

В.А. Галагуз*, С.М. Мальований, Е.В. Панов

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛІВ LiFePO₄ У СЕРЕДОВИЩІ ІОННОЇ РІДИНИ З ВИКОРИСТАННЯМ НВЧ-НАГРІВУ

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

* e-mail: vgalaguz@ukr.net

Запропоновано рідкофазний метод синтезу LiFePO₄ у середовищі холін хлориду та діетиленгліколю під дією мікрохвильового нагріву. З потужністю НВЧ-випромінювання 920 та 1150 Вт отримано нанокристалічний LiFePO₄ без домішок. Шляхом відпаляння LiFePO₄ з глюкозою або яблучною кислотою синтезовано вуглецевий композит LiFePO₄/C. Знято раманівські спектри одержаних композитів та визначено, що вибір органічного прекурсорю не впливає на природу вуглецевого покриття ($I_D/I_G \sim 1$). Ємність катодного матеріалу на основі LiFePO₄/C становить ~130 мА·год/г для струму 0.1С.

К л ю ч о в і с л о в а: літій-іонні батареї, LiFePO₄/C, НВЧ-синтез, раманівська спектроскопія.

ВСТУП. Наразі електромагнітне випромінювання надвисокочастотного (НВЧ) діапазону з частотою від 2 до 20 ГГц застосовується для отримання багатьох неорганічних сполук, зокрема і літій ферум(II) фосфату [1]. Використовують при цьому два підходи — твердофазний синтез і синтез у розчині. Умовою розігріву при НВЧ-синтезі є поглинання надвисокочастотного випромінювання реакційним середовищем, де можливо декілька механізмів нагріву. У твердофазному синтезі необхідні реагенти, що мають електронну або іонну провідність. При синтезі в розчинах використовують два типи рідин: полярні розчинники та іонні рідини. В полярних середовищах розігрів відбувається по механізму дипольної поляризації, що виникає через осциляцію диполів молекул при їх взаємодії з НВЧ-випромінюванням. Коливання молекул розчинника в НВЧ-полі передається в реакційне середовище у вигляді діелектричних втрат і молекулярного тертя, що в результаті приво-

дить до виділення тепла. Іонні середовища краще підходять для перетворення мікрохвильового випромінювання в тепло, ніж полярні, через сильну взаємодію іонних рідин з полем надвисокочастотного випромінювання за рахунок іонної провідності. Однак широкомасштабна реалізація іонних рідин у мікрохвильовому синтезі ускладнюється їх чутливістю до повітря і вологості, токсичністю та високою вартістю деяких з них [2]. Тому необхідні подальші дослідження для пошуку середовищ, які зберігають переваги і не містять недоліків традиційних іонних рідин. На наш погляд, одним з таких перспективних реакційних середовищ є нове покоління іонних рідин — DES (deep eutectic solvents — глибоко евтектичні розчинники), що утворені з холін хлориду (ChCl) і діетиленгліколю (DEG).

Для ChCl–DEG характерна низка особливих властивостей, які вигідно відрізняють їх від інших іонних рідин: вони дешеві, нетоксичні, надзвичайно прості в приготуванні.

© В.А. Галагуз, С.М. Мальований, Е.В. Панов, 2019

Крім того, DES на основі ChCl та DEG легко розчиняють оксиди й солі багатьох металів, які є мало чи зовсім нерозчинні в інших розчинниках [3, 4].

З викладених вище міркувань для синтезу нанокристалів LiFePO_4 нами обрано іонну рідину складу ChCl-DEG . Ця комбінація приводить до утворення суміші з відносно високою температурою кипіння ($\sim 250^\circ\text{C}$) і низьким тиском парів, а наявність вільних іонів та полярної рідини DEG дозволяє використовувати два механізми нагріву: діелектричні втрати в полярній рідині (дипольна поляризація) та іонну провідність, яка добре підходить для створення середовища мікрохвильового синтезу.

Задачами даної роботи є вивчення взаємодії прекурсорів в іонній рідині ChCl-DEG , встановлення фазового складу, структури, морфології продукту синтезу, впливу органічного прекурсорю на природу вуглецю при синтезі композиту LiFePO_4/C , а також електрохімічне тестування катодного матеріалу на основі отриманого LiFePO_4/C .

