядных и зарядных характеристик электродов проводилось гальваностатическим методом с использованием указанных приборов и ячеек вышеуказанных конструкций.

Собранная электрохимическая ячейка подвергалась заряду и разряду в гальваностатическом режиме при различных силах тока по показаниям системы AUTOLAB-30. Время релаксации варьировалось в зависимости от получаемой картины удельной емкости электродов. В водной среде использовались хлорсеребряный электрод сравнения и вспомогательный стеклографитовый электрод.

2.9.1 Обработка гальваностатических измерений

Целью обработки результатов циклических гальваностатических исследований являлось нахождение величины удельной емкости полученного литированного фосфата железа и определение динамики ее изменения в течение циклов.

$$C = \frac{I \Delta t}{m} \quad (1)$$

где с-емкость, I – сила тока А, m-масса активной массы, г , t- время,с

Разряд или заряд электрода проявляется в виде плато, по длине которого можно судить об удельной емкости, зная ток поляризации.

Масса активного вещества рассчитывалась по разнице масс до и после нанесения пульпы на электрод.

Рассчитанные значения емкости для каждого цикла наносились на отдельный график зависимости емкости от количества циклов.

3 СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ И ПОДГОТОВКИ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ СИНТЕЗА АКТИВНОЙ МАССЫ

Синтез прекурсора $FePO_4 \cdot 2H_2O$ и определение его физико-химических характеристик

Как известно, размерность прекурсоров имеет ключевое значение в используемом нами методе синтеза литийферофосфата при термическую обработку. Следует заметить, что данный фактор влияет также на полноту протекания реакции и на гомогенизацию получаемых продуктов, что в свою очередь определяет структуру $LiFePO_4$. По традиционному методу исходные реагенты - $Fe_3(PO_4)_2*8H_2O$ и Li_3PO_4 подвергаются помолу, диспергированию в шаровой мельнице с достижением равномерного перемешивания, однако подобным методом невозможно добиться требуемого размера частиц реагентов, так как физическое диспергирование не дает результатов с размерностью меньшей 1 мкм даже при продолжительном помоле.

Для получения наноразмерного $LiFePO_4$ следует обратить внимание на возможность изменения метода синтеза исходных прекурсоров с варьированием условий в нем, а также проанализировать влияние углерода разных источников и разных концентраций.

Синтез $Fe_3(PO_4)_2*8H_2O$ и Li_3PO_4 протекает в растворах посредством соосаждения, следовательно, изменение условий процесса и скорости осаждения для каждого метода синтеза может привести к уменьшению размерности формирующихся осадков.

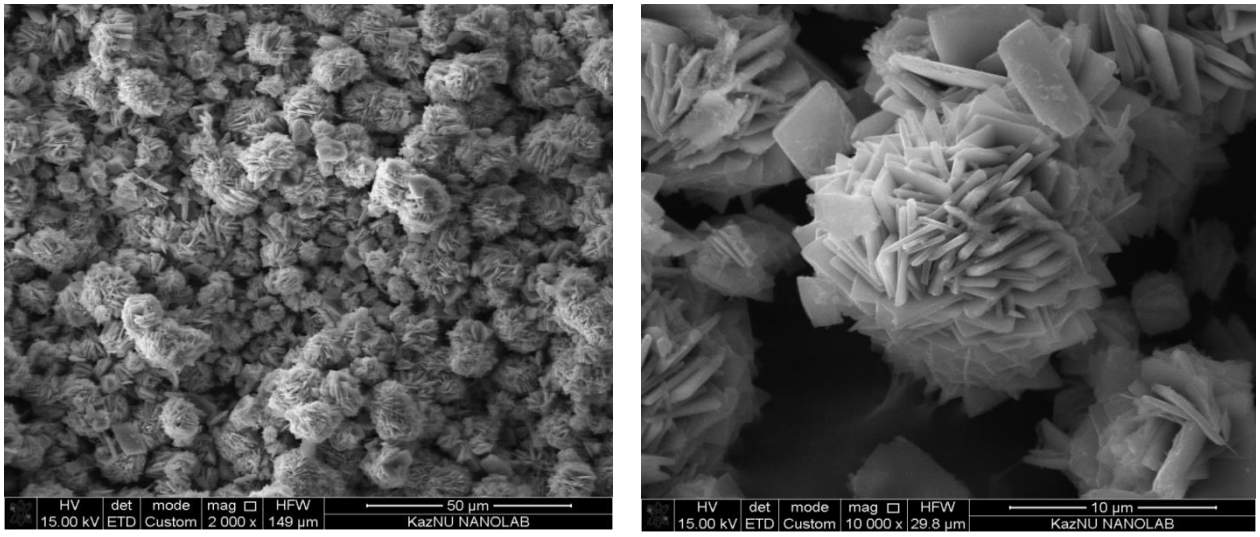
В настоящей работе предпринята попытка синтеза наноразмерного $LiFePO_4$ путем уменьшения размерности исходных реагентов $Fe_3(PO_4)_2*8H_2O$ и Li_3PO_4.

3.1 Анализ размеров и структуры частиц $Fe_3(PO_4)_2*8H_2O$

$Fe_3(PO_4)_2*8H_2O$ образуется при смешивании раствора сульфата железа (II) с раствором динатрий фосфата в инертной среде.

К синтезу $Fe_3(PO_4)_2*8H_2O$ предъявляются более сложные в техническом плане требования, т.к. процесс требует отсутствия кислорода в реакционном пространстве для предотвращения окисления двухвалентного железа.

Свежесинтезированный по описанной методике (пункт 2.4) железофосфат (II) представлен на рисунке 20. Кристаллиты со средним диаметром 10-15 мкм имеют сферическую форму и довольно развитую поверхность, состоящие из отдельных беспорядочно сросшихся пластин. Такие кристаллиты разрушаются при дроблении в шаровой мельнице при механической обработке, однако по нашим представлениям имеется возможность синтеза еще более мелких частиц, с выходом на наноразмерность, непосредственно в ходе реакции при использовании конденсационных методов.



а) б)

Рисунок 20 – Микрофотографии SEM образца свежеосажденного $Fe_3(PO_4)_2*8H_2O$ в приближениях а) 2000х б)10 000х

При хранении порошка под вакуумом в течение 1-2 месяцев, наблюдается незначительное его потемнение, что связано с ростом сферических кристаллов, а точнее с их агрегацией, с течением времени (рисунок 21).

Возникает необходимость в использовании только свежесинтезированного $Fe_3(PO_4)_2*8H_2O$, так как тенденция образования агломератов кристаллитов дает частицы, достигающие в размере 50-70 микрон.

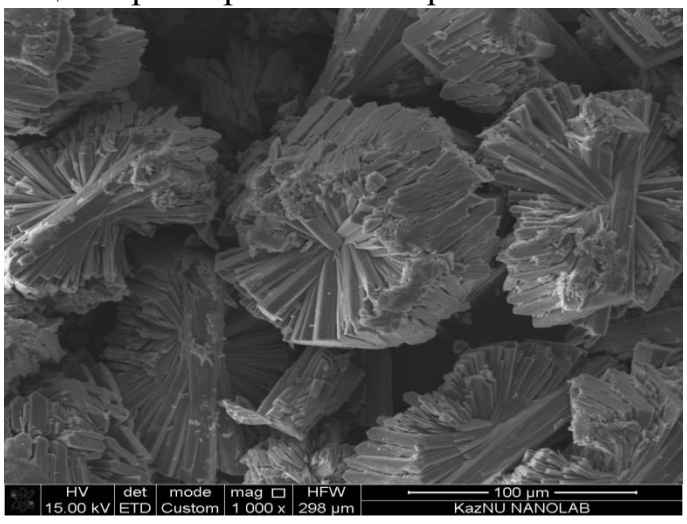


Рисунок 21 – Микрофотографии SEM выдержанного образца $Fe_3(PO_4)_2*8H_2O$ после хранения под вакуумом в течение 1,5 месяцев

Согласно литературным источникам, синтез наноразмерного литийжелезофосфата из подобных реагентов в жидкофазном методе, задействующем автоклав, лимитируется значением pH раствора. Рассматривая данную методику более подробно, можно заметить, что изначально в холодном

автоклаве смешиваются фосфорная кислота, гептагидрат сульфата железа (II) и гидроксид лития. Учитывая факт, что синтез конечного продукта – литийжелезофосфата происходит в рамках данного метода при температурах выше 200 ^{o}C, нельзя не учитывать возможность протекания побочных реакций между исходными реагентами при меньшей температуре. Согласно этому утверждению, первоначально будут образованы $Fe_3(PO_4)_2*8H_2O$ и Li_3PO_4, и уже между данными реагентами будет протекать конечный синтез продукта $LiFePO_4$. Как было указано ранее, в данном методе синтеза дисперсность продукта контролируется значением pH раствора, также была рассмотрена стадийность процесса, что дает нам право выдвинуть предположение о непосредственной связи pH среды и размера кристаллов $Fe_3(PO_4)_2*8H_2O$.

Для проведения контролируемого синтеза $Fe_3(PO_4)_2*8H_2O$ с варьированием pH раствора необходимо использование специализированного реактора. В качестве подобного реакционного сосуда была использована пластмассовая емкость, снабженная плотно закрывающейся фторопластовой крышкой, толщина которой составляет 1 см. Кроме того, крышка специально оборудована электродами для контроля pH среды.

Обязательным требованием в данном методе синтеза является продувка аргона под постоянным давлением с целью предотвращения окисления, т. е. вытеснения из системы свободного кислорода. В реакторе также учтено присутствие магнитной мешалки для обеспечения постоянного перемешивания. Подобная система позволяет максимально приблизиться к условиям синтеза фосфата железа (II) в рамках контролируемой кислотности.

Схематическое изображение последовательности метода синтеза $Fe_3(PO_4)_2*8H_2O$ при контролируемом значении pH среды показано на рисунке 22.

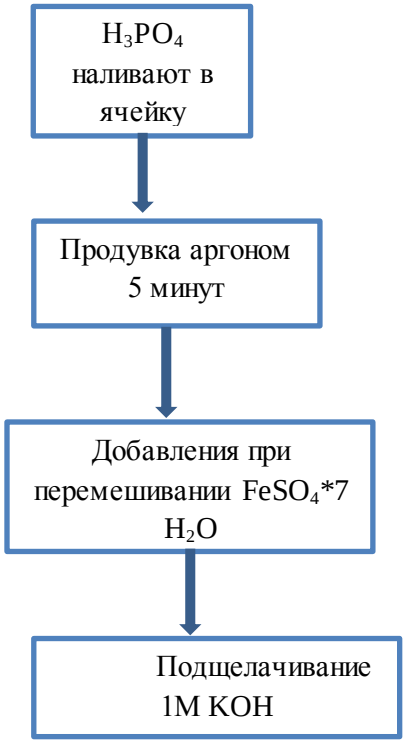


Рисунок 22 – блок-схема получения $Fe_3(PO_4)_2*8H_2O$

Рассмотреть влияние pH среды в ходе синтеза фосфата железа (II) можно на рисунке 23. Как было замечено ранее, первоначально устанавливается pH раствора равный 2,2 после взаимодействия сульфата железа с фосфорной кислотой. Однако, при данном значении pH получение средней соли фосфата железа невозможно, так как в кислой среде преимущественно образуются кислые соли фосфорной кислоты. Для устранения подобного эффекта добавляется по каплям гидроксид калия. Скорость добавления контролируется бюреткой с роликовым зажимом. Скорость прикапывания гидрокисда калия к смеси реагентов - 2 капли в секунду. Постепенное увеличение основности системы фикисруется pH метром с автоматической записью данных на компьютер. Слабая опалесценция раствора заметна уже при кислотности среды равной 4, с последующим четко регистрируемым образованием осадка при pH=5,25. По достижении данного порогового уровня кислотность среды резко увеличивается примерно до 4,5, что вероятно свидетельствет о завершении основного процесса синтеза фосфата железа (II).



Рисунок 23 – Зависимость кислотности среды с течением времени при синтезе $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$

Было установлено, что pH=4,5 является кислотностью раствора, при котором происходит осаждение продукта, следовательно, при резком отклонении кислотности среды от данного значения процесс считался полностью завершенным, так как потребляемая щелочь уже расходовалась не на осаждение, а на сдвиг pH раствора в щелочную область. По завершению синтеза, раствор с осадком подвергали интенсивному перемешиванию еще в течение одного часа при комнатной температуре.

После того, как значение pH раствора установилось, оно более не изменялось во времени. На протяжении всего процесса синтеза раствор перемешивался с помошью магнитной мешалки (300 об/мин). Таким образом, получалась равномерно распределенная высокодисперсная взвесь, частицы которой подвергались процессу седиментации только при отключении интенсивного перемешивания.

Для полного отфильтровывания и отчистки образовавшегося осадка была применена закрытая фильтровальная установка с использованием вакуумного насоса и дополнительным током аргона в камере фильтрования. Отфильтрованный и промытый порошок подвергался сушке под вакуумом в фильтровальной установке в течение 24 ч. при комнатной температуре. В результате был получен порошок $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, который был исследован на наличие примесей и структурно проанализирован. Для достижения первой цели была использована перманганатометрическая титрометрия определения Fe (II) в порошкообразном продукте $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Для исследования структуры, изучаемый порошок подвергали рентгенофазовому анализу совместно с оптической микроскопии.

Как было указано ранее, в процессе синтеза $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ возможно варьировать pH раствора. После скачкообразного увеличения pH от 4,5 (момент прекращения взаимодействия реагентов) его доводили до pH 6 и 8 соответственно. При этих значениях pH образующуюся взвесь выдерживали в течение 1 ч. при непрерывном перемешивании.

На рисунке 12 показаны кристаллы $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, синтезированные при установленном pH = 4,4. *Как можно заметить из фотографии, ч*астицы имеют сферическую форму, состоящую из сросшихся между собой пластин со средним размером от 7 до 11 мкм.

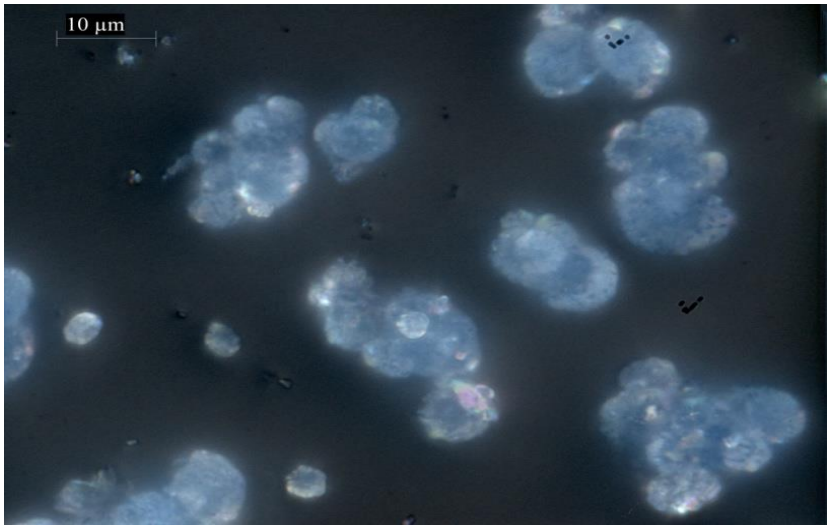


Рисунок 24 – Снимок оптической микроскопии кристаллов $Fe_3(PO_4)_2 * 8H_2O$, полученных при pH = 4,4

На рисунке 25 показан фосфат железа (II), полученный при pH осаждения 6. Из представленных снимков, следует заметить четко прослеживающуюся тенденцию к незначительному увеличению размера частиц осадка со средним размером в районе 9-15 мкм.

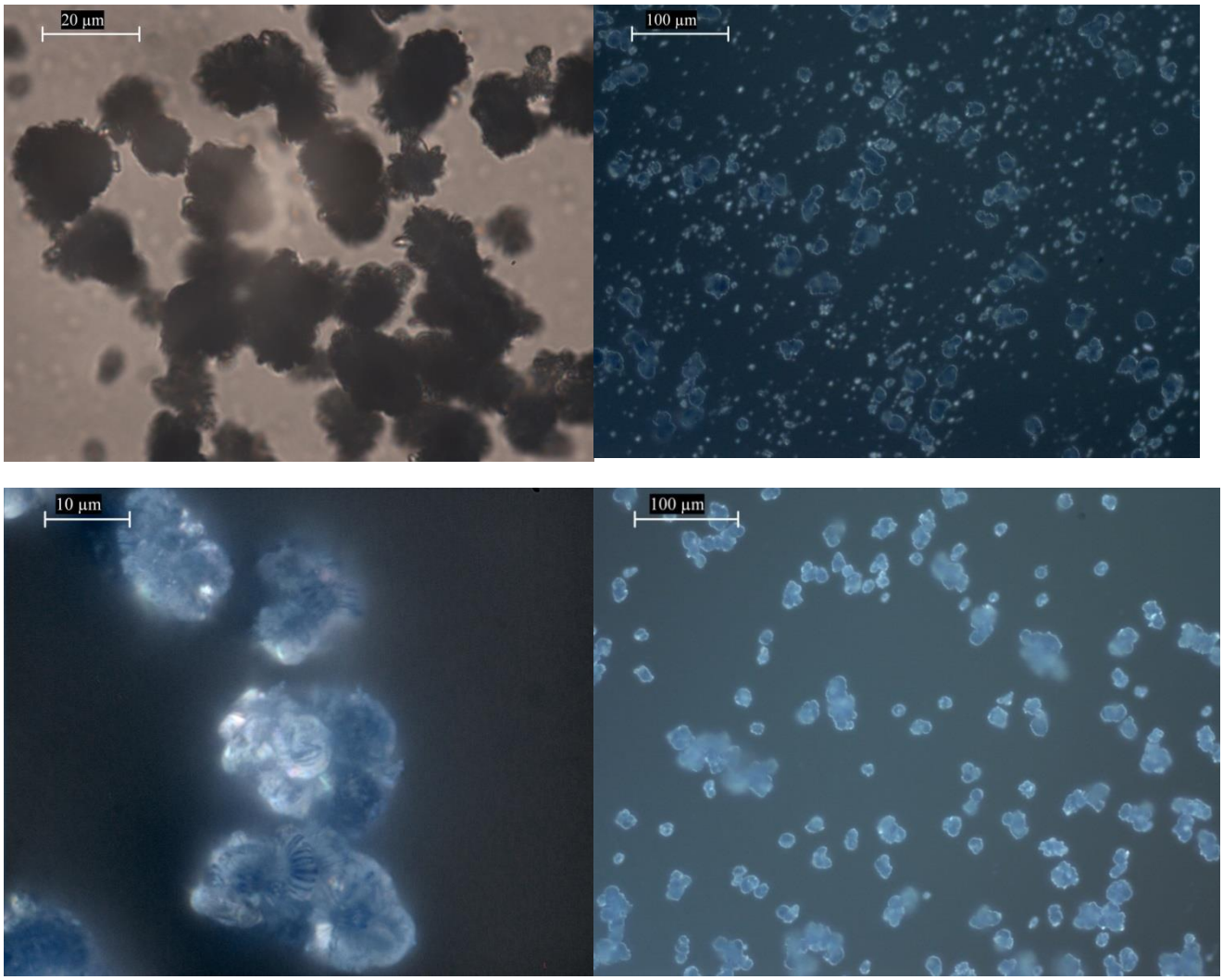


Рисунок 25 – Снимки оптической микроскопии кристаллов фосфата железа (II), синтезированного при pH = 6 в различных масштабах

В железофосфате, синтезированном при pH = 8 (рисунок 26), наблюдаются два противоположных эффекта подщелачивания: крупные кристаллиты вырастают до размера 15 – 20 мкм; однако появляются достаточно мелкие кристаллы, с размером 5 мкм и менее, наличие которых не наблюдалось при более кислых значениях pH. Данный факт может быть вполне объяснен тем, что образуемые при низких pH более крупные агломераты будут укрупняться во времени, а при увеличении pH будет превалировать процесс образования

зародышей новых кристаллов из маточного раствора. В результате чего кроме большего количества крупных кристаллических образований, в системе будут присутствовать и малые количества мелких зародышей аморфной фазы.

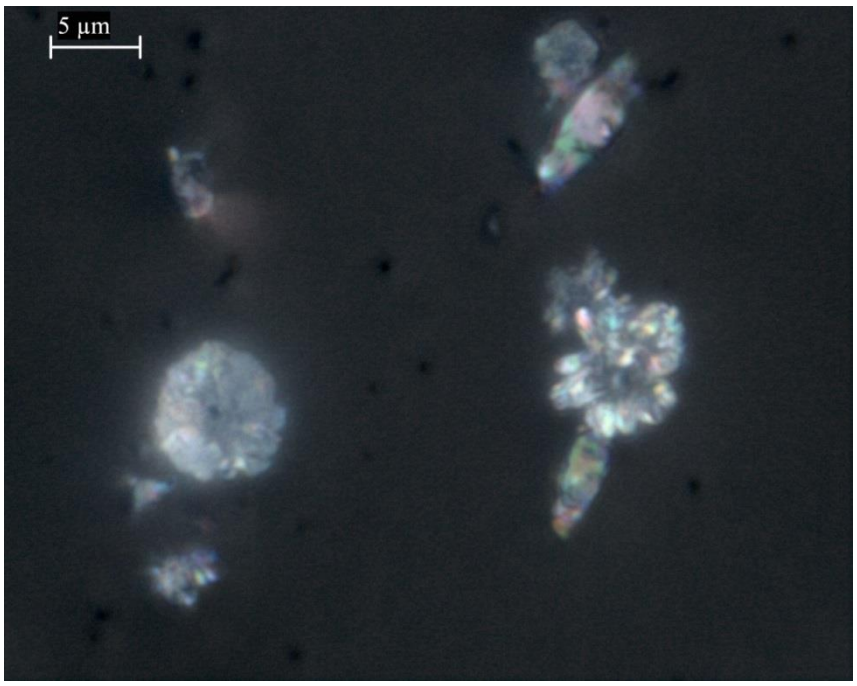


Рисунок 26 – Снимки оптической микроскопии кристаллов фосфата железа (II), синтезированного при pH = 8

На размер частиц $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ при использовании данного метода осаждения может влиять температура. Проводился эксперимент, в котором температура раствора доводилась 70 ^oC с момента растворения сульфата железа. Влияние повышения температуры было расмотрено для системы, полученной после осаждения основного продукта при кислотности среды равной 8. Часовое выдерживание раствора при температуре 70 ^oC и интенсивном перепмешивании не дает никакого внешнего эффета, а точнее не наблюдалось ни усиление седиментации, ни изменения цвета взвеси. Так, светло-голубой кристаллический осадок фосфата железа (II) наблюдаемый в предыдущих опытах сохранил свой оттенок и при повышении температуры. Но особенностью данного опыта является дальнейшее изменение оттенка отфильтрованного осадка от светло-голубого до нехарактерного темно-зеленого. Описанный факт, представляется интересным, так как действительно в литературных источниках нет упоминаний о темно-зеленом окрасе порошка $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Соответственно, данный вопрос был подвергнут дополнительному изучению. Было выдвинуто предположение о вероятном образовании $Fe(OH)_2$, однако эта гипотеза в дальнейшем не нашла своего подтверждения. Для более подробного рассмотрения структуры осадка был проведен рентгенофазовый анализ полученного порошка, результаты которого

показали полное совпадение фазы с искомым фосфатом железа (II), отсутствовали как примесные пики, так и пики аморфной фазы.

Исследование образцов $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, полученных при T = 70 °C и pH = 8 с помощью оптической микроскопией (рисунок 27) показало, что в сравнениии с предыдущими образцами сруктура кристаллов значительно нарушается, иными словами происходит замена структуры сферических кристаллов, сформированных по типу «развернутой книжки» на отдельно расположенные прямоугольные пластины, которые в некоторых случаях неупорядоченно агрегированны.

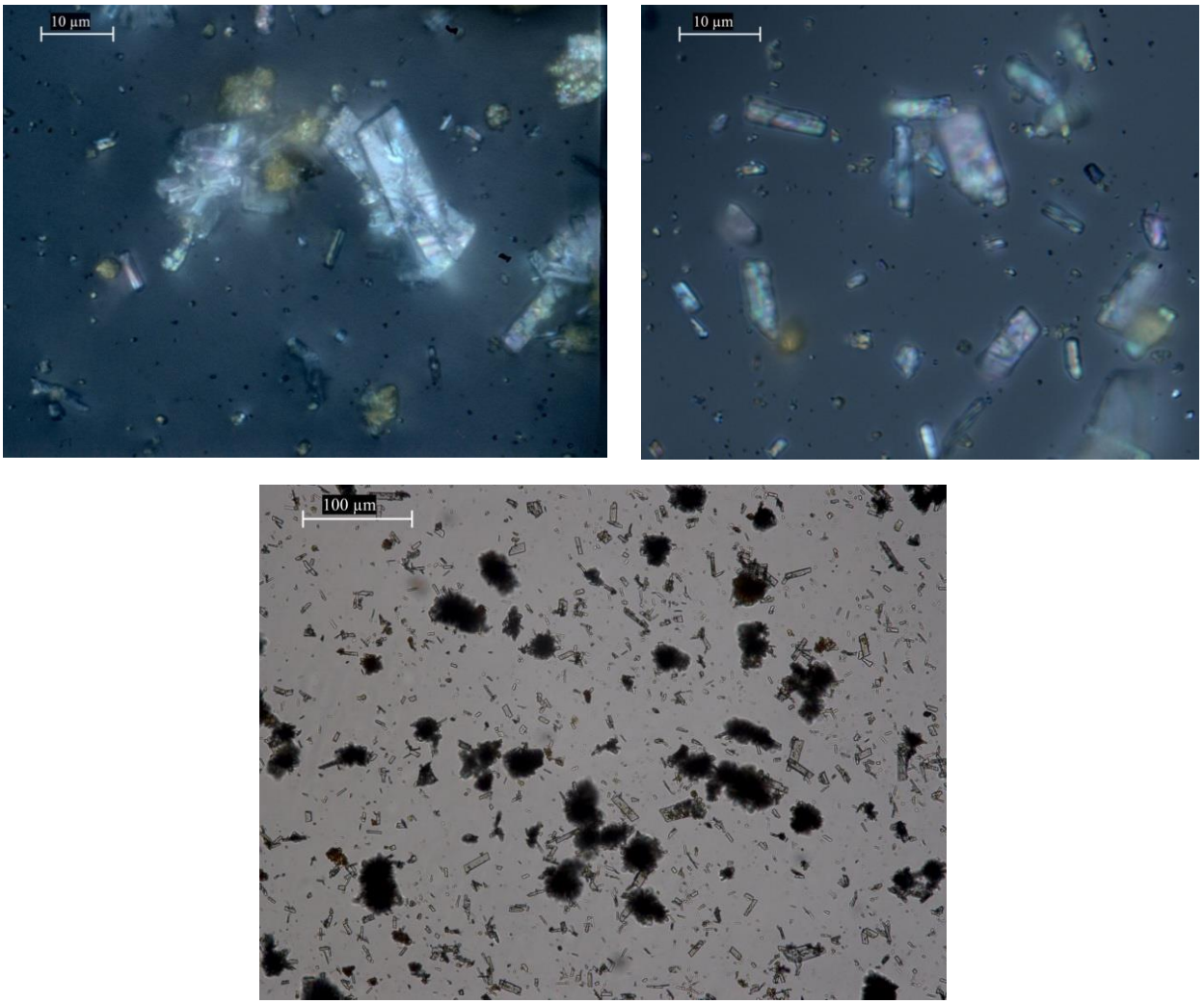


Рисунок 27 – Снимки оптической микроскопии кристаллов фосфата железа (II), при pH = 8, T = 70^0C

В ширину пластины достигают 10-15 мкм, однако их толщина приближается к нанометровому диапазону размеров. Замеченный интересный факт смены окраски осадка, вполне может объясняться наблюдаемой сменой структуры кристаллов.

Появление мелкодисперсной фазы в исследуемых образцах с увеличением pH до 8 и одновременным укрупнением кристаллов большого размера, как предполагается, связано с неполным протеканием реакции при pH = 4,5 и доосаждением при более высоких pH. Укрупнение кристаллического осадка обусловлено доосаждением на поверхность, сформировавшегося при низком значении pH, осадка, а образование мелкой фракции за счет активации центров кристаллизации маточного раствора и формировании на основании их мелких кристалликов. В связи с этим, было решено проводить синтез при высоких значениях основности среды с целью устранения крупной фракции кристаллов.

Соответственно, для соблюдения поставленных выше условий, нами было решено заменить фосфорную кислоту, обуславливающую низкие значения pH, на ее соль - $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (гидрофосфат натрия), которая подвергается гидролизу, pH раствора Na_2HPO_4 равен 9,4. Таким образом, методика приготовления наноразмерного фосфата железа (II) была изменена на начальной стадии, которая в новой обработке включала в себя стадию добавления сульфата железа (II) по каплям в свежеприготовленный раствор гидрофосфата натрия. В данной системе сразу же образовывался светло-голубой осадок продукта. При добавлении сульфата железа (II) в раствор гидрофосфата натрия, pH раствора очень быстро (в течение 15 с) доходил до значения = 8 и стремилось в кислую сторону (с исходного = 9,4), после автоподкисления раствора до 8 pH поддерживалось на протяжении всего метода синтеза одновременным прикапыванием 2 М гидроксида калия.

Полученный вышеизложенным методом порошок подвергался сушился в течении 48 часов под вакуумом при $T = 40^0$ C, что отличается от предыдущих условий сушки – 1 сутки при комнатной температуре. Это связано с тем, что порошок не высыхал при прежних условиях из-за большей тонкодисперсности. Результаты оптической микроскопии подтверждают значительное уменьшение размеров частиц железофосфата (II) (рисунок 28) при увеличении pH его высаждения и изменении методики синтеза. Замеченное улучшение результатов заключается в том, что верхний предел размеров крупных образований составляет 3мкм, а размер основной массы мелких кристаллов не превышает 500 нм.

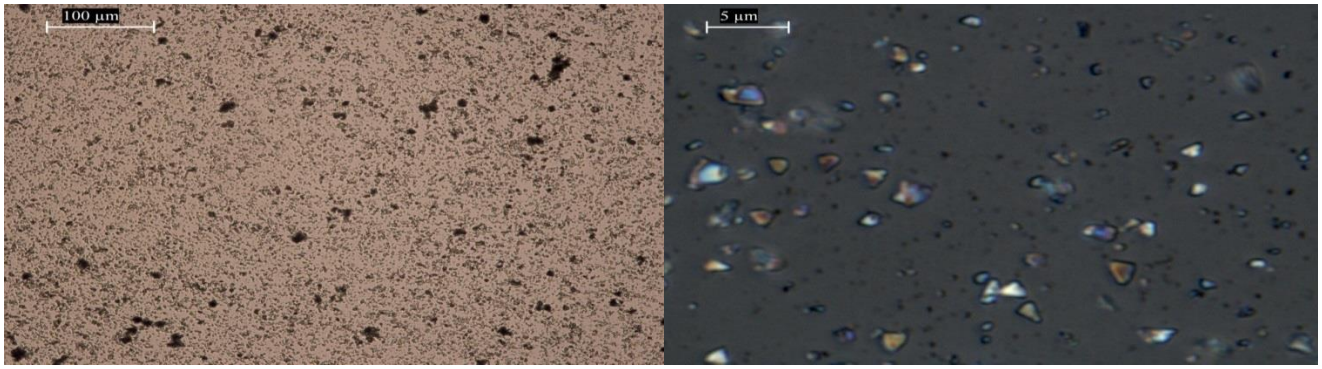


Рисунок 28 – Снимки оптической микроскопии кристаллов фосфата железа (II), синтезированного из гидрофосфа натрия при pH = 8

Следует подчеркнуть, что механизм образования наноразмерного осадка, в случае использования динатриевой соли фосфорной кислоты, заключается в медленном добавлении $FeSO_4$ в слабощелочной раствор Na_2HPO_4. Таким образом, ключевой реагент – сульфат железа (II) поступает в систему в малых количествах, что способствует образованию большого количества центров кристаллизации, и как следствие – увеличивает число зародышей в системе, но при недостатке реагента не происходит рост больших кристаллов.

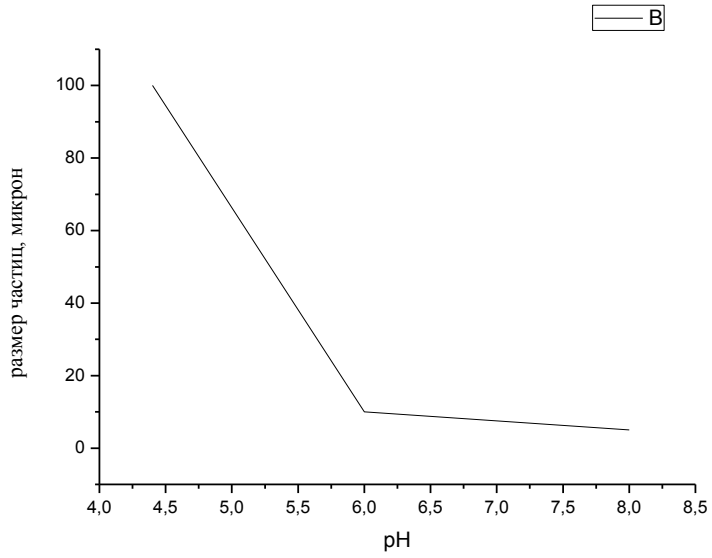


Рисунок 29- Влияние pH на размер частиц $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$

3.2 Исследование размеров и структуры частиц синтезированного Li_3PO_4

Фосфат лития образуется при добавлении гидроксида лития к раствору фосфорной кислоты. После фильтрования, промывки и сушки при 100^0C формируется порошок белого цвета, дающий при размоле однородные частицы.

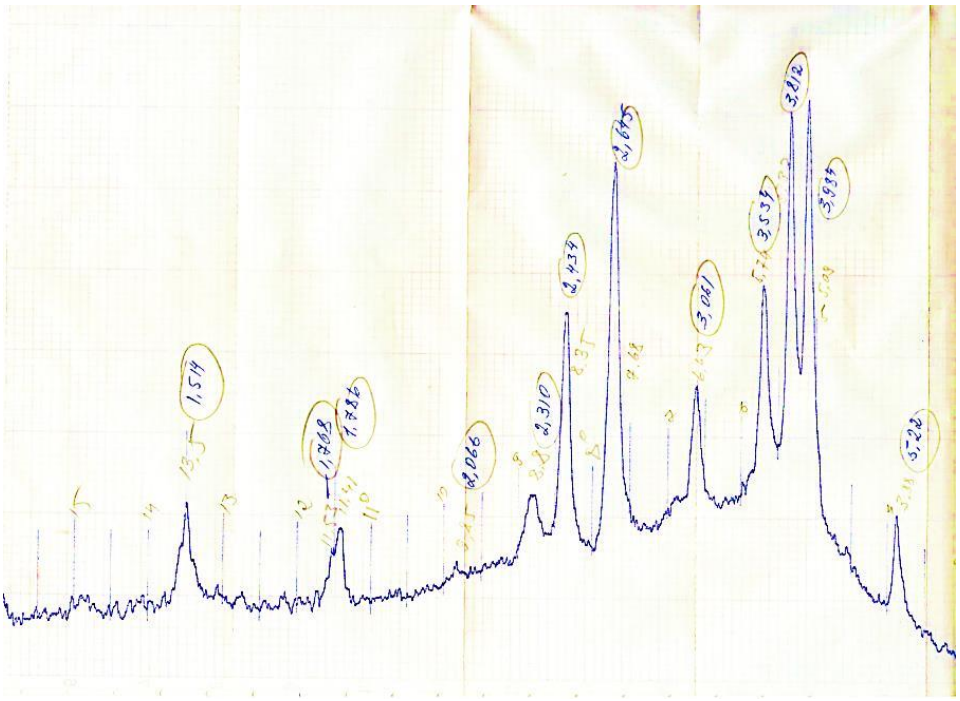


Рисунок 30 – Результаты РФА полученного ортофосфата лития

Результаты рентгенофазового анализа подтверждают наличие Li_3PO_4 с небольшой примесью аморфной фазы, а также свидетельствуют об отсутствии посторонних пиков. Последнее утверждение вполне может расцениваться как характеристика того, что полученный нами продукт вероятнее всего не содержит примесей кислых солей фосфата лития, либо их содержание незначительно мало.

На рисунке 31 приведена микрофотография SEM аморфного осадка ортофосфата лития

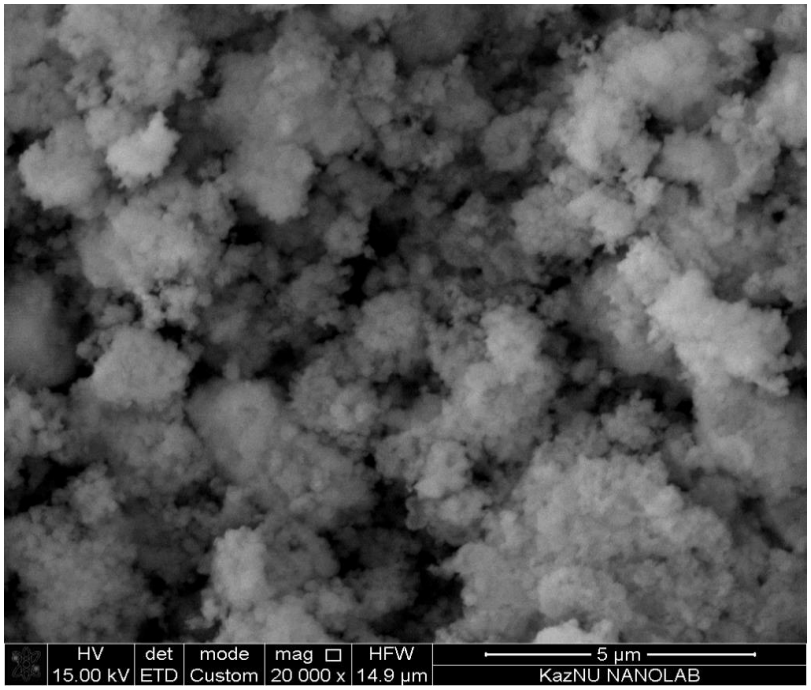


Рисунок 31 – Микрофотография SEM аморфного осадка ортофосфата лития

Из рисунка видно, что порошок Li_3PO_4 образует агломераты, которые при последующем дроблении в шаровой мельнице формируют порошок со средним размером частиц менее 1 мкм. Учитывая также аморфность полученного осадка, о чем и свидетельствуют данные РФА, было признано, что достигнутые размеры являются достаточными для дальнейшего синтеза конечного продукта, следовательно, нет необходимости в дополнительной обработке, направленной на уменьшение размеров частиц ортофосфата лития.

3.3 СИНТЕЗ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО СИНТЕЗАТОРА

Влияние абсорбера

Для определения влияния абсорбера была проведена серия опытов с добавлением активированного угля и без. Активированный уголь полностью покрывал смесь прекурсоров. Полученные образцы были изучены методом рентгенофазового анализа. Результаты анализа показали, что смесь исходных реагентов практически полностью превращается в $LiFePO_4$ при наличии абсорбера. В образцах без микроволнового абсорбера была обнаружена только смесь исходных прекурсоров, что свидетельствует об отсутствии протекания реакции.

Поскольку эксперименты показали необходимость наличия слоя микроволнового абсорбера окружающего спрессованную смесь прекурсоров, Прибор для исследования кинетики реакции под действием СВЧ работает с заданием программы, который можно установить законом изменения температуры во времени наиболее удобная форма линейная изменения температуры линейный нагрев во времени и если брать простое вещество, то его нагрев при одной заданной мощности может давать линейное изменение температуры поскольку за единицу времени подводиться одинаковое количество теплоты к объекту, однако мы на своих кривых, которые регистрируем, видим отклонение зависимости мощности от времени и это связано с тем, что на самом деле для разогрева образца требуется все время дополнительная энергия, которая связана с поглощением для протекания химических реакций и не только для разогрева. Поэтому для нас нужна оценка отклонения потребляемой мощности во времени от его начального значения, там, где проявляется наибольший рост электроэнергии, то есть мощности там мы говорим, что возникает поглощение, связанное с протеканием каких-то превращений в системе (рисунки 32, 33) [152].