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтез LiFePO_4 проводили наступним чином. Суміш діетиленгліколю і холін хлориду поміщали в конічну колбу та за допомогою мішалки з терморегулятором перемішували протягом години при температурі 80°C зі швидкістю 300 об/хв. Після чого додавали амоній ферум(II) фосфат, ацетиленову сажу та ацетат літію, перемішували ще 30 хв та поміщали в мікрохвильову піч. Синтезували в різних режимах мікрохвильового нагріву, де варіювалась потужність НВЧ-випромінювання та час нагріву. При такому нагріві з використанням потужності печі в діапазоні 460–690 Вт (40–60 хв) у реакцію вступає лише частина вихідних реагентів. Про це свідчить наявність на дифрактограмі яскраво вираженого піку амоній ферум(II) фосфату при $2\theta \sim 10^\circ$ (рис 1, *a-e*), інші піки відповідають LiFePO_4 .

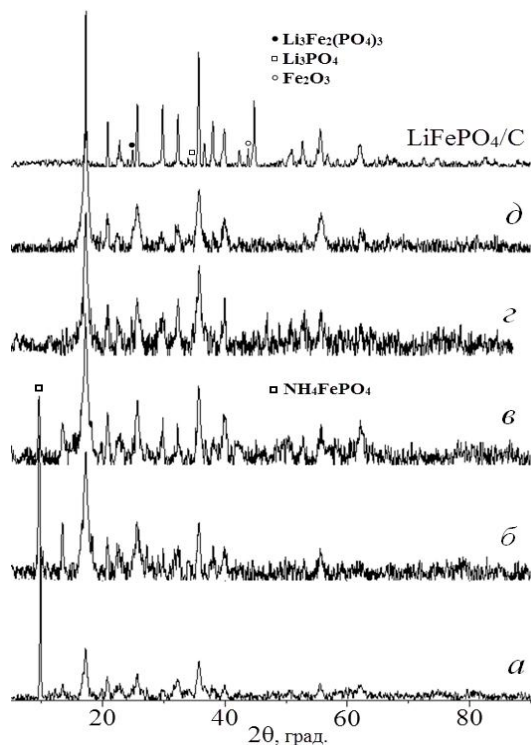


Рис. 1. Рентгенограми отриманих порошків при різних режимах мікрохвильового нагріву: потужність 460 Вт (*a*); 460–690 (*б*); 690 (*в*); 920 (*г*); 1050 Вт (*д*) та відпаленого композиту LiFePO_4/C .

Синтез з потужністю 920 Вт обмежувався ~ 20 , а з потужністю 1150 Вт ~ 10 хв, що до 6 разів швидше у порівнянні з термічним синтезом [5]. Така інтенсивність нагріву забезпечила достатню температуру і, як результат, — повну взаємодію вихідних реагентів і утворення LiFePO_4 . Але наявність лише найбільш характерних уширених піків літій ферум(II) фосфату свідчить про присутність аморфного продукту в отриманих осадах, що погіршує електрохімічні характеристики катода. Тому синтезовані порошки потребують термообробки для зменшення вмісту аморфної фази. Як бачимо з рентгенограми (рис. 1), композит LiFePO_4/C , отриманий шляхом відпалу порошку, синтезованого з максимальною потужністю мікрохвильової печі, відповідає стандарту JCPDSNo: 00-40-1499. Присутні незначні піки домішок, що утворилися

під час відпалу ($700\text{ }^\circ\text{C}$, 12 год). Такі рефлекси позначені на рентгенограмі, вони відповідають Li_3PO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, Fe_2O_3 , всі інші піки характерні для LiFePO_4 .

З SEM-зображення (рис. 2) видно, що синтезований порошок має пластинчасту морфологію — таку ж, як і для зразків, синтезованих при термічному нагріві [5]. Але у випадку використання мікрохвильового опромінення пластини мають менший розмір. Це свідчить про те, що механізм реакції синтезу LiFePO_4 не змінюється при НВЧ-синтезі, але швидкість утворення цільового продукту суттєво зростає — з 1 години при термічному нагріві до 10 хвилин при синтезі із застосуванням електромагнітного випромінювання.