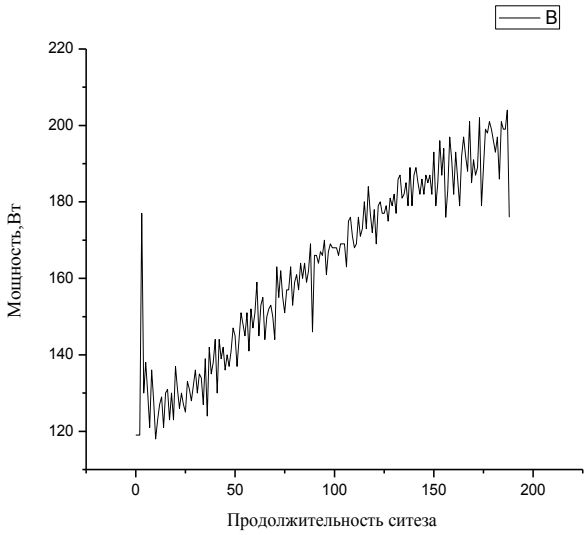


Рисунок 32 -Зависимость мощности микроволн от времени

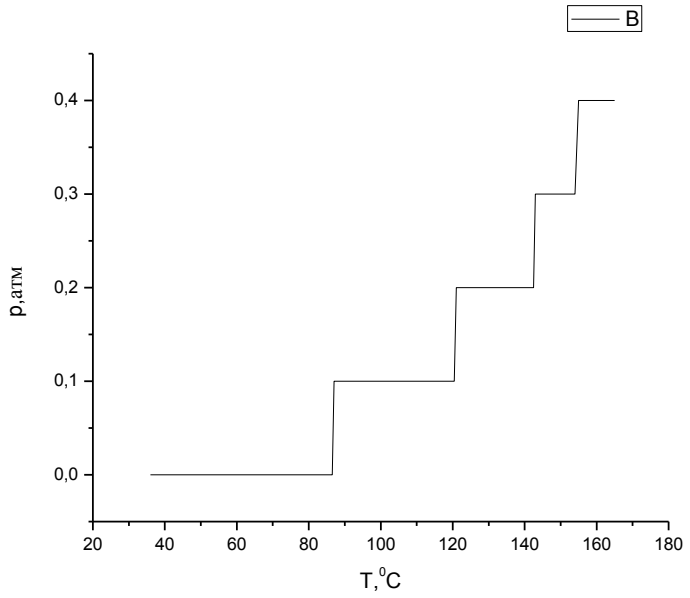


Рисунок 33 - Зависимость давления от температуры

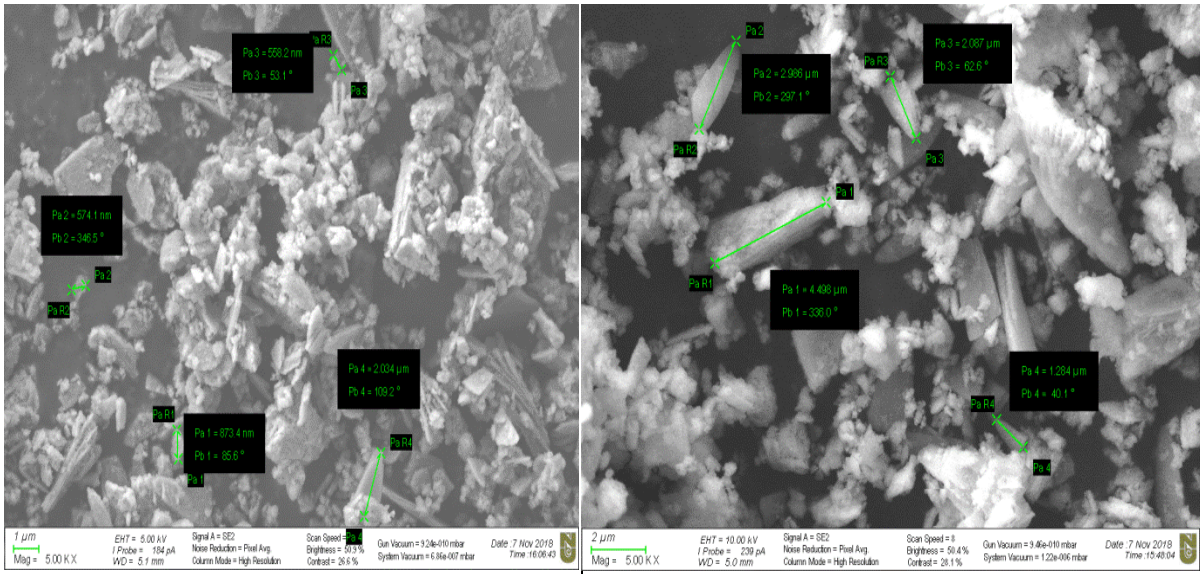


Рисунок 34 - Микроснимки полученных образцов с добавлением микроволновых абсорберов

Серию опытов по определению влияния воды на синтез $LiFePO_4$ микроволновым методом проводили с исходной смесью прекурсоров с добавлением 1 мл дистиллированной воды на 1г смеси.

В процессе микроволнового синтеза с добавлением воды наблюдались вспышки пламени, обусловленные появлением искр между частицами угля при микроволновом воздействии. Рентгенограмма синтезированного образца $LiFePO_4$ с добавлением воды представлена на рисунке 34.

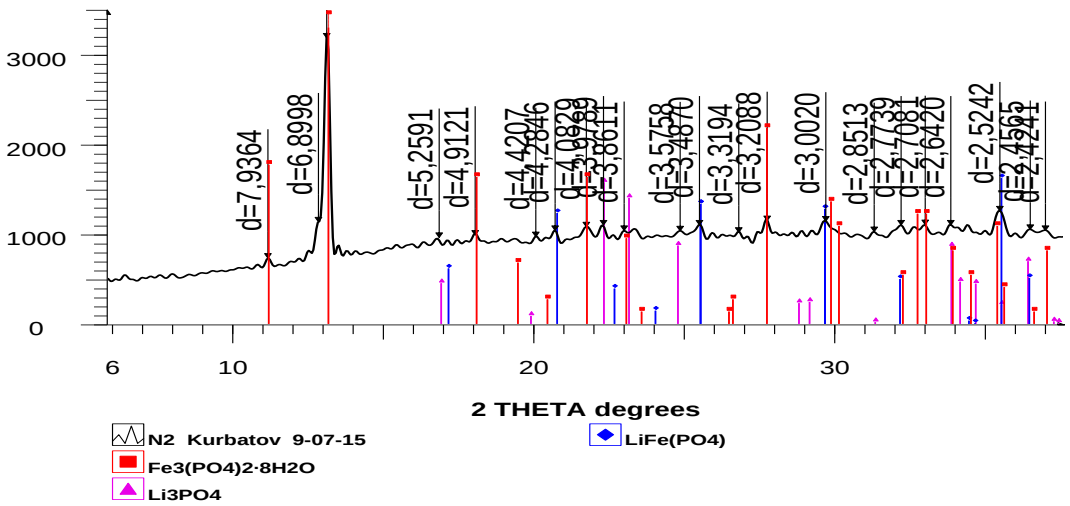


Рисунок 35- Набор рентгеновских отражений образца $LiFePO_4$ полученного при помощи микроволнового синтеза с добавлением воды

Результаты РФА исследуемого образца показали наличие примесных включений оксида железа (III) ортофосфата лития, что, скорее всего, связано с окислением прекурсоров при возгорании.

В образцах без добавления в исходную смесь угля фаза $LiFePO_4$ не обнаружена. Целесообразно было добавлять активированный уголь в исходную смесь при синтезе. Варьировали концентрацию воды (таблица 6)

Таблица 6- Добавленные концентрации воды

Абсорбер	Концентрация
Вода	5%, 10%, 15%, 34%

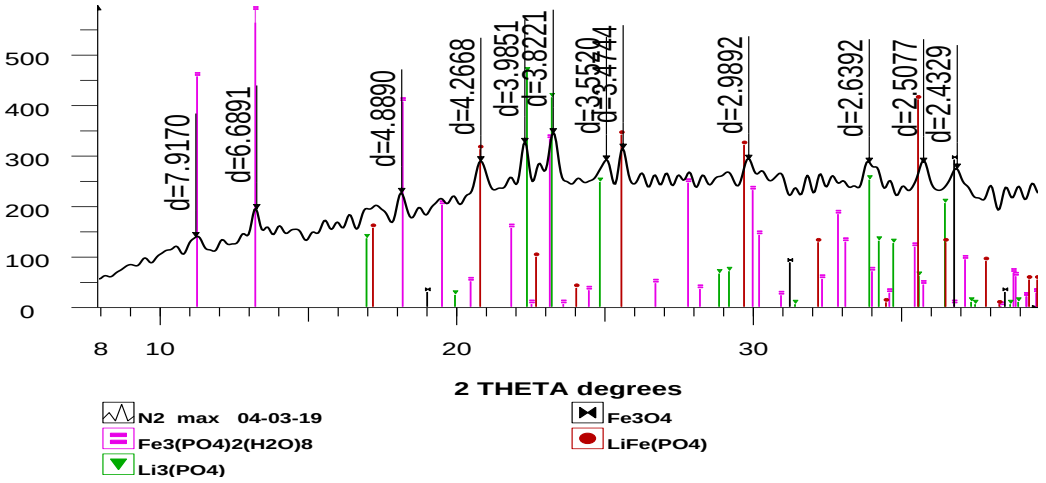


Рисунок 36- Набор рентгеновских отражений образца $LiFePO_4$ полученного при помощи микроволнового синтеза с добавлением воды(10%) и угля(5%)

Микроснимки полученных образцов представлены на рисунке 37.

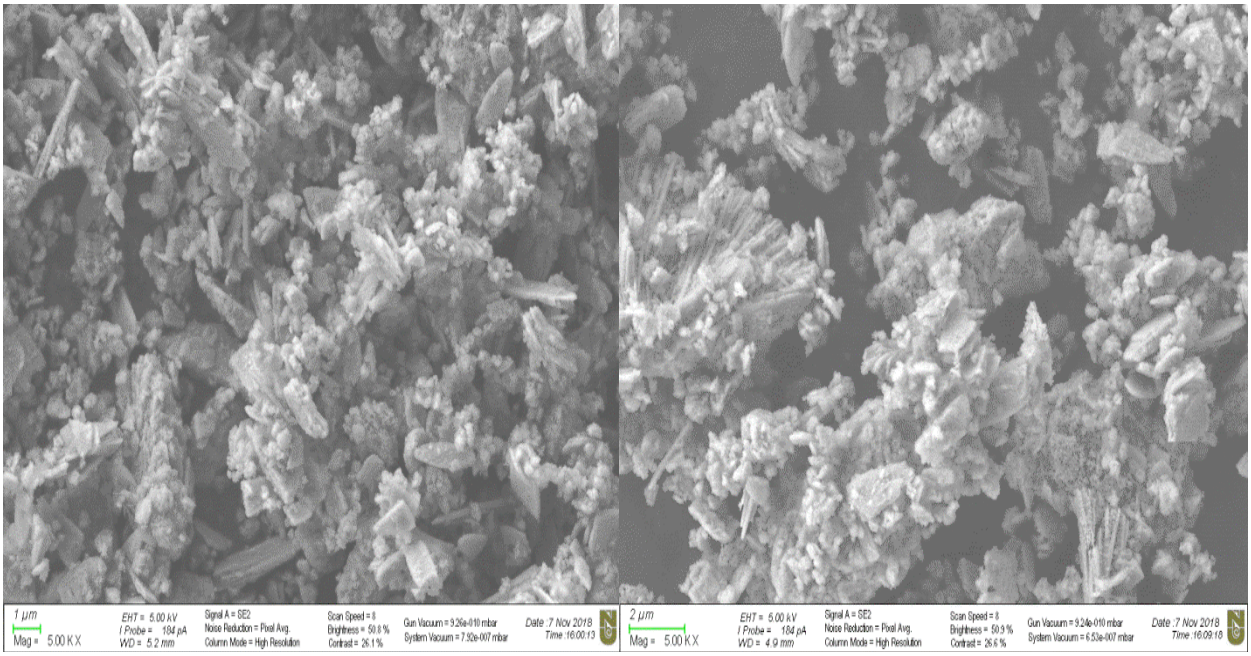


Рисунок 37- Микроснимки полученных образцов с добавлением воды

По полученным данным можно прийти к выводу, что фаза по РФА идентифицирована и определены по микроснимкам размеры частиц полученных $LiFePO_4$, которая составляет 100 и 200 мк [151].

Влияние различных абсорберов на синтез $LiFePO_4$

Таблица – 7 Разные абсорберы и условия синтеза

Абсорберы	Концентрация	Условия синтеза
Углерод	0,5%, 2,5%, 5%	1-165 ^oC, 2-200 ^oC
Этиленгликоль	33%	1-120 ^oC, 2-160 ^oC, 3- 200 ^oC
Вода	5%, 10%	1-165 ^oC, 2-200 ^oC
Li_2CO_3	5%, 10%	1-165 ^oC, 2-200 ^oC

В таблице 7 указаны другие абсорберы, влияние которых было исследовано, а также показаны условия программирования микроволнового синтезатора.

Полученным результаты по определению влияния воды на синтез $LiFePO_4$ микроволновым методом проводили с исходной смесью прекурсоров с добавлением дистиллированной воды. Нами был синтезирован чистый $LiFePO_4$ из фосфатных прекурсоров методом микроволнового воздействия.

Исследовано влияние абсорбера на процесс протекания реакции. Выявлено, что при отсутствии микроволнового абсорбера не происходит достаточного разогревания реакционной смеси, после которого может быть запущен процесс синтеза под действием микроволнового облучения. Альтернативой углеродному абсорберу может служить, например, вода, влияние которой не ограничивается функцией разогрева реакционной смеси [153].

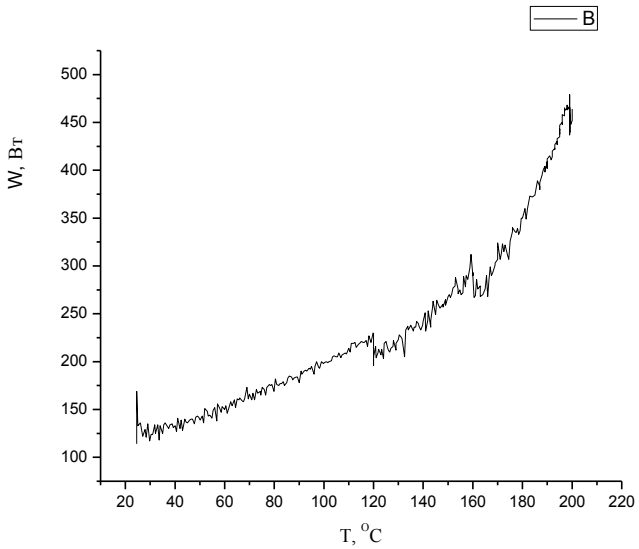


Рисунок 38- Зависимость мощности от температуры с добавлением воды

На кривой мы можем увидеть, что мощность возрастает с повышением температуры и замечается скачок. По кривой также можно сделать вывод о том, что происходит поглощение микроволн с образованием новой фазы, так как зависимость не линейная. По результатам рентгенофазового анализа была определена фаза $LiFePO_4$.

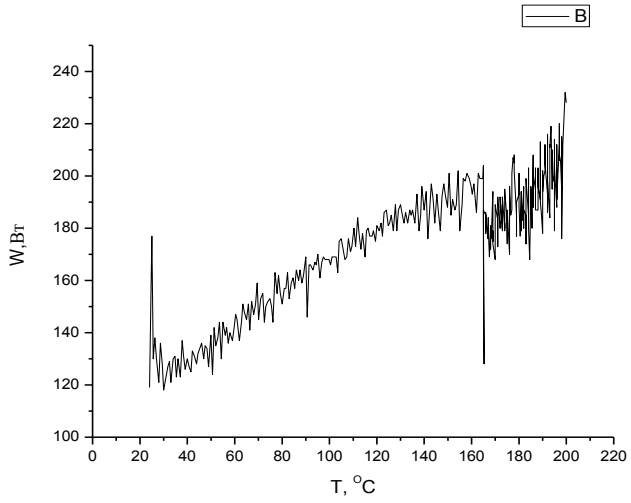


Рисунок 39 - Зависимость мощности от температуры с добавлением воды (5%)

На кривой ярко выражено повышение мощности и образование новой фазы. На кривой можно увидеть скачок который свидетельствует о образовании новой фазы это доказывает результаты РФА (Рисунок 40).

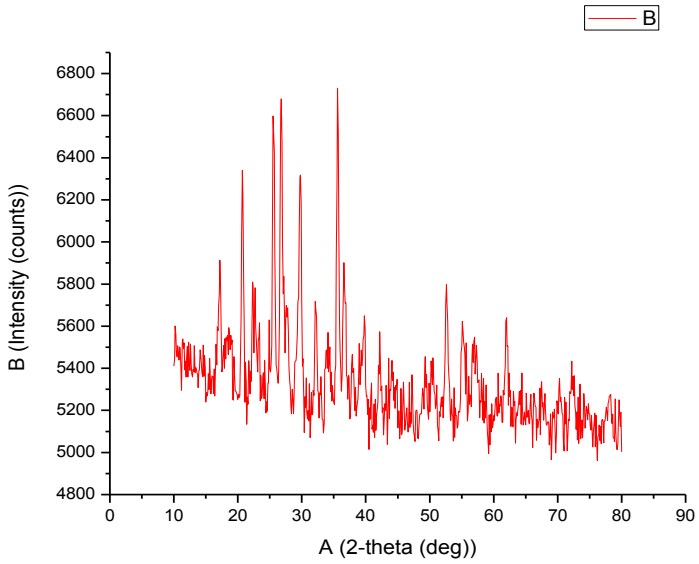


Рисунок 40 - Набор рентгеновских отражений образца $LiFePO_4$ полученного при помощи микроволнового синтеза с добавлением воды

По результатам РФА в образце 3 с добавлением 5% воды обнаружено фазы $LiFePO_4$ со структурой трифиллит, характерный для литий железо фосфат.

Также в качестве жидкого абсорбера был использован этиленгликоль, так как его поглощаемость микроволн достаточна хороша.

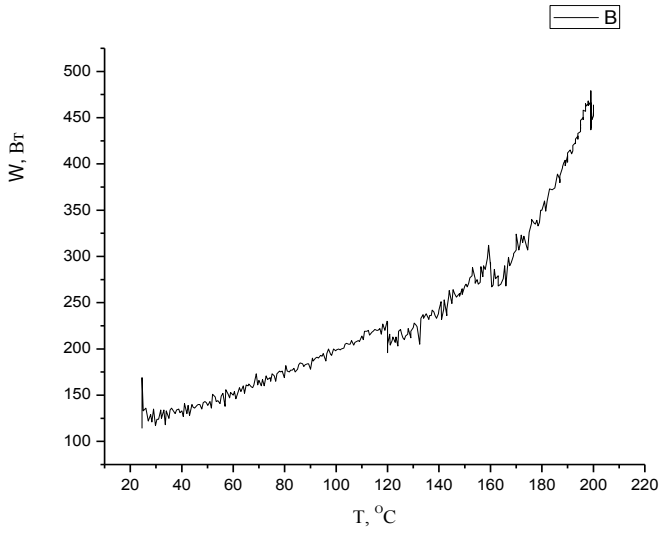


Рисунок 41 - Зависимость мощности от температуры с добавлением этиленгликоля (30 %)

Серия опытов по определению влияния различных абсорберов были проведены, но по рентгенофазовому анализу не выявлено основной фазы $LiFePO_4$. Только в образцах с добавлением воды обнаружена фаза $LiFePO_4$.

В результатах полученных на микроволновом синтезаторе показали эффект поглощения микроволн с различными абсорберами.

Принято долю исходной энергии МВ-излучения, поглощенную образцом и пошедшую на его разогрев, обозначать термином “потери” и называть коэффициентом потерь ε". Отношение коэффициента потерь ε" к диэлектрической постоянной ε' облучаемого материала – это коэффициент рассеяния tgδ = ε" /ε' (тангенс потерь). Значение тангенса потерь характеризует способность данного материала при фиксированной температуре поглощать МВ-излучение определенной частоты и преобразовывать эту энергию в энергию теплового движения. При температуре 25°С значение tgδ для разных веществ изменяется в тысячи раз. Так, при частоте около 2,5 ГГц значение tgδ составляет для воды около 157, а для плавленого кварца – всего около 0,06.

Добавляя воду в исходную смесь, мы наверняка улучшили поглощение, которая обусловлена направленной миграцией присутствующих в растворе ионов под действием внешнего поля. Такая миграция ионов – это фактически протекающий через раствор электрический ток силой I. Прохождение тока I через проводник с сопротивлением R приводит к выделению теплоты, пропорциональной IR^2. Так как сопротивление R возрастает с ростом температуры, а сила переносимого ионами тока I – с ростом их концентрации, то оба этих фактора заметно влияют на тангенс потерь МВ-излучения в растворах. Вот какими теориями мы руководствовали в выборе воды в качестве микроволновых абсорберов

Влияние импульсной подачи микроволн на синтез $LiFePO_4$

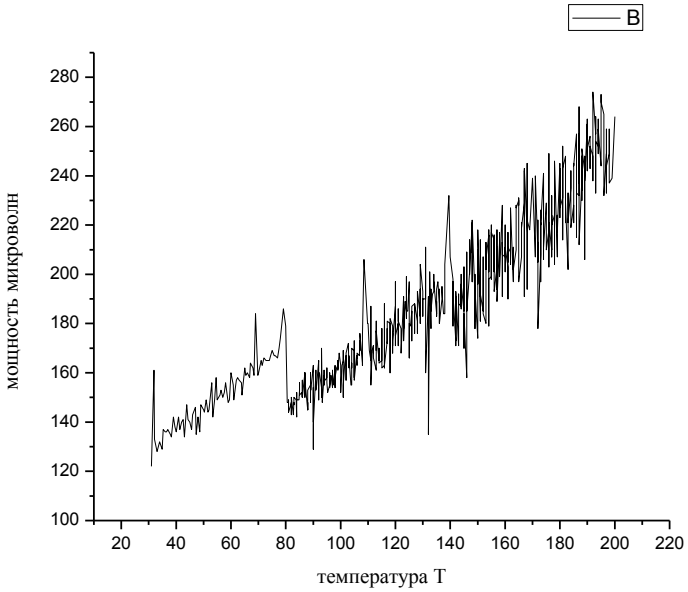


Рисунок 42- Зависимость мощности от времени нагрева

На рисунке указана, зависимость мощности от температуры с импульсной подачей микроволн время выдержки составило 10 минут, как видно из графика зависимость не линейная и образования новой фазы начинается, от 120^0С

виден, скачок, мощности который, свидетельствует о поглощении и образовании новой фазы.

3.4 СИНТЕЗ $LIFEPO_4$ НА ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКЕ

Влияние температуры на синтез $LiFePO_4$

Так как действие абсорбера заключается в генерировании тепла в процессе микроволнового облучения. На основании анализа кривых поглощения показано, что оно начинается после прогрева смеси до 100 ^oC и более, было решено использовать предварительный нагрев реакционной смеси (22^oC – образец 1, 50^oC – образец 2, 120^oC – образец 3) в качестве альтернативы микроволновому абсорберу. Прогрев смеси осуществлялся в течение 20 минут. При этом выбранной температуры и времени прогрева было недостаточно для проведения обычного термического синтеза. После предварительного нагрева, реакционная смесь подвергалась микроволновому облучению мощностью 450 Вт в течение 8 минут. Для предотвращения окисления реакционной смеси в процессе микроволнового облучения зону реакции продували аргоном.

По результатам РФА в образцах 1 и 2 не обнаружено фазы $LiFePO_4$, образец 3 являлся практически чистой монофазой $LiFePO_4$ с небольшой примесью, не идентифицированной фазы (рисунок 43).

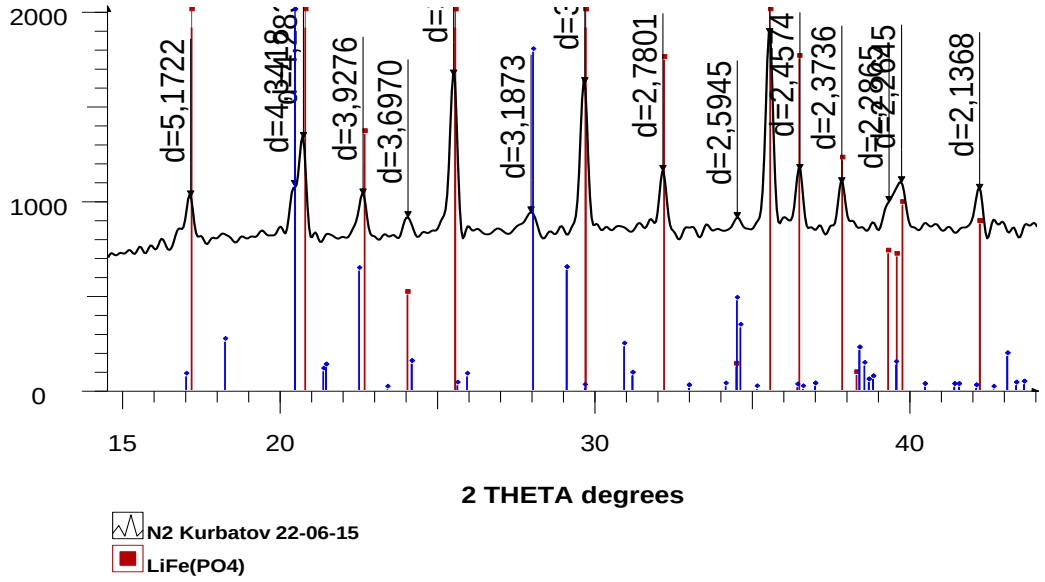


Рисунок 43 - Набор рентгеновских отражений образца $LiFePO_4$ полученного при помощи микроволнового синтеза с предварительным нагревом (T=120^{0}C)

На основании полученных данных были построены графики (рисунок 44) зависимостей температуры по показаниям пирометра от времени облучения:

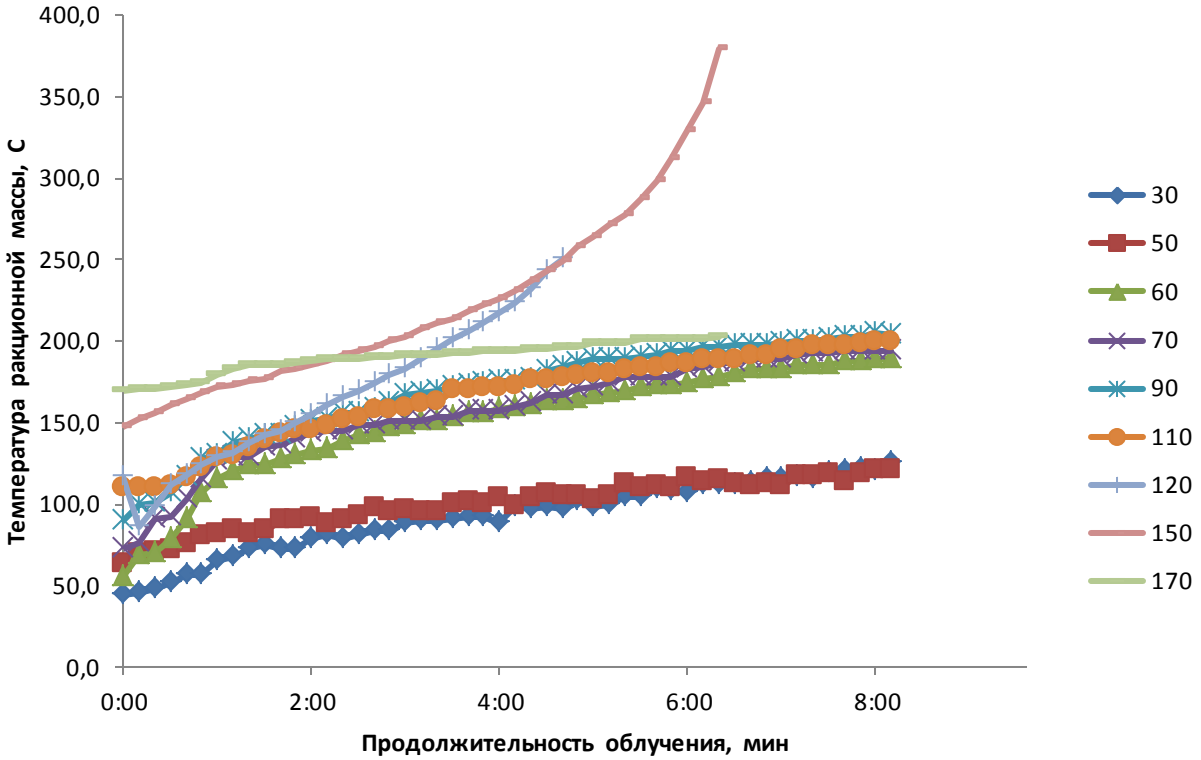


Рисунок 44 – Зависимость температуры от времени облучения при различной температуре предварительной выдержки

Можно заметить, что образцы ведут себя по-разному при температурах ниже 60 и выше. При пониженных температурах зависимость практически линейна и равномерна. При повышенных температурах сначала наблюдается достаточно резкий рост до температуры 70-80 градусов до конца первой минуты, затем все кривые выходят на сравнительно пологий подъем, который не переходит в скачок даже по достижении температуры активации. Весьма вероятно, что данный скачок обусловлен процессом выхода воды из активной массы. До момента выхода основным абсорбером в массе является вода, и она, как более сильный СВЧ – абсорбер, повышает температуру смеси, пока полностью не испарится. Возможно, при повышенных температурах (свыше 120 градусов) вода в составе кристаллической решетки обеспечивает нагрев массы более значительно, увеличивая коэффициент поглощения микроволнового излучения реакционной массой, тем самым запуская процесс микроволнового синтеза[154].

На основании полученных данных можно с уверенностью утверждать, что, начиная с температуры 120 градусов, в массе таблетки идет реакция под действием микроволн согласно результатам РФА.

Также можно заметить, что практически все образцы достигают температуры возможной активации и превышают ее, но синтез без соответствующей выдержки не идет. Вероятно, невозможно достичь температуры активации только посредством микроволн. По всей видимости, во время роста температуры при длительном СВЧ нагреве теряется какой-то компонент, необходимый для синтеза. Можно предположить, это вода.

Микроволновой синтез проходит с предварительным нагреванием свыше 100 ^{0}C, инициируя процесс образования фазы $LiFePO_4$, об этом свидетельствует полученная рентгенограмма образца и результаты, полученные на микроволновом синтезаторе, то есть образуется скачок температуры во времени.

Влияние воды на синтез

При воспроизведении результатов полученных на микроволновом синтезаторе с добавлением воды в процессе микроволнового синтеза наблюдались вспышки пламени, обусловленные появлением искр между частицами угля при микроволновом воздействии.

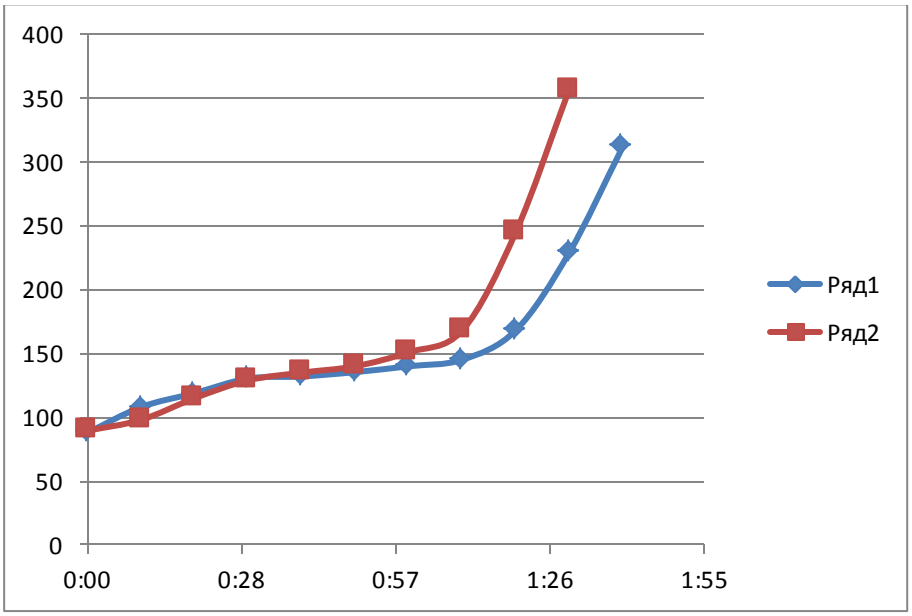
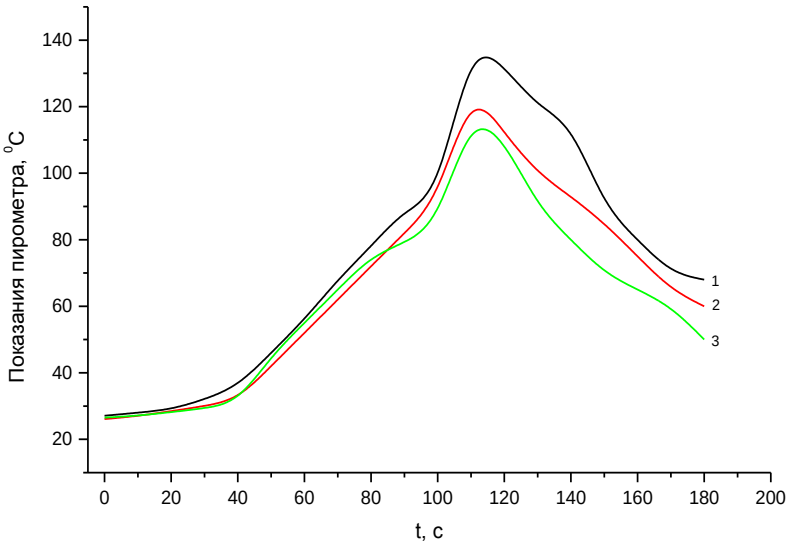


Рисунок 45 – зависимость температуры от времени синтеза без перемешивания

Так как процесс переходил в неконтролируемый режим, нами была проведена серия опытов с периодической подачей микроволнового облучения с интервалом 10, 15, 30 секунд. Общее время микроволнового воздействия было сокращено до 3 минут, чтобы предотвратить воспламенения смеси[155].

Изменение температуры смеси, при СВЧ нагревании импульсным (периодическим) методом представлено на рисунке 46.



1-10, 2- 15, 3-30 секунд

Рисунок 46 - График зависимости температуры смеси от времени импульсного СВЧ облучения

Из графика 4 видно, что происходит нагрев смеси прекурсоров в процессе микроволнового облучения до определенного момента (1 мин 50 секунд). Прекращение нагрева при дальнейшем облучении может быть связано с завершением протекания процесса реакции.

На рисунке 47 показана рентгенограмма синтезированного образца $LiFePO_4$ с помощью импульсного микроволнового воздействия, из которой видно, что получилась чистая фаза лития железофосфата без дополнительных примесей.

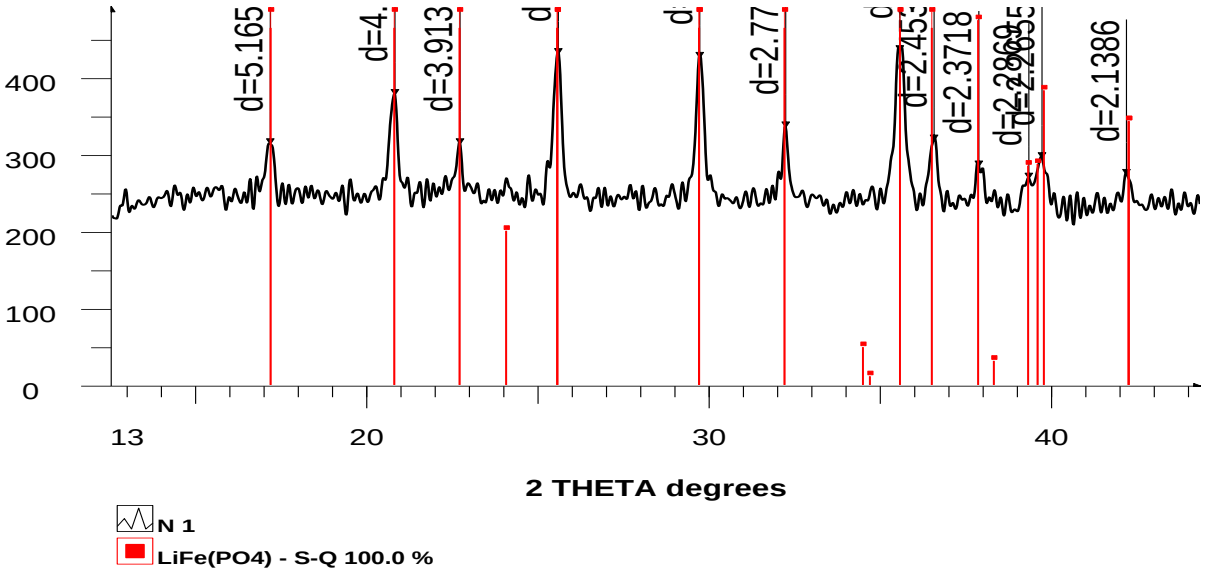


Рисунок 47- Набор рентгеновских отражений образца $LiFePO_4$ полученного при помощи импульсного микроволнового воздействия

Чистая фаза $LiFePO_4$, полученная в опытах с добавлением воды свидетельствует о ее существенном влиянии на процесс микроволнового воздействия, так как в опытах без добавления абсорбера и предварительного нагрева не удавалось получить $LiFePO_4$. Действие воды по нашим представлениям не ограничивается только ее и свойством абсорбировать микроволновое излучения и обеспечивать разогрев смеси прекурсоров для инициации процесса реакции.

Влияния гомогенизации и размера частиц на синтез $LiFePO_4$

Как известно чтобы повысить проводимость и улучшить электрохимические свойства полученных образцов целесообразно было перед синтезом предварительно измельчить и хорошенько перемешать для гомогенизации исходные прекурсоры. Для этого исходную смесь предварительно перемешивали с варьированием времени 15 минут, 30 минут и один час[156].

Эффект перемешивания можно увидеть на полученных результатах РФА и на электрохимических свойствах образцов полученные при предварительном перемешивании (Рисунок 48).

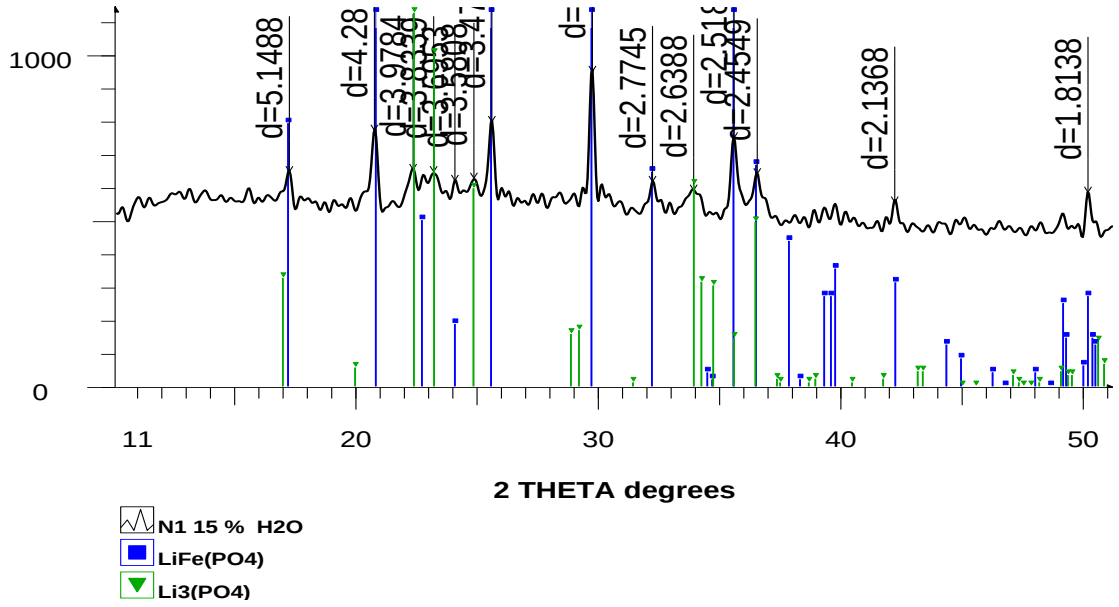


Рисунок 48 - Набор рентгеновских отражений образца $LiFePO_4$ при предварительном перемешивании

Влияние этиленгликоля на процесс синтеза

Далее исследовалось влияние перевода из твердофазной системы к переходу в гидротермальную систему, в котором использовали этиленгликоль в качестве растворителя. В исходную смесь массой 1 г добавляли 1 мл раствора этиленгликоля и подвергали микроволновому воздействию. В процессе микроволнового синтеза с добавлением этиленгликоля наблюдались вспышки пламени, обусловленные испарением этиленгликоля появлением искр между

частицами угля при микроволновом воздействии. Вспышки пламени наблюдались при температуре ниже температуры кипения этиленгликоля [157].