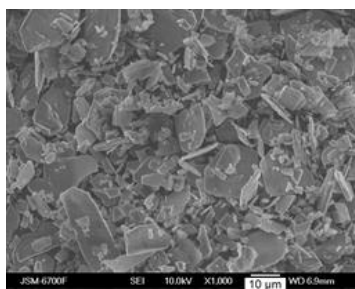


Рис. 2. SEM-зображення композиту LiFePO_4/C .

Із використанням раманівської спектроскопії вивчено природу карбонового покриття на кристали LiFePO_4 . Спектри комбінаційного розсіювання для двох зразків, що містять в якості джерела вуглецю глюкозу та яблучну кислоту, представлені на рис.3. Зразки LiFePO_4/C показують дві інтенсивні широкі смуги з піками при ~ 1340 і 1600 cm^{-1} , які зазвичай спостерігаються в неупорядкованій сажі і позначаються як смуги D і G [6, 7].

Відношення максимумів інтенсивностей смуг D і G має значення 1.06 для матеріалу з глюкозою та 1.01 — для LiFePO_4/C з яблучною кислотою, що є хорошим результатом і співвідноситься з даними інших досліджень карбонового покриття LiFePO_4/C ($I_D/I_G = 0.6\text{--}3$). Задовільні показники відношення sp^2/sp^3 карбону — 2.23 та 2.21 для порошку, відпа-

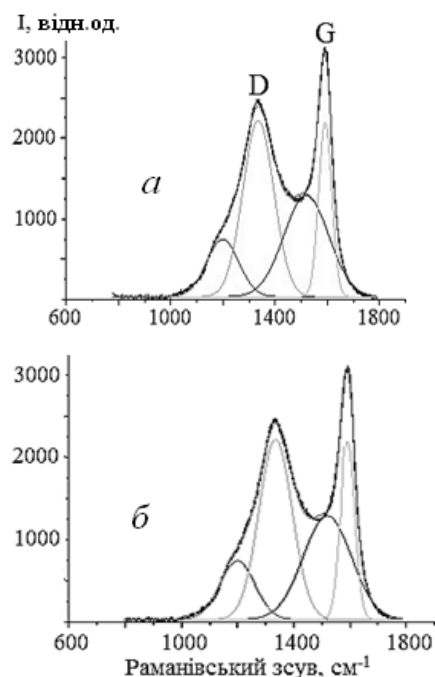


Рис. 3. Раманівські спектри LiFePO_4/C , отриманого після карбонізації яблучної кислоти (а) та глюкози (б).

леного з глюкозою та яблучною кислотою відповідно [6–9]. Знято заряд/розрядні характеристики катода на основі отриманого LiFePO_4/C (рис. 4).

На гальваностатичних кривих в області потенціалів 3.4–3.5 В присутнє плато, що характеризує процес інтеркаляції/деінтеркаляції йонів літію в матеріал катода. Ємність матеріалу $\sim 130\text{ мАгод/г}$ для струму 0.1С.

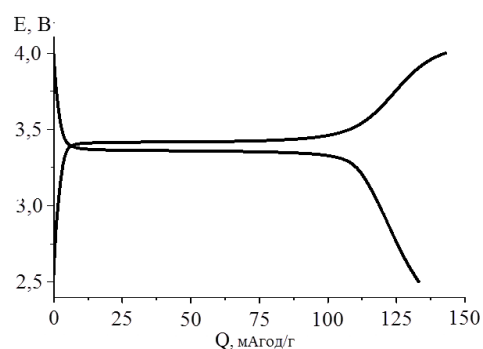


Рис. 4. Гальваностатичні криві електрода LiFePO_4/C в 1М розчині LiPF_6 у EC:DMC (1:1) при струмі 0.1 С.