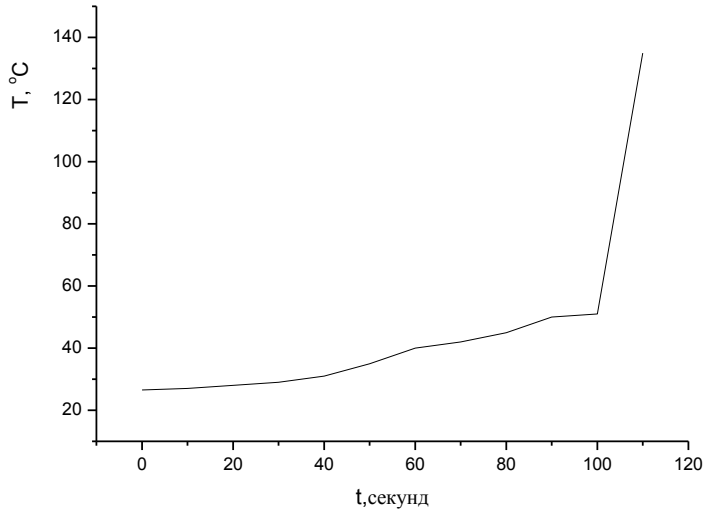


Рисунок 49 - График зависимости температуры смеси от времени СВЧ облучения

На рисунке 50 рентгенограмма синтезированного образца $LiFePO_4$ с добавлением этиленгликоля микроволновым воздействием, есть наличие примесных включений оксида железа (III) ортофосфата лития, что, скорее всего, связано с окислением прекурсоров при возгорании.

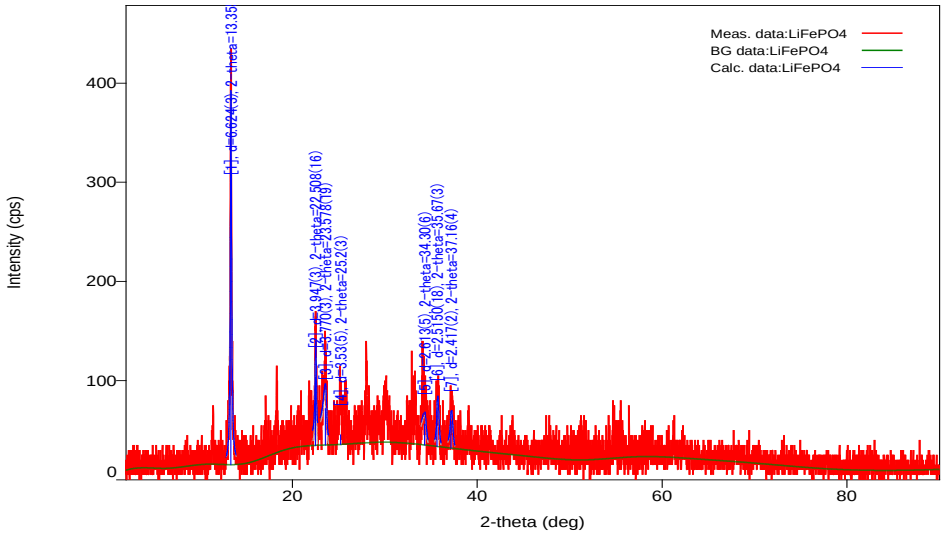


Рисунок 50 - Набор рентгеновских отражений образца $LiFePO_4$ с добавлением этиленгликоля

Влияние замены состояния исходных прекурсоров на синтез

Следующий этап работы заключался в возможной замене состояние исходных прекурсоров. В исходной смеси замена производилась в источнике лития Li_3PO_4 на LiCl не нарушая общую стехиометрию процесса.

$$2LiCl+ Fe_3(PO_4)_2+2C \rightarrow 2LiFePO_4/C+2Cl+PO_4 \quad (2)$$

Исходную смесь состоящую из железафосфата и ацетиленовой сажи добавляли насыщенный раствор LiCl и подвергали микроволновому воздействию, при этом также как и с водой наблюдались вспышки огня. Этому свидетельствует полученная зависимость температуры от времени микроволнового воздействия (Рисунок 51).

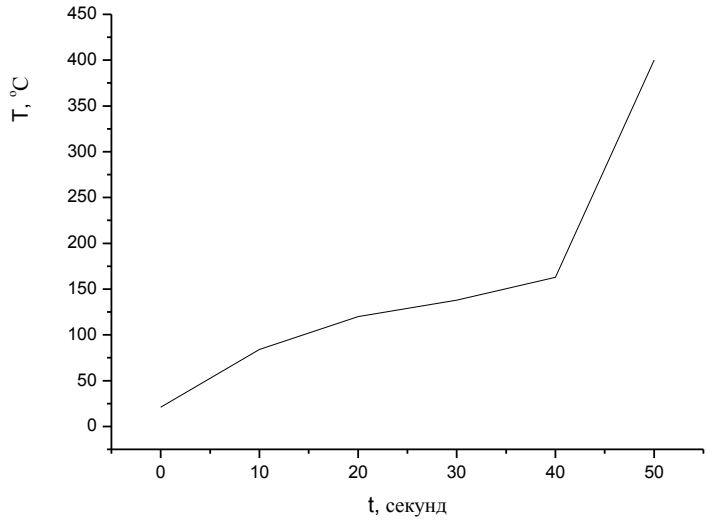


Рисунок 51 - График зависимости температуры смеси от времени СВЧ облучения.

Так как процесс переходил в неконтролируемый режим и только на поверхности, а не во всем объеме смеси целесообразно было использовать предварительную пропитку спрессованной таблетки хлоридом лития. Из гомогенизированной смеси прекурсоров при давлении 60 Бар прессовались таблетки массой 1 грамм. Таблетки помещались заполненный аргоном и с раствором хлорида лития пробирки для предварительной пропитки всей смеси. Пропитка проводилась в течении суток, чтобы таблетки впитали хлорид лития. После проведения стадии пропитки таблетки подвергались микроволновому воздействию. При микроволновом воздействии значение температуры на пирометре не поднималось, на верхней части таблеток образовалась желтая пленка.

Результаты РФА исследуемого образца не показал наличия целевого продукта, присутствовали только исходные прекурсоры. Возможно это связано с неполнотой протекания процесса[158].

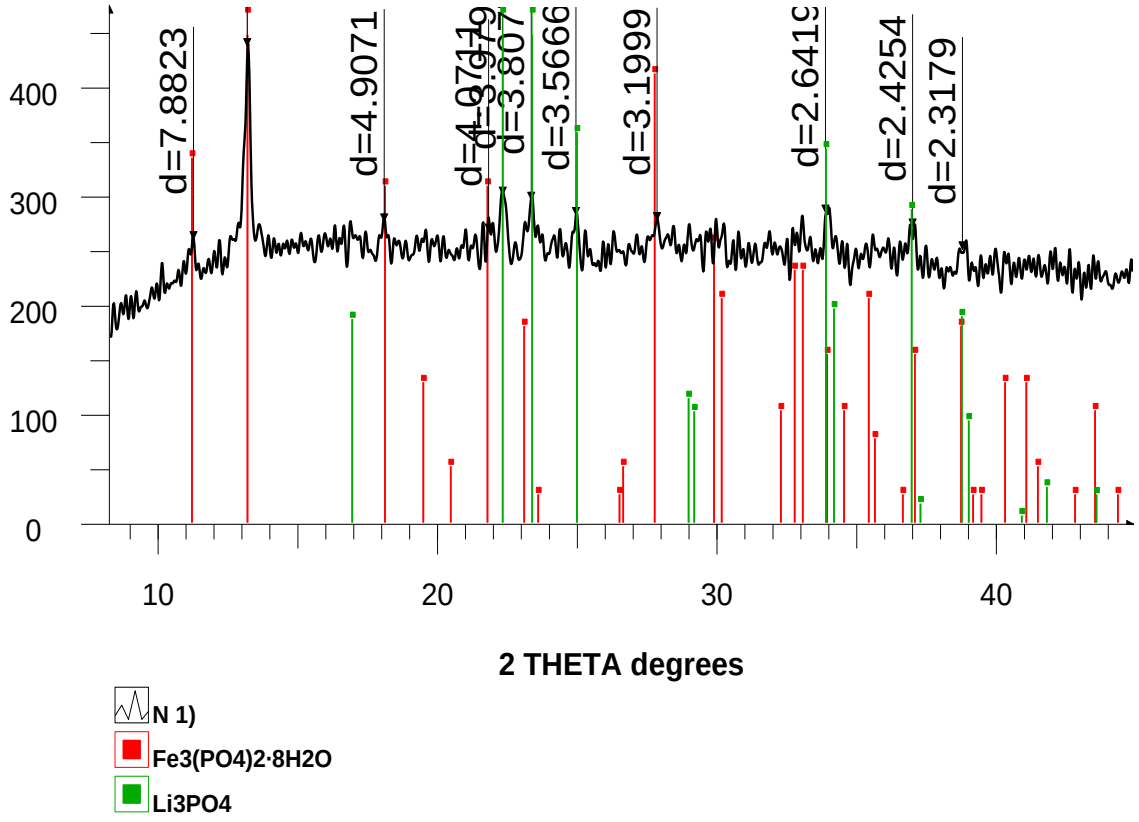


Рисунок 52- Набор рентгеновских отражений образца $LiFePO_4$ при замене прекурсора

Пробовали воспроизвести результаты, полученные на микроволновом синтезаторе, а именно влияние микроволновых абсорберов, жидких растворов солей лития и температуры на синтез.

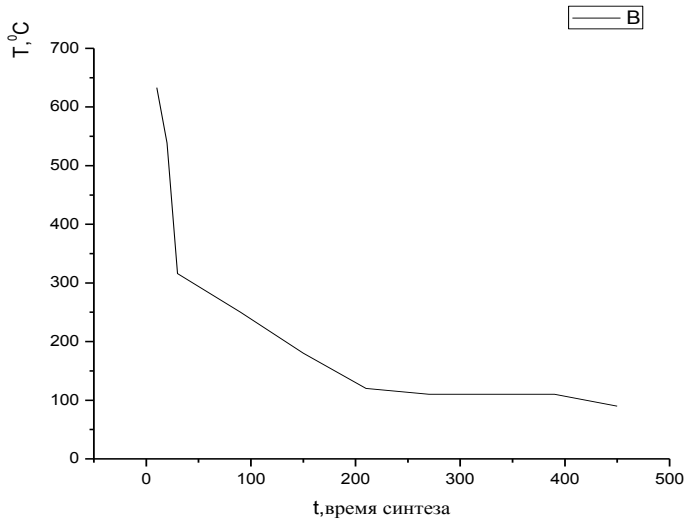


Рисунок 53– Зависимость температуры от времени синтеза при предварительном перемешивании

Как видно из графика в образцах с предварительным перемешиванием виден резкий скачок температуры и образования новой фазы, которые можно доказать результатами РФА.

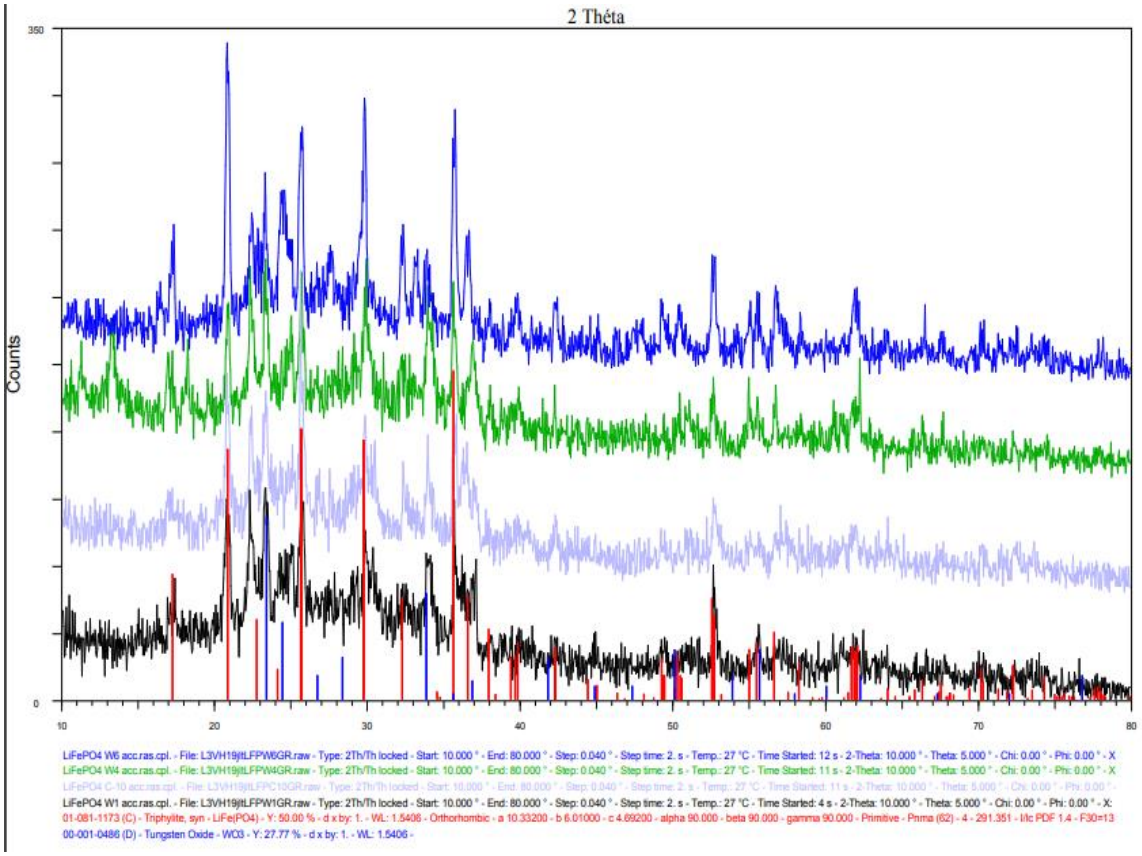


Рисунок 54- Набор рентгеновских отражений образца $LiFePO_4$ при предварительном перемешивании

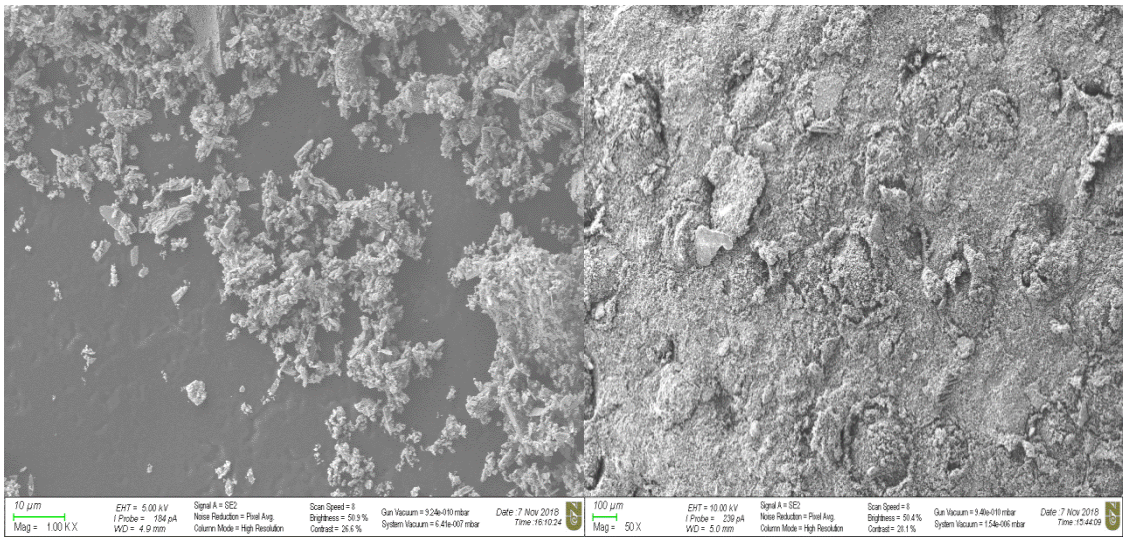


Рисунок 55- Микроснимки образцов без дополнительной гомогенизации

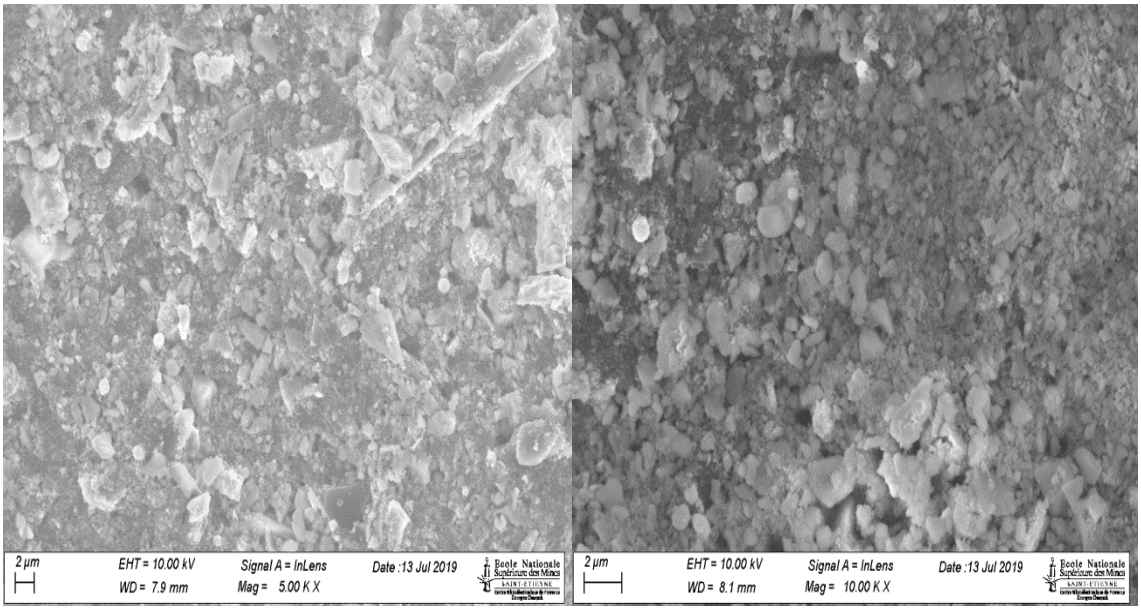
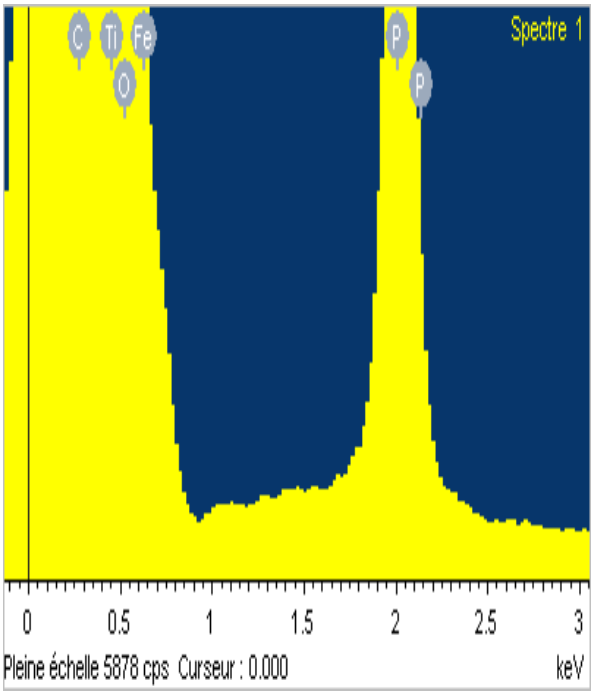


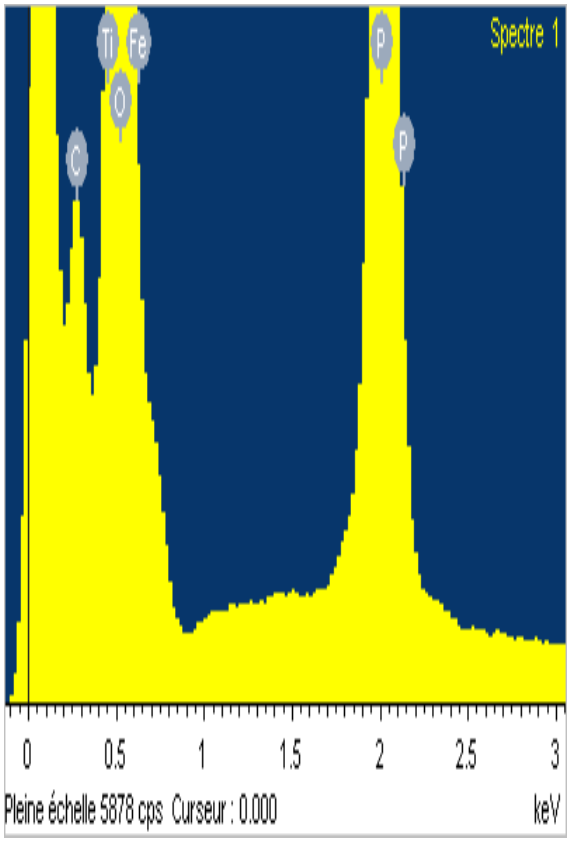
Рисунок 56 - Микроснимки образцов с дополнительной гомогенизации

Как видно из микроснимков образцы, полученные при дополнительной гомогенизации более мелкие, чем в образцах без гомогенизации. Из этого можно прийти к выводу, что дополнительная гомогенизация немаловажно для синтеза и электрохимических свойств $LiFePO_4$..