ВИСНОВКИ. Синтезовано LiFePO_4 з використанням холін хлориду (ChCl) і діетиленгліколю (DEG) в якості реакційного середовища. Показано, що синтез під дією електромагнітного випромінювання дозволяє отримати LiFePO_4 за 10 хвилин, що в 6 разів швидше термічного варіанту синтезу в ChCl-DEG . Продуктом синтезу при потужності НВЧ-випромінювання 920–1150 Вт і часу нагріву 20–10 хв є нанокристалічний LiFePO_4 , проте також присутня аморфна фаза, що зумовлює потребу високотемпературного відпалу, результатом якого є незначні домішки Li_3PO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, Fe_2O_3 . Визначено, що незалежно від типу органічного прекурсору (яблучна кислота чи глюкоза) отримано якісне вуглецеве покриття ($I_D/I_G \sim 1$) при температурі 700 °С. Згідно заряд/розрядних характеристик ємність синтезованого катодного матеріалу становить ~ 130 мАгод/г для струму 0.1С.

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛІВ LiFePO_4 В СРЕДІ ІОННОЇ ЖИДКОСТІ С ІСПОЛЬЗОВАННЯМ СВЧ-НАГРЕВА

В.А. Галагуз*, С.М. Малёваний, Э.В. Панов

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина

* e-mail: vgalaguz@ukr.net

Предложен жидкофазный метод синтеза LiFePO_4 в среде холин хлорида и диэтиленгликоля под воздействием микроволнового нагрева. С мощностью СВЧ-излучения 920 и 1150 Вт получен нанокристаллический LiFePO_4 без примесей. Путем отжига LiFePO_4 с глюкозой или яблочной кислотой синтезирован углеродный композит LiFePO_4/C . Сняты рамановские спектры полученных композитов и определено, что выбор органического прекурсора не влияет на природу углеродного покрытия ($I_D/I_G \sim 1$). Емкость катодного материала на основе LiFePO_4/C составляет ~ 130 мАч/г для тока 0.1С.

К л ю ч е в ы е с л о в а: литий-ионные батареи,

LiFePO_4/C , СВЧ-синтез, рамановская спектроскопия.

SYNTHESIS OF LiFePO_4 NANOCRYSTALS IN THE ION-LIQUID MEDIUM USING MICROWAVE HEATING

V.A. Galaguz*, S.M. Malovanyi, E.V. Panov

V.I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine,

* e-mail: vgalaguz@ukr.net

The liquid-phase method of synthesis of LiFePO_4 in the medium of choline chloride and diethylene glycol under the action of microwave heating is proposed. With a power of microwave radiation of 920 and 1150 W, a nanocrystalline LiFePO_4 without impurities was obtained. Obtained samples of microwave processes contain amorphous phase and require long annealing resulting in nanocrystalline LiFePO_4/C with small impurities Li_3PO_4 , $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, Fe_2O_3 . For samples obtained in the choline chloride with diethylene glycol microwave heating characteristic is lamellar morphology – the same as for LiFePO_4 obtained by thermal heating, but in the case of using microwave irradiation plates are smaller. This indicates that the reaction mechanism of LiFePO_4 synthesis does not change in the microwave synthesis, but the reaction rate is significantly increased (up to 6 times faster than thermal synthesis). Using the Raman spectroscopy, the nature of the carbon coating on the crystal of lithium iron (II) phosphate was studied. The Raman spectra of the LiFePO_4/C composites obtained from an annealed powder with glucose and malic acid have pronounced D (~ 1340 cm^{-1}) and G (~ 1600 cm^{-1}) peaks, as well as two additional bands at ~ 1200 and ~ 1520 cm^{-1} obtained after the expansion of main peaks. The ratio of peak intensities of lines D and G (I_D/I_G) has a value of 1.06 for the material obtained after glucose carbonation and 1.01 for LiFePO_4/C annealed with malic acid. That means the choice of an organic precursor does not affect the nature of the carbon coating ($I_D/I_G \sim 1$). Capacity of cathode material based on LiFePO_4/C is ~ 130 mAh/g for a current of 0.1С.