Также был сделан элементный анализ образцов $LiFePO_4$ с различной концентрацией воды.



Elément	%Masse	%Atomique
C K	57.54	69.83
O K	27.69	25.23
P K	4.73	2.23
Ti K	2.19	0.67
Fe K	7.84	2.05
Totaux	100.00	



Elément	%Masse	%Atomique
C K	16.66	27.64
O K	43.38	54.02
P K	12.60	8.10
Ti K	8.10	3.37
Fe K	19.27	6.87
Totaux	100.00	

Рисунок 57- Элементный анализ образца с концентрацией воды 15%

Наличие Fe, P, O подтверждает LFP. Присутствие пика Ti может быть связано с загрязнением образца в процессе синтеза.

Электрохимические свойства

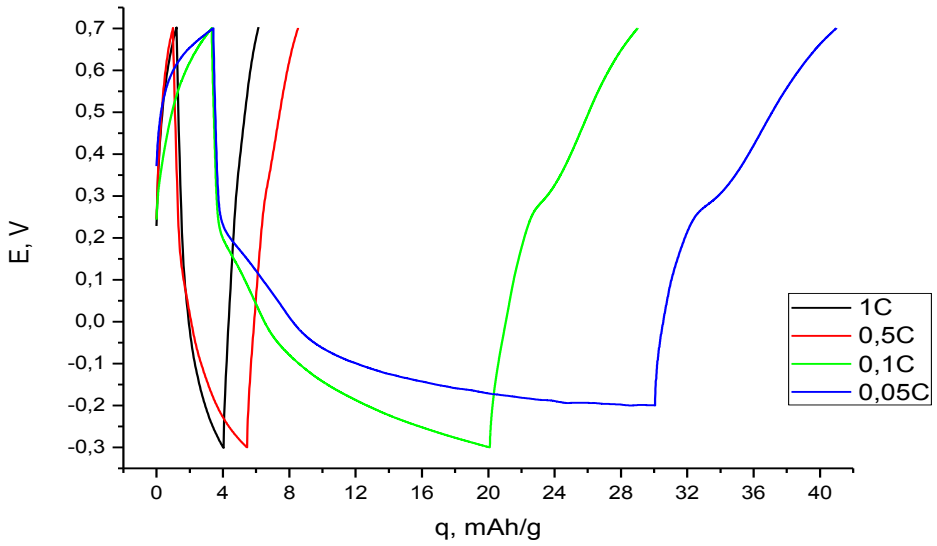


Рисунок 58- без перемешивания не покрытый углеродом порошок $LiFePO_4$

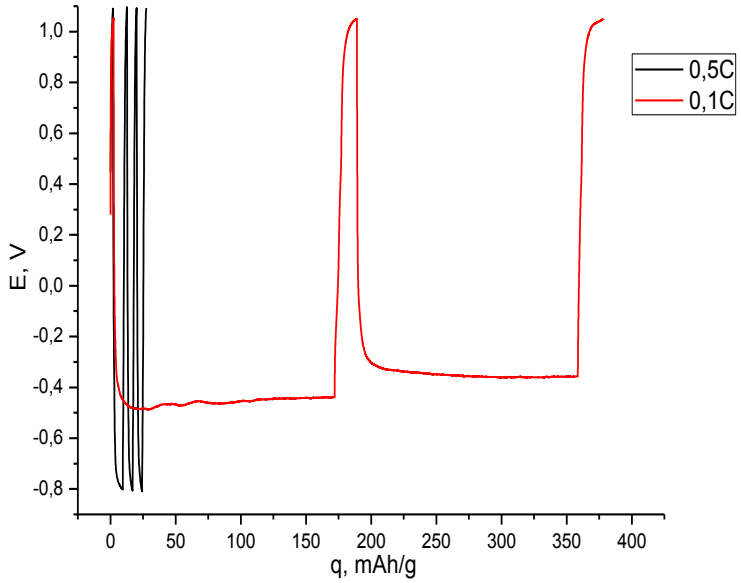


Рисунок 59 - Покрытый углеродом $LiFePO_4$

Емкостные данные готового литий железо фосфата приведены в таблице 8.

Таблица 8- Сводная таблица условий синтеза и емкостных характеристик

Прекурсоры, добавки	Условия синтеза Мощность Время обработки	Процентное содержание литий железа фосфата по РФА	Примеси	Емкость
1	2	3	4	5
Li_3PO_4, $Fe_3(PO_4)_2$*$8H_2O$ 5% H_2O	350 Ватт, 30 минут			4 мА*ч/г
Li_3PO_4, $Fe_3(PO_4)_2$*$8H_2O$ 5% C, 15% H_2O,	500 Ватт, 30 минут	26,7 %	Fe_3O_4 5,3	6 мА*ч/г покрытый углеродом
Li_3PO_4, $Fe_3(PO_4)_2$*$8H_2O$ 5%C, 34% H_2O	500 Ватт, 30 минут	27.1 %	Fe_3O_4 4.4	1 мА*ч/г Не покрытый
Li_3PO_4, $Fe_3(PO_4)_2$*$8H_2O$ 5%C, 5% Li_2CO_3	500 Ватт, 30 минут	Фаза не обнаружена		
Li_3PO_4, $Fe_3(PO_4)_2$*$8H_2O$ H_2O	10, 15, 30 секунд интервал 1100 ватт, 3 минуты	Чистая фаза	Нет	5 мА*ч/г

В таблице 8 указаны условия синтеза прекурсоры и электрохимические свойства полученных образцов. Данные в таблице получены из кривых на которых можно увидеть маленькое значения емкости, которое мы связываем с морфологией $LiFePO_4$ так как исходная смесь не измельчалась до и после синтеза. По литературному обзору мы подчеркивали что один из методов улучшения электрохимических свойств было покрытие углеродом и покрыли свой порошок углеродом, но как видим из кривой емкостные свойства не улучшились так как предварительно и после синтеза не производилось перемешивание, то есть гомогенизация.

3.5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В СИНТЕЗИРОВАННОМ МАТЕРИАЛЕ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ LIFEPO$_4$

Окисление $LiFePO_4$ проводили при постоянном промешивании для более равномерного распределения порошка во всем объеме раствора. Во время окисления измеряли pH и потенциал растовра, а также концентрацию лития с помощью литий селективного электрода Элис-142 Li. Потенциал литий селективного, стеклянного и платинового электрода измерялся относительно хлорсеребряного электрода сравнения с помощью иономера И-160МИ с автоматической записью на компьютер, интервал измерения - 3 с. Все электроды подвергались калибровке с помощью стандартных растворов . По данным калибровочного графика, полученных с помощью литий селективного электрода рассчитывали концентрацию лития в растворе, а следовательно, степень и скорость делитирования $LiFePO_4$[151].

Для избежания диффузионных ограничений, связанных с недостатком окислителя, был проведен опыт по определению оптимального молярного соотношения окислителя к $LiFePO_4$. Так как пероксид водорода имеет повышенную скорость разложения в щелочной среде, и реакция окисления $LiFePO_4$ является гетерогенной, необходимо рассматривать молярное отношение окислителя к окисляемому веществу намного больше 1., т. е. избыток.

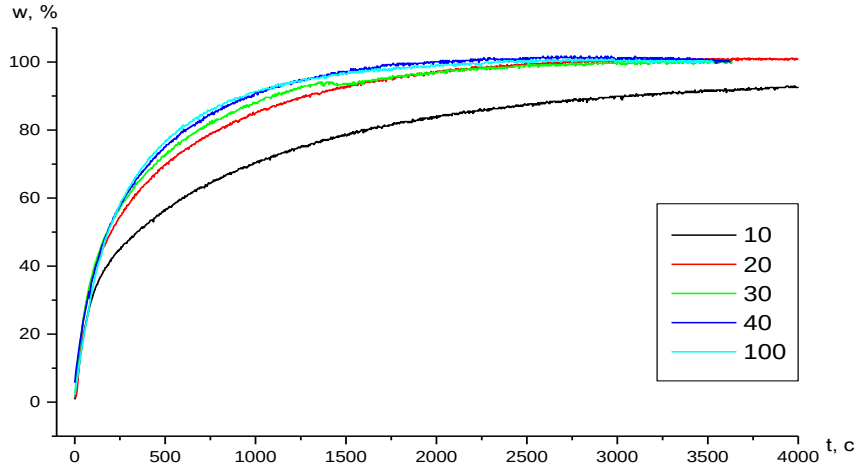


Рисунок 60 – Влияние концентрации окислителя на скорость окисления $LiFePO_4$

При десятикратном превышении окислителя по отношению к окисляемому веществу наблюдается медленная скорость деинтерколяции лития, и с ростом соотношения возрастает. Выход процесса окисления из режима диффузионных ограничений наблюдается при 40 кратном избытке окислителя. Дальнейшее увеличение концентрации пероксида водорода (в 100 раз - голубая кривая, рисунок 59) не приводит к видимым изменениям в скорости реакции. В последующих опытах по определению кинетических параметров процесса, использовали область концентраций вне диффузионного режима переноса окислителя к частицам $LiFePO_4$[153]

После оптимизации процесса окисления и определения времени полного окисления окислили синтезированный $LiFePO_4$ до необходимой степени проработки фиксируя время окисления, отфильтровали, высушили и определили структурный состав материала.

Так при полном окислении всей массы $LiFePO_4$ более чем за 2000 секунд получается чистый продукт окисления $FePO_4$ (рисунок 61).

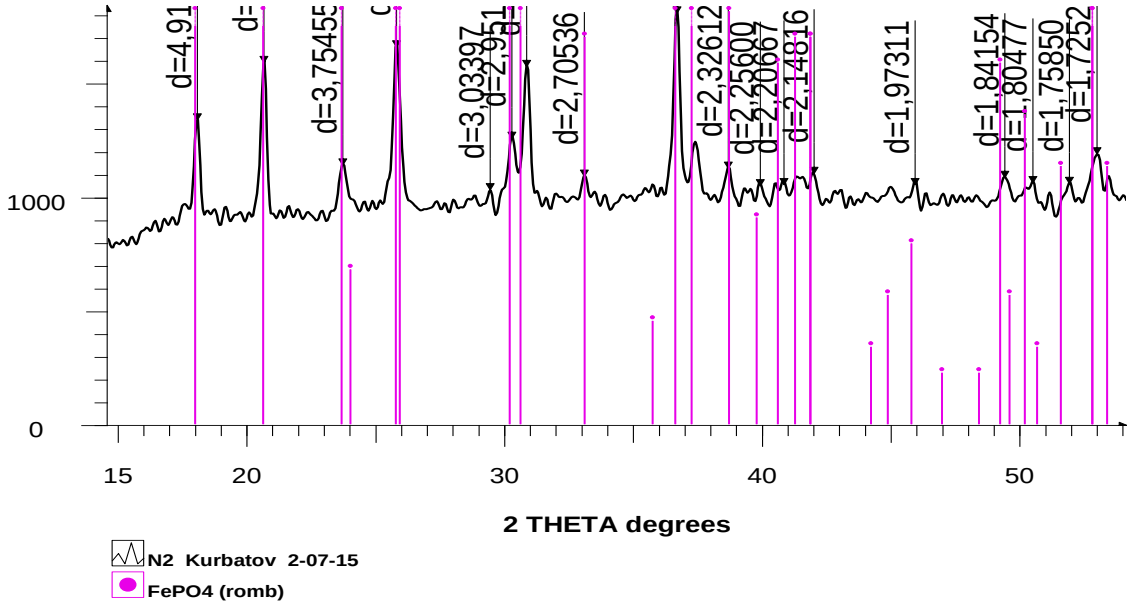


Рисунок 61 – Результаты РФА для полностью окисленного образца $LiFePO_4$ пероксидом водорода в водной среде

Результатом химического окисления $LiFePO_4$ является гетерозит ($FePO_4$), из литературных данных известно, что рентгенофазовый анализ электрохимически окисленного образца $LiFePO_4$ регистрирует эту же фазу. Наличие монофазы $FePO_4$ с ярко выраженной кристаллической структурой после химического окисления свидетельствует о чистоте исходного материала $LiFePO_4$ и малом содержании или практическом отсутствии дефектов в нем. Параметры решетки окисленного материала: a=9.8157 Å; b= 5.7880 Å; c= 4.7772 Å, практически идентичны литературным данным для структуры гетерозит [7].

3.6 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ СИНТЕЗИРОВАННОГО КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА $LiFePO_4$

Электрохимические характеристики, реализуемые в процессах заряда и разряда литий-ионной батареи определяются, прежде всего, качеством используемой активной массы электродов. Применительно к катодному материалу лития железофосфату это определяется параметрами кристаллической структуры материала и его дисперсностью. Однако, эти параметры не являются исчерпывающими и обеспечение качества электрода в значительной степени зависит также от того, каким образом электрод сформирован из его составных частей. Огромную роль здесь играет то, как распределяется на подложке не только активный материал, но и электропроводящая добавка, призванная обеспечить хороший электронный контакт, как между частицами активного материала, так и их с подложкой.

Все эти задачи оптимального формирования электродного композита для обеспечения высоких удельных характеристик также решались в рамках данной работы.

В данной главе проведена отработка метода изготовления катода и представлены результаты электрохимических испытаний синтезированного катодного материала и определения основных электрохимические характеристики: емкость, обратимость, циклируемость.

Схема приготовления катода на основе синтезированного $LiFePO_4$ представлена на рисунке 62.

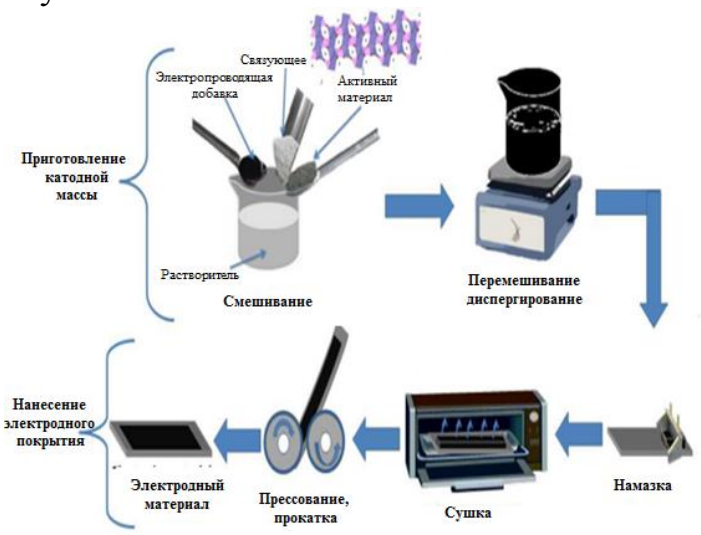


Рисунок 62 – Схема изготовления катода литий-ионного элемента

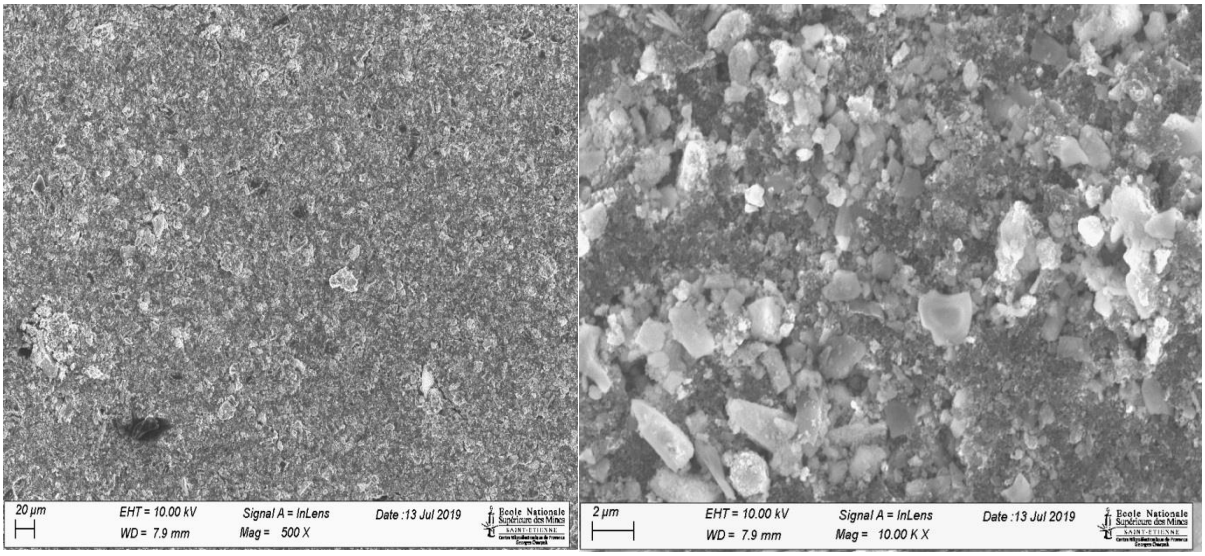


Рисунок 63 – Поверхность готового электрода

Хороший контакт между активным материалом, сажей и PVDF наблюдается на рисунке 63.

Циклические эксперименты проводили с использованием потенциостата-гальваностата VMP3 (BioLogic, France). Кривые гальваностатического заряда / разряда были получены при приложенной плотности тока C / 10 в диапазоне потенциалов 2,4 - 4,2 В против Li / Li +. C / n означает, что батарея полностью заряжена или разряжена до полной емкости хранения в течение n часов (для этой работы C / 10 = 4,2 A г -1).

На рисунке 63 показаны профили гальваностатического напряжения заряда / разряда, выполненные в C / 10 для электрода LFP. Наличие различного плато заряда и разряда соответствует реакции извлечения и введения Li + с LFP согласно уравнению 1.

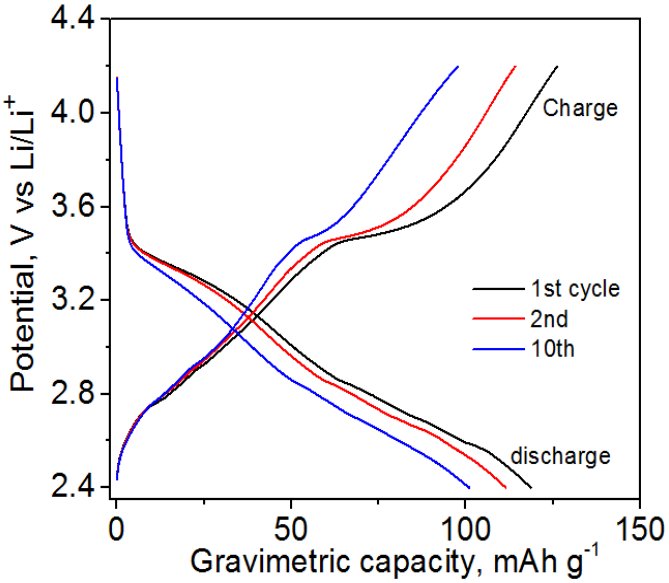


Рисунок 64 – Гальваностатическая зарядно-разрядная кривая образца C / 10 в течение 10 циклов.