К e y w o r d s: lithium-ion batteries, LiFePO₄/C, microwave synthesis, Raman spectroscopy.

embedded in graphene matrix // *Electrochim. Acta.* -2014. -**117**. -P. 105–112.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Satyavani T.V., Srinivas A.K., Subba Rao P.S.* Methods of synthesis and performance improvement of lithium iron phosphate for high rate Li-ion batteries: A review // *Eng. Science and Technol., Int. J.* -2016. -**19**. -P. 178–188.
2. *Grewal A.S., Kumar K., Redhu S., Bhardwaj S.* Microwave assisted synthesis: a green chemistry approach // *Int. Res. J. Pharm. Appl. Sci.* -2013. -**3**. -C. 278–285.
3. *Проценко В.С., Боброва Л.С., Бурмістров К.С., Данилов Ф.Й.* Використання теорії вакансій для інтерпретації даних щодо електропровідності іонних рідин, які містять хром(III) хлорид, холін хлорид і добавки води // *ВХХТ*. -2017. -**1**, № 110. -C. 27–35.
4. *Tome L., Bairo V., Silva W., Brett C.W.* Deep eutectic solvents for the production and application of new materials // *Appl. Materials Today*. -2018. -**10**. -P. 30–50.
5. *Galaguz V., Malovanyi S., Panov E.* Synthesis of LiFePO₄ nanocrystals and properties of cathodic material on their basis // *J. Serb. Chem. Soc.* -2018. -**3**, № 10. -C. 1123–1129.
6. *Swain P., Viji M., Mocherla P.S.V., Sudakar C.* Carbon coating on the current collector and LiFePO₄ nanoparticles influence of sp² and sp³-like disordered carbon on the electrochemical properties // *J. Power Sourc.* -2015. -**293**. -P. 613–625.
7. *Nagpurea S.C., Bhushana B., Babub S.S.* Raman and NMR studies of aged LiFePO₄ cathode // *Appl. Surface Science*. -2012. -**259**. -P. 49–54.
8. *Zhao B., Yu X., Cai R.* Solution combustion synthesis of high-rate performance carbon-coated lithium iron phosphate from inexpensive iron(III) raw material // *J. Mater. Chem.* -2012. -**22**. -P. 2900–2907.
9. *Long Y., Shu Y., Ma X., Ye M.* In-situ synthesizing superior high-rate LiFePO₄/C nanorods

REFERENCES

1. *Satyavani T. V., Srinivas A. K., Subba Rao P.S.* Methods of synthesis and performance improvement of lithium iron phosphate for high rate Li-ion batteries: A review. *Eng. Sci. Technol.* 2016. **19**: 178.
2. *Grewal A.S., Kumar K., Redhu S., Bhardwaj S.* Microwave assisted synthesis: a green chemistry approach. *Int. Res J Pharm. App Sci.* 2013. **3**: 278.
3. *Protsenko V.S., Bobrova L.S., Burmistrov K.S., Danilov F.I.* The application of hole theory for the interpretation of data on conductivity of ionic liquids containing chromium(III) chloride, choline chloride and water additives. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* 2017. **1**(110): 27. [in Ukrainian].
4. *Tome L., Bairo V., Silva W., Brett C.* Deep eutectic solvents for the production and application of new materials. *Applied Materials Today.* 2018. **10**: 30.
5. *Galaguz V., Malovanyi S., Panov E.* Synthesis of LiFePO₄ nanocrystals and properties of cathodic material on their basis. *J. Serb. Chem. Soc.* 2018. **83**(10): 1123.
6. *Swain P., Viji M., Mocherla P.S.V., Sudakar C.* Carbon coating on the current collector and LiFePO₄ nanoparticles influence of sp² and sp³-like disordered carbon on the electrochemical properties. *J. Power Sourc.* 2015. **293**: 613.
7. *Nagpurea S.C., Bhushana B., Babub S.S.* Raman and NMR studies of aged LiFePO₄ cathode. *Appl. Surf. Sci.* 2012. **259**: 49.
8. *Zhao B., Yu X., Cai R.* Solution combustion synthesis of high-rate performance carbon-coated lithium iron phosphate from inexpensive iron (III) raw material. *J. Mater. Chem.* 2012. **22**: 2900.
9. *Long Y., Shu Y., Ma X., Ye M.* In-situ synthesizing superior high-rate LiFePO₄/C nanorods embedded in graphene matrix. *Electr. Acta.* 2014. **117**: 105.

Надійшла 07.06.2019