Плато соответствуют реакции Li^+ с LFP согласно: $LiFePO_4 \rightleftharpoons FePO_4 + Li^+ + e^-$

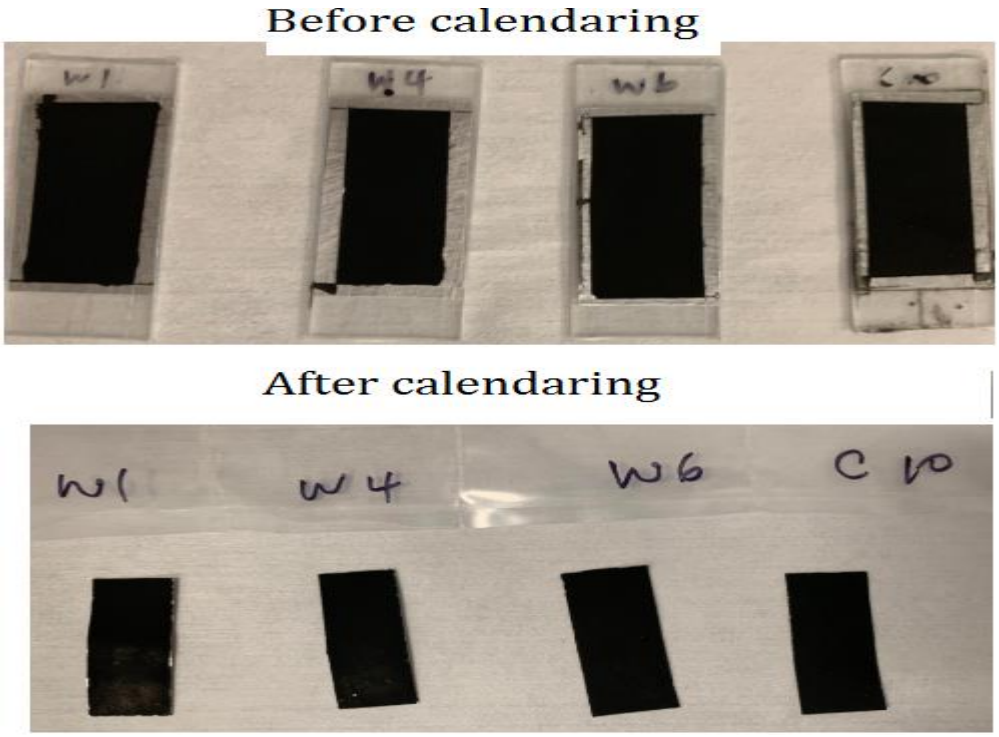


Рисунок 65 – Электроды до и после измельчения

Испытания электрохимических характеристик (гальваностатический заряд-разряд) проводили с использованием стандартной двухэлектродной ячейки Swagelok, которые были собраны в перчаточном боксе, заполненном аргоном высокой чистоты (Ar), в котором содержание кислорода и влаги составляло <2 ч / млн. В качестве электрода сравнения использовали Li-фольгу диаметром 9 мм. Сепаратор из стекловолокна Whatman (диаметром 9 мм) замачивали в электролите гексафторфосфата лития в этиленкарбонатном (EC) и диэтиленкарбонатном (DEC) электролите (1 M $LiPF_6$ EC / DEC всоотношении 1: 1)

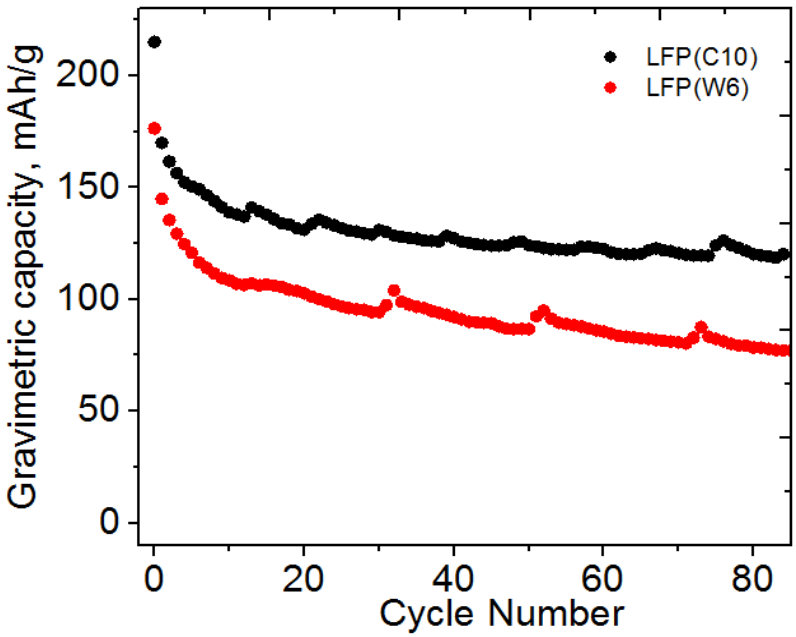


Рисунок 66- Срок службы электродов при токе C/10

По сравнению с предыдущим результатом была получена лучшая стабильность электрода. Электрохимические характеристики, полученные для LFP (C10), превосходят характеристики LFP (W6).

На рис. 66 показаны показатели срока службы электрода LFP при C / 10 в течение 90 циклов. LFP (образцы C10) показывает превосходную емкость по сравнению с электродами W6.

3.7 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА СИНТЕЗА LIFEPO$_4$

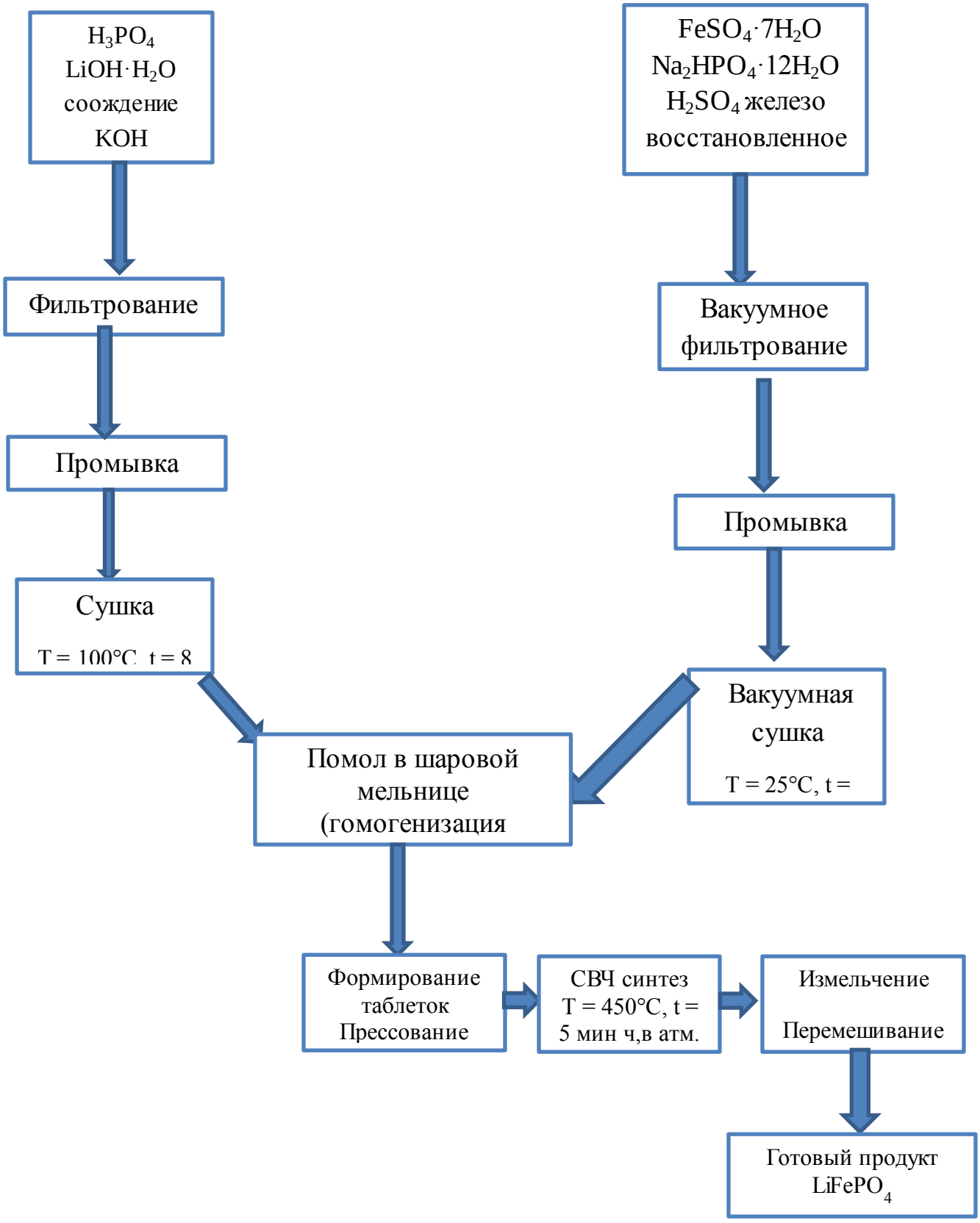


Рисунок 67- Принципиальная схема получения $LiFePO_4$ микроволновым методом

На рисунке 67 показана принципиальная схема получения $LiFePO_4$. Первая стадия получения фосфатных прекурсоров которая влючает в себя синтез прекурсоров, сушку, гомогенизацию (измельчение), прессование, перемешивание, СВЧ синтез и получение готового продукта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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. Разработана принципиальная схема получения $LiFePO_4$ микроволновым методом из фосфатных прекурсоров.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ozawa K. Lithium-*ion* rechargeable batteries with $LiCoO_2$ and carbon electrodes: The $LiCoO_2$/C system // Solid State Ion. - 1994.- Vol. 69, P. 212
2. Pistoia G., Zane D., Zhang Y. J. An Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of the Electronic and Ionic Transport Properties of Spinel $LiMn_2O_4$//Electrochem. Soc. – 1995. -Vol. 142. P. 2551.
3. Resimers J. N., Dahn J. R., Sacken U. Effects of impurities on the electrochemical properties of $LiCoO_2$ // Electrochem. Soc. – 1993.- Vol. 140. P. 2752.
4. Li W., Resimers J. R., Dahn J. R. In situ X-Ray diffraction and electrochemical studies of $Li_{(1-x)}NiO_2$ // Electrochem. Soc. - 1993.- Vol. 67. P. 123.
5. Dahn J. R., Sacken U., Juzkow M. W., Al-Janaby H. J. Rechargeable $LiNiO_2$/carbon cells // Electrochem. Soc. – 1991. -Vol. 138. P. 2207.
6. Koetschay I., Richard M. N., Dahn J. R., Soupart J. B., Rousche J. C. Orthorhombic // Electrochem. Soc. – 1995.- Vol. 142. P. 2906.
7. Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. B. Phospho-olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries // Electrochem. Soc. – 1997.- Vol. 44. P. 1188 – 1194.
8. Chung S. Y., Bloking J. T., Chiang Y. M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. // Nat. Matter.-2002. -V. 1. P. 123.
9. Molenda J., Stoklosa A., Bak T. Modification in the electronic structure of cobalt bronze Li_xCoO_2 and the resulting electrochemical properties // Solid State Ion – 1989.- Vol. 36. P. 53.
10. Shimakawas Y., Numata T., Tabuchi J. Verwey-type Transition and Magnetic Properties of the $LiMn_2O_4$ Spinels // Solid State Chem. – 1997.- P. 131-138
11. Ymada A., Chung S. C., Hinikuma K. J. Optimized $LiFePO_4$ for lithium battery cathodes // Electrochem Soc.– 2001. P. 148.
12. Gobot P., Cabanas M. S., Laffont L., Levasseur S., Carlach P., Hamelet S., Tarason J. M., Masquelier C. Room-temperature single-phase Li insertion/extraction in nanoscale Li_xFePO_4 // Nat. Mater – 2008. -Vol. 7. P. 741.
13. Gaberscek M., Dominko R., Jamnik J. Is small particle size more important than carbon coating an example study on $LiFePO_4$ cathodes // Electrochem. Commun. – 2007.-Vol. 9. P. 2778–2783.
14. Chen J., Wang S., Whittingham M.S. Hydrothermal synthesis of cathode materials // J. Power Sources. - 2007.- Vol. 174. P. 442–448.
15. Jin B., Gu H.-B. Preparation and characterization of $LiFePO_4$ cathode materials by hydrothermal method // Solid State Ionics – 2008. -Vol. 178 P. 1907–1914.
16. 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.

17. Ravet N., Gauthier M., Zaghib K., Goodenough, J.B., Mauger A., Gendron, F., Julien, C.M. Mechanism of the Fe^{3+} reduction at low temperature for $LiFePO_4$ synthesis from a polymeric additive // Chemistry of Materials. -2007.- Vol. 19. P. 2595-2602.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. Morgan D., Van der Ven A., Ceder G. Li Conductivity in LixMPO4 (M = Mn, Fe, Co, Ni) Olivine Materials // Electrochem. Solid-State Lett.- 2004.- Vol. 7. P. 30-32.
22. Franger S., Bourbon C.,Cras F. L. Optimized lithium iron phosphate for high-rate electrochemical applications // J. Electrochem. Soc. - 2004.- Vol. 151. P. 1024.
23. Chen J., Wang S., Whittingham M.S. Hydrothermal synthesis of cathode materials // J. Power Sources.- 2007.- Vol. 174. P. 442-448.
24. Jin B., Gu H.-B. Preparation and characterization of LiFePO4 cathode materials by hydrothermal method // Solid State Ionics.- 2008.- Vol. 178 P. 1907-1914.
25. Chen J., Wang S., Whittingham M.S. Hydrothermal synthesis of cathode materials // J. Power Sources. -2007.- Vol. 174. P. 442-448.
26. Jin B., Gu H.B. Preparation and characterization of LiFePO4 cathode materialsby hydrothermal method // Solid State Ion. – 2008. - Vol.178. P. 1907-1914.
27. Meligrana G., Gerbaldi C., Tuel A., Bodoardo S., Penazzi N. Hydrothermal synthesis of high surface LiFePO4 powders as cathode for Li-ion cells // J. PowerSources.-2006.-Vol. 160. P. 516-522.
28. Bodoardo S., Gerbaldi, Meligrana G., Tuel A., Enzo S., Penazzi N. Optimization of some C. parameters for preparation of nano structured $LiFePO_4$/C cathode // Ionics .-2009.- Vol. 15. P. 19-26.
29. Ou X., Liang G., Wang L., Xu S., Zhao X. Effects of magnesium doping onelectronic conductivity and electrochemical proper ties of $LiFePO_4$ preparedvia hydrothermal route // J. Power Sources.-2008.- Vol. 184. P. 543-547.
30. Jin E.M., Jin B., Jun D.K., Park K.H., Gu H.B., Kim K.W. A study on theelectrochemical characteristics of LiFePO4 cathode for lithium polymer batteriesby hydrothermal method // J. Power Sources.-2008.-Vol. 178. P. 801-806.
31. 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.-2008.- Vol. 178. P. 1676-1693.
32. Sangeeta D., LaGraff J.R. Inorganic Materials Chemistry Desk Reference, seconded. CRC Press, Florida, USA, 2005.
33. Bergna H.E., Roberts W.O. Colloidal Silica: Fundamentals and Applications, second ed.,CRC Press, Florida, USA, 2006.
34. Brinker C.J., Scherer G.W. Solgel Science: The Physics and Chemistry of Solgel Processing,Academic Press Inc., San Diego, CA, 1990.
35. Hench L.L., West J.K. The SolGel process // Chem. Rev.-1990.- Vol. 90 P.3372.
36. Rana K., Sil A., Ray S. Synthesis of ribbon type carbon nanostructure using $LiFePO_4$ catalyst and their electrochemical performance // Mater. Res. Bull.-2009.- Vol. 44. P.2155-2159.
37. Arumugam D., Kalaignan 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.-2009.- Vol. 13. P. 301-307.
38. Dominko R., Goupil J.M., Bele M., Gaberscek M., Remskar M., Hanzel D., et al.,Impact of $LiFePO_4$/C composites porosity on their electro chemical performance // J. Electrochem. Soc.-2005.- Vol. 152, № 5.-P. A858-A863.
39. Yang J., Xu J.J. NonaqueousSolGel synthesis of high performance LiFePO4 // Electrochem. Solid-State Lett.-2004. - Vol. 7. P. A515-A518.
40. 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.- 2008.- Vol. 184. P. 444-448.
41. 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
42. 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.
43. Huang C., Ai D., Wang L., Hel X. Rapid synthesis of LiFePO4 by co-precipitation //Chem. Lett.-2013.-Vol. 42, № 10.- P.1191-1193.
44. 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. -2009.- Vol. 54.P. 4595-4599.
45. Konarova M., Taniguchi I. Preparation of $LiFePO_4$/C composite powders by ultrasonic spray pyrolysis followed by heat treatment and their electrochemical properties // Mater. Res. Bull. -2008. - Vol. 43. P. 3305-3317.
46. Xu Zh., Xu L., Lai Q., Ji X. Comparison between different LiFePO4 synthesis routes //Mater. Chem. Phys.- 2007.- Vol. 105. P. 80-85.

47. Striebel K., Shim J., Sierra A., Yang H., Song X., Kostecki R., McCarthy K. The development of low cost LiFePO4-based high power lithium-ion batteries // J. Power Sources.- 2007.- Vol. 146. P. 33-38.
48. 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.-2008.- Vol. 179. P. 415-419.
49. Cho T.H., Chung H.T. Synthesis of olivine type LiFePO4 by emulsion drying method // J.Power Sources.-2004.- Vol. 133.P.272-276.
50. 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.-2004.-Vol. 49. P. 4213-4222.
51. Myung S.T., Chung H.T. Preparation and characterization of LiMn2O4 powders by the emulsion drying method // J. Power Sources.-1999. - Vol. 84 P. 32-38.
52. Myung S.T., Kumagai N., Komaba S., Chung H.T. Preparation andelectrochemical characterization of $LiCoO_2$ by the emulsion drying method // J. Appl. Electrochem.-2000.- Vol. 30. P. 1081-1085.
53. Gotoh K., Masuda H., Higashitani K. Powder Technology Handbook, seconded. Marcel Dekker Inc., New York, 1997.
54. 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.-2003. - Vol. 5. P. 839-842.
55. Wang L., Huang Y., Jiang R., Jia D. Preparation and characterization of nanosized $LiFePO_4$ by lowheatingsolidstate coordination method and microwave heating // Electrochim. Acta.-2007.- Vol. 52. P. 6778-6783.
56. Beninati S., Damen L., Mastragostino M. MW assisted synthesis of LiFePO4for high power applications // J. Power Sources.-2008. – Vol.180.P. 875-879.
57. Murugan A.V., Muraliganth T., Manthiram A. Rapid microwave solvothermal synthesis of phosphoolivinenanorods and their coating with a mixedconducting polymer for lithium ion batteries // Electrochem. Commun.-2008. - Vol. 10. P. 903-906.
58. Bykov Y.V., Rybakov K.I., Semenov V.E. High temperature microwave processing of materials // J. Phys. D Appl. Phys.-2001. - Vol. 34.P. R55-R75.
59. Li W., Ying J., Wan C., Jiang C., Gao J., Tang C. Preparation and characterization of $LiFePO_4$ from NH4FePO4 · H2O under different microwave heating conditions // J. Solid State Electrochem.-2007.- Vol. 11 , № 6 .- P. 799-803.
60. Zhang Y., Feng H., Wu X., Wang L., Zhang A., Xia T., et al., Onestep microwave synthesis and characterization of carbon modified nanocrystalline LiFePO4 // Electrochim. Acta. -2009. - Vol. 54, № 11. - P. 3206-3210.
61. Zhang W.J. Structure and performance of LiFePO4 cathode materials: a review // J. Power Sources.- 2011.- Vol. 196. P. 2962-2970.

62. 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.-2007.-Vol 166, № 1.-P. 260-265.
63. Zou H., Zhang G., Shen P.K. Intermittent microwave heating synthesized highperformance spherical LiFePO4/C for Li-ion batteries // Mater. Res. Bull.-2010.- Vol. 45. P. 149-152.
64. 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 anolivine structured material, LiFePO4 // Inorg. Chem.-2009.-Vol. 48, № 17.-P. 8271-8275.
65. Guo X.F., Zhan H., Zhou Y.H. Rapid synthesis of LiFePO4/C composite bymicrowave method // Solid State Ion.-2009. - Vol. 180. P. 386-391.
66. Wold A., Dwight K. Solid State Chemistry: Synthesis, Structure, and Properties of Selected Oxides and Sulphides. Chapman & Hall Inc., New York, 1993.
67. Zou H., Zhang G., Shen P.K. // Mater Res Bull.- 2010.- Vol. 45. P. 149.
68. Amol Naik, Jian Zhou, Chao Gao1, Lin Wang (2014). Microwave Assisted Solid State Synthesis of LiFePO4/C Using Two Different Carbon Sources // Int. J. Electrochem .-2014.-Vol. 9. P. 6124-6133.
69. Wang L., Jia D., Huang Y. Microwave synthesis method of lithium iron phosphate anode material for lithium secondary batteries // Faming Zhuanli Shenqing. 2008; CN 101121508A 20080213.
70. Gong Z., Yang Y. // Energy Environ. Sci.-2011.- Vol. 4. P. 3223.
71. Murugan V.A., Muraliganth T., Manthiram A. // Electrochem. Commun.-2008. - Vol. 10. P. 903.
72. Dimesso L., Spanheimer C., Jacke S., Jaegermann W. 2011. Ionics. 17 429.
73. 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. // Chem. Mater.-2013.- Vol. 25. P. 768.
74. BBilecka I., Hintennach A., Djerdj I., Novak P., Niederberger M. Efficient microwaveassisted synthesis of LiFePO4 mesocrystals with high cycling stability // Journal of Materials Chemistry.- 2009.- Vol. 19. P. 5125-5128.
75. Lianhong Zhang, Hongyu Liangb Rapid Synthesis of $LiFePO_4$ Nanoparticles by Microwave Assisted Hydrothermal Method Russian Journal.
76. Devaraju K.M., Honma I. // Adv. Energy Mater.- 2012.- Vol. 2. P. 284.
77. Ji H., Yang G., Ni H., Roy S., Pinto J., Jiang X. // Electrochim. Acta.- 2011.-Vol. 56. P.3093.
78. Yong Zhang∗, Hui Feng, Xingbing Wu, Lizhen Wang, Aiqin Zhang, Tongchi Xia, Huichao Dong, Minghao Liu One-step microwave synthesis and characterization of carbonmodified nanocrystalline LiFePO4// Electrochimica Acta.-2009.- Vol. 54. P. 3206-3210.
79. Bao S.J., Liang Y.Y., Li H.L. // 2005. Mater. Lett.-2005.-Vol. 59.P. 3761.

80. Zhang Y., Dua P., Wang L., Zhang A., Song Y., Li X., Lv Y. // Synthetic Met.-2011. - Vol. 161.P. 548.
81. Zhang Q., Jiang W., Zhou Z., Wang S., Guo X., Zhao S., Ma G.// 2012. Solid State Ionics.-2012.-Vol.51.P. 254
82. Lache, P. Nolan, and J. Crane, "Electric Cars : Plugged In Batteries must be included," *Dtsch. Bank Secur.*, no. June, 2008.
83. A. Shukla and T. Kumar, "Materials for next-generation lithium batteries," // *Curr. Sci.*-2008.- vol. 94. P. 314, 2008.
84. "Литий России: Минерально-сырьевые ресурсы, инновационные технологии, экологическая безопасность: Материалы Всероссийского научно- практического совещания с международным участием," 2011, p. 202.
85. Курбатов. А. П. Сивохин В.В., Трусов И.А., "Проблемы получения монофазы LiFePO4 в твердофазном синтезе методами спекания и СВЧ-синтеза.," in Актуальные проблемы и перспективы развития литиевых хит. Материалы научно-практической конференции, посвященной 35-летию исследований литиевых источников тока в Казахстане и 75-летию их основателя Костынюка Вячеслава Павловича., 2012, pp. 135–149.
86. Yun N.J., Ha H.W., Jeong K.H., Park H.Y., Kim K., Synthesis and electrochemical properties of olivine e-type LiFePO4/C composite cathode material prepare from a poly (vinyl alcohol) containing precursor,// J. Power Sources.-2006.- Vol. 160. P. 1361
87. Zhuang D.G., Xin-Bing Z., Jian X., Jian T.U., Tie-Jun Z., Gao-Shao C., One-stepsolid-state synthesis and electrochemical performance of Nb-doped $LiFePO_4$/C// Acta Phys. Chim. Sin.-2006.- Vol. 22, № 7.- P. 840–844.
88. Kandhasamy S., Nallathamby K., Minakshi M., Role of structural defects inolivine cathodes// Prog. Solid State Chem.-2012. - Vol. 40. P. 1–5.
89. Shin H.C., Cho W.I., Jang H., Electrochemical properties of the carbon coated LiFePO4 as a cathode material for lithium-ion secondary batteries // J. Power Sources .- 2006.- Vol. 159, № 2.- P. 1383–1388.
90. Ait-Salan A., Zaghib K., Mauger A., Gendron F., Julien C.M., Magnetic studies of the carbon thermal effect on $LiFePO_4$// Phys. Stat. Sol. -2006.- Vol. A 203, № 1.- P. R1–R3.
91. Huang Y.H., Park K.S., Goodenough J.B., Improving lithium batteries by tethering carbon coated LiFePO4 to polypyrrole// J. Electrochem. Soc.-2006.- Vol. 153, № 12. - P. A2282.
92. Thorat I.V., Mathur V., Harb J.N., Wheeler D.R., Performance of carbon-filtercontaining LiFePO4 cathodes for high power applications // J. Power Sources.-2006.- Vol. 162. P. 673.
93. Li W., Gao J., Ying J., Wan C., Jiang C., Preparation and characterization of $LiFePO_4$ from a novel precursor of NH_4FePO_4 H_2O, // J. Electrochem. Soc.-2006.-Vol.153, № 9. - P. F194.
94. Lu C.Z., Fey G.T.K., Kao H.M., Study of $LiFePO_4$ cathode materials coated with high surface area carbon, //J. Power Sources.-2009.-Vol. 189 P. 155–162.

95. Nakamura T., Miwa Y., Tabuchi M., Yamada Y., Structural and surface modifications of LiFePO4 olivine particles and their electrochemical properties, //J. Electrochem. Soc. Soc.-2006.-Vol.153, № 6. – P. A1108.
96. Chang Z.R., H.J. Lv , H.W. Tang, Li H.J., Yuan X.Z., Wang H., Synthesis and characterization of high-density $LiFePO_4$ composites as cathode materials for lithium-ion batteries, // Electrochim. Acta.-2009.- Vol. 54. P. 4595.
97. Sun C.S., Zhou Z., Xu Z.G., Wang D.G., Wei J.P., Bian X.K, Improved high-rate charge/discharge performances of LiFePO4 via V-doping,// J. Power Sources.-2009.-Vol. 193.P.841.
98. Huang X, He X., Jiang C., Tian G., Influence on power performances of metal oxide additives for $LiFePO_4$ electrodes, // Ionics.-2014.-Vol. 20, № 11.- P.1517–1523.
99. Hannoyer B., Prince A.A.M., Jean M., Liu R.S., Wang G.X., Mossbauer study on $LiFePO_4$ cathode material for lithium ion batteries,// Hyperfine Interact.-2006.-Vol. 167. P. 767.
100. Wu S.H., Chen M.S., Chen C.J., Fu Y.P., Preparation and characterization of TI4+– doped $LiFePO_4$ cathode materials for lithium-ion batteries, // J. Power Sources.-2009.-Vol. 189.P. 440.
101. Raza S., Sevi M., Synthesis and characterization of olivine phosphate cathode material with different particle sizes for rechargeable lithium-ion batteries,// Mater. Chem. Phys.-2013.-Vol. 140. P. 659–664.
102. Ravet N., Chourinard Y., Magnan J.F., Besner S., Gauthier M., Armand M, Electroactivity of natural and synthetic triphylite, // J. Power Sources.-2001.- P. 503
103. Liu H., Fu L.J., Zhang H.P., Gao J, Li C, Wu Y.P., et al., Effects of carbon coatings on nanocomposite electrodes for lithium-ion batteries, Electrochem.// Solid-State Lett.-2006.- Vol. 9, № 12.- P.A529.
104. Doeff M.M., Hu Y, McLarnon F., Kostecki R. Effect of surface carbon structure on the electrochemical performance of $LiFePO_4$ // Electrochem. Solid State Lett. -2003.- Vol. 6. P. 207-209.
105. Kadoma Y., Kim J.M, Abiko K., Ohtsuki K, Ui K, Kumagai N. Optimization of electrochemical properties of $LiFePO_4$/C prepared by an aqueous solution method using sucrose // Electrochem. Acta. -2010.- Vol. 55. P. 1034-1041.
106. Doeff M.M, Wilcox J.D, Kostecki R., Lau G. Optimization of carbon coatings on $LiFePO_4$ // J. Power Sources. -2006.- Vol. 163. P. 180-184.
107. Myung S.T. , Komaba S. , Hirosaki N., Yashiro H, Kumagai N. Emulsion drying synthesis of olivine $LiFePO_4$/C composite and its electrochemical properties as lithium intercalation material // Electrochem. Acta. -2004.- Vol. 49. P. 4213-4222.
108. Wang K., Cai R., Yuan T., Yu X., Ran R., Shao Z. Process investigation, electrochemical characterization and optimization of $LiFePO_4$/C composite from mechanical activation using sucrose as carbon source // Electrochem. Acta. -2009.- Vol. 54. P. 2861-2868.

109. Liu H., Li C., Zhang H.P., Fu L.J., Wu Y.P., Wu H.Q., Kinetic study on LiFePO4/C nanocomposite synthesized by solid state technique, //J. Power Sources.-2006.- Vol.159.P. 717.
110. Park S.B., Park C.K., Hwang J.T., Cho W.I., Jang H, The origin of the residual carbon in $LiFePO_4$ synthesized by wet milling,// Bull. Korean Chem. Soc.-2011.-Vol. 32, № 2.- P.536–540.
111. Cho Y.D., Fey G.T.K., Kao H.M. The effect of carbon coating thickness on the capacity of $LiFePO_4$/C composite cathodes // J. Power Sources. -2009.- Vol. 189. P. 256-262.
112. Zhang S.S., Allen J.L., Xu K., Jow T.R. Optimization of reaction condition for solid-state synthesis of $LiFePO_4$-C composite cathodes // J. Power Sources. -2005.- Vol. 147. P. 234-240.
113. Liang G., Wang L., Ou X., Zhao X., Xu S. Lithium iron phosphate with high-rate capability synthesized through hydrothermal reaction in glucose solution // J. Power Sources. -2008.- Vol. 184. P. 538-542.
114. Awarke A., Lauer S., Pischinger S., Wittler M. Percolation–tunneling modeling for the study of the electric conductivity in $LiFePO_4$ based Li-ion battery cathodes // J. Power Sources. -2011.- Vol. 196. P. 405-41.
115. Kadoma Y., Kim J.M., Abiko K., Ohtsuki K., Ui K., Kumagai N. Optimization of electrochemical properties of $LiFePO_4$/C prepared by an aqueous solution method using sucrose // Electrochem. Acta. -2010.- Vol. 55. P. 1034-1041.
116. Myung S.T., Komaba S., Hirosaki N., Yashiro H., Kumagai N. Emulsion drying synthesis of olivine $LiFePO_4$/C composite and its electrochemical properties as lithium intercalation material // Electrochem. Acta. -2004.- Vol. 49. P. 4213-4222.
117. Hu G.R., Gao X.G., Penh Z.D., Du K., Liu Y.J. Synthetic $LiFePO_4$/C without using inert gas // Chin. Chem. Lett. -2007.- Vol. 18. P. 337-440.
118. Dominko R., Bele M., Gaberscek M., Remskar M., Hanzel D., Pejovnik S., Jamnik J. Impact of the carbon coating thickness on the electrochemical performance of $LiFePO_4$/C composites // J. Electrochem. Soc. -2005.- Vol. 152. P. 607-610.
119. Chen Z., Dahn J.R. Reducing carbon in $LiFePO_4$/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density // J. Electrochem. Soc. -2002.- Vol. 149. P. 1184-1189.
120. Zhang W.J. Comparison of the rate capacities of LiFePO4 cathode materials // J. Electrochem. Soc. -2010.- Vol. 157. P. 1040-1046.
121. Teng T.H., Yang M.R., Wu S.H., Chiang Y.P. Electrochemical properties of $LiFe_{0.9}Mg_{0.1}PO_4$ / carbon cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis // Solid State Commun. -2007.- Vol. 142. P. 389-392.
122. Hong S.A., Kim S.J., Kim J., Lee B.G., Chung K.Y., Y.W. Lee, Carbon coating on lithium iron phosphate ($LiFePO_4$): comparison between continuous supercritical hydrothermal method and solid-state method //Chem. Eng. J.- 2012.- Vol. 198–199. P. 318–326.

123. Avci E., Enhanced cathode performance of nano-sized lithium iron phosphate composite using polytetrafluoroethylene as carbon precursor // J. Power Sources.-2014.- Vol. 270. P.142–150.
124. Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Goodenough J.B., Phospho-olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries// J. Electrochem. Soc.-1997.-Vol.144, № 4. - P. 1188.
125. Kim D.H., Kim J., Synthesis of $LiFePO_4$ nanoparticles in polyol medium and their electrochemical properties// Electrochem. Solid-State Lett.-2006.-Vol. 9, № 9.- P. A439.
126. Xia Y., Yoshio M., Noguchi H., Improved electrochemical performance of $LiFePO_4$ by increasing its specific electrochemistry // Electrochim. Acta.-2006.-Vol. 52, № 1.- P. 240–245.
127. 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.-2006.-Vol. 160.P.516.
128. Franger S., Benoit C., Bourbon C., Le Cras F., Chemistry and electrochemistry of composite $LiFePO_4$ materials for secondary lithium batteries // J. Phys. Chem. Solids.-2006.-Vol. 67. P.1338.
129. Odani A., Nimberger A., Markovsky B., Sominski E., Levi E., Kumar V.G., et al., Development and testing of nano materials for rechargeable lithium batteries // J. Power Sources.-2003.-Vol. 517.P. 119–121.
130. Wong H.C., Carey J.R., Chen J.S., Physical and electrochemical properties of $LiFePO_4$/C composite cathode prepared from aromatic diketone-containing precursors // Int. J. Electrochem. Sci.-2010.-Vol. 5. P. 1090–1102.
131. Shahid R., Murugavel S., Synthesis and characterization of olivine phosphate cathode material with different particle sizes for rechargeable lithium-ion batteries// Mater. Chem. Phys.-2013.-Vol. 140. P. 659–664.
132. Wang G.X., Bewlay S.L., Konstantinov K., Liu H.K., Dou S.X., Ahn J.H. Physical and electrochemical properties of doped lithium iron phosphate electrodes // Electrochem. Acta. -2004.- Vol. 50. P. 443-447.
133. Chung S.Y.,. Bloking J.T, Chiang Y.T. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes // Nat. Mater. -2002.- Vol. 1. P. 123-128.
134. Roberts M.R., Vintins G., Owen J.R. High-throughput studies of $Li_{1-x}Mg_{x/2}FePO_4$ and $LiFe_{1-y}Mg_yPO_4$ and the effect of carbon coating // J. Power Sources. -2008.- Vol. 179. P. 754-762.
135. Sun C.S., Zhang Y., Zhang X.J., Zhou Z. Structural and electrochemical properties of Cl-doped $LiFePO_4$/C J. Power Sources. -2010.- Vol. 195. P. 3680-3683.
136. Wagemaker M., Ellis B.L., Lutzenkirchen-Hecht D., Mulder F.M., Nazar L.F. Proof of supervalent doping in olivine LiFePO4 // Chem. Mater. -2008. - Vol. 20. P. 6313-6315.
137. Liao X.Z., He Y.S., Ma Z.F., Zhang X.M., Wang L. Effects of fluorine-substitution on the electrochemical behavior of $LiFePO_4$/C cathode materials // J. Power Sources. -2007.- Vol. 142. P. 720-725.

138. Dedryvère R., Maccario M., Croguennec L., Le Cras F., Delmas C., Gonbeau D. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Investigations of Carbon-Coated Li_xFePO_4 Materials // Chem. Mater. -2008.- Vol. 20. P. 7164-7170.
139. Li J., Yao W., Martin S., Vaknin D. Lithium ion conductivity in single crystal $LiFePO_4$ // Solid State Ionics. -2008. -Vol. 179. P. 2016-219.
140. Fisher C.A., Hart Prieto V.M., Islam M.S. Lithium battery materials LiMPO4 (M = Mn, Fe, Co, and Ni): Insights into defect association, transport mechanisms, and doping behavior // Chem. Mater. Solid State Ionics. -2008.- Vol. 20. P. 5907-5915.
141. Atnold G., Garche J., Hemmer R., Strobele S., Vogler C., Wohlfahrt-Mehrens M. Fine-particle lithium iron phosphate $LiFePO_4$ synthesized by a new low-cost aqueous precipitation technique // J. Power Sources. -2003. -Vol. 119. P. 247-251.
142. Takahashi M., Tobishima S., Takei K., Sakurai Y. Reaction behavior of $LiFePO_4$ as a cathode material for rechargeable lithium batteries // Solid State Ionics. -2002. -Vol. 148. P. 283-289.
143. Dahn J.R., Fuller E.W., Obrovac M., von Sacken U. Thermal stability of Li_xCoO_2, Li_xNiO_2 and λ-MnO_2 and consequences for the safety of Li-ion cells // Solid State Ionics. -1994.- Vol. 69. P. 265-270.
144. Dodd J.L., Yamazi R., Fultz B. Phase diagram of LixFePO4 // Electrochem. Solid State Lett. -2006.-Vol. 9. P. 151-155.
145. Delacourt C., Poizot P., Tarascon J.M., Masquelier C. The existence of a temperature-driven solid solution in Li xFePO4 for $0 \leq x \leq 1$ // Nat. Mater. -2005.- Vol. 4. P. 254-260.
146. Meethong N., Huang H.S., Carter W.C., Chiang Y.M. Size-Dependent Lithium Miscibility Gap in Nanoscale $Li_{1-x}FePO_4$ // Electrochem. Solid State Lett. -2007. -Vol. 10 P. 134-138.
147. Okubo M., Asakura D., Mizuno Y., Kim J.-D., Mizokawa T., Kudo T., and Honma I. Switching Redox-Active Sites by Valence Tautomerism in Prussian Blue Analogues $A_xMn_y[Fe(CN)_6]\cdot nH_2O$ (A: K, Rb): Robust Frameworks for Reversible Li Storage // J. Phys Chem. Lett. -2010, -Vol.1 P. 2063–2071.
148. Andersson A. S., Thomas J. O. The source of first-cycle capacity loss in $LiFePO_4$ // J. Power Sources -2001. -Vol. 97-98. P. 498
149. Delmas C., Maccario M., Croguennec L., Le Cras F., Weill F. Lithium deintercalation in $LiFePO_4$ nanoparticles via a domino-cascade model // Nat. Mater. -2008. -Vol. 7 P. 665-671.
150. Chen G., Song X., Richardson T. J., Metastable Solid-Solution Phases in the $LiFePO_4/FePO_4$ System J. Electrochem. Soc. -2007, -Vol.154, P.A627–A632
151. Kasavajjula U. S., Wang C., Arce P. E., // Discharge Model for LiFePO4 Accounting for the Solid Solution Range J. Electrochem. Soc. -2008. -Vol. 155, P. A866–A874
152. Kurbatov A. P., Malchik F. I., Galeyeva A. K., , Davydchenko D. S.,Rakhimova A. K., Lepikhin M. S., and Kamysbayev D. Kh., Chemical Oxidation of $LiFePO_4$ in Aqueous Medium as a Method for Studying Kinetics

of Delithiation,// Russian journal of Electrochemistry.-2018/- Vol. 54, № 3.- P. 225- 233

153. Курбатов А.П., Галеева А.К., Лепихин М.С., Рахимова А.К., Электрохимическое формирование и свойства нанотрубок рутила для электродов литий-ионного аккумулятора // Вестник КазНИТУ.- 2016.- №5.с. 111
154. Рахимова А.К. Курбатов А.П., Галеева А.К., Лепихин М.С. Микроволновой синтез железофосфата лития в качестве высокоэффективного катодного материала для ЛИА // Вестник национальной академии наук РК.-2018.- т. 1,с. 17-26
155. РАХИМОВА А.К., ГАЛЕЕВА А.К. МИКРОВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ ЖЕЛЕЗОФОСФАТА ЛИТИЯ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ // Вестник КазНТУ.- 2019.- № 4, с. 640-647
156. РАХИМОВА А.К., ГАЛЕЕВА А.К Методы синтеза литий железа фосфата: микроволновой синтез перспективный метод для синтеза $LiFePO_4$, // Химический журнал Казахстана.-2019.- № 3. с. 217-229
157. Рахимова А.К. Исследование влияния микроволновых абсорберов и температуры на процесс синтеза литий железо фосфата микроволновым методом, XL Международная научно-практическая конференция, Научная дискуссия: Вопросы математики, физики, химии, биологии, №4(32), Москва, Россия с 90, 2016 г
158. Rakhimova A.K., Kurbatov A.P., Galeeva A.K. Malchik F.I., The influence of microwave absorbers on $LiFePO_4$ synthesis, The 4^{th} International Conference on Nanomaterials And Advanced Energy Storage Sistems", 11.08.2016-13.08.2016 г
159. Rakhimova A.K., Kurbatov A.P., Galeeva Effects of absorbers on the synthesis of lithium iron phosphate for lithium-ion batteries, 7^{th}International Conference on Nanomaterials And Advanced Energy Storage Sistems, 7.08.2019-9.08.2019г.