

УДК 544.6.076.32:546.05

Р. О. Васильченко, Г. Я. Касьяненко

СИНТЕЗ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО КРИСТАЛІЧНОГО ЛІТІЙ ФЕРУМ ФОСФАТУ

Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка

У статті описані нові експериментальні дані з особливостей хімічного синтезу високодисперсного LiFePO_4 в йонних розплавах як катодного матеріалу для літій-йонних акумуляторів підвищеної ємності та циклічності.

Ключові слова: хімічні джерела струму, літій-йонні акумулятори, катодні матеріали.

Вступ. Фосфати родини феруму є представниками нової групи електродних матеріалів для циклічних літій-йонних джерел струму. Одним із таких матеріалів є LiFePO_4 зі структурою олівину, який має ряд важливих переваг, зокрема: висока теоретична ємність акумуляторів, термічна стабільність, високий потенціал розрядки, менші фінансові затрати при виготовленні, екологічна безпечність, висока циклічна стабільність в процесі зарядки/розрядки. Поряд з перевагами є і окремі недоліки: досить низька електрична провідність та повільна дифузія йонів літію [1]. Вирішення цих проблем лежить у площині розробки технологій одержання високодисперсного (нанорозмірного) кристалічного LiFePO_4 , вкритого шаром графіту.

Мета. Дослідження специфіки хімічного синтезу в йонних розплавах LiFePO_4 із наперед заданими властивостями: кристалічністю та нанорозмірністю. Оптимізація умов синтезу прекурсор NH_4FePO_4 у водному розчині.

Матеріали та методи досліджень. Як вихідні речовини нами використані $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOLi}$ кваліфікації «ч.д.а.». Експериментальні дослідження здійснені із застосуванням методів хімічного синтезу, ультразвукового диспергування, рентгенофазового аналізу, атомно-силової мікроскопії.

Результати та їх обговорення. Виходячи із поставлених завдань та на підставі аналізу літературних джерел нами визначені такі основні стадії одержання високодисперсного літій-ферум(II) фосфату LiFePO_4 :

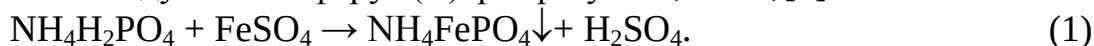
1. Хімічний синтез у водному розчині амоній-ферум(II) фосфату NH_4FePO_4 , який є прекурсором синтезу кінцевого продукту LiFePO_4 (джерело йонів Fe^{2+} та PO_4^{3-}).
2. Високотемпературний синтез літій-ферум(II) фосфату LiFePO_4 шляхом взаємодії амоній-ферум(II) фосфату NH_4FePO_4 з розплавленим літій бензоатом $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOLi}$ ($T_{\text{пл.}} = 370^\circ\text{C}$). Літій бензоат є постачальником

йонів літію. Як прекурсор в методах синтезу літій-йонних електродних матеріалів раніше не застосовувався.

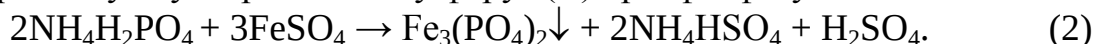
3. Частковий піроліз бензоатної кислоти C_6H_5COOH ($T_{\text{кип}}=249,2^\circ\text{C}$, $T_{\text{розкл}} \approx 370^\circ\text{C}$), що утворюється за обмінною реакцією у другій стадії процесу та відгонка газуватих продуктів взаємодії.
4. Ультразвукове диспергування одержаного $LiFePO_4$ у водному дисперсійному середовищі.
5. Видалення розчинника (сушка золя) та виділення сухого високодисперсного $LiFePO_4$.
6. Аналіз одержаного продукту.

Як вихідні речовини для синтезу амоній-ферум(II) фосфату використані добре розчинні у воді кристалічні амоній дигідрофосфат $NH_4H_2PO_4$ (ч.д.а.) та ферум(II) сульфат гептагідрат $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (ч.д.а.).

Згідно літературних даних взаємодія цих речовин, взятих в еквімолярному співвідношенні (1:1) у водному розчині призводить до утворення осаду амоній-ферум(II) фосфату NH_4FePO_4 [2]:



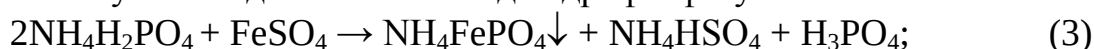
За нашими припущеннями у разі надлишку $FeSO_4$ в реакційній суміші більш імовірним буде утворення осаду ферум(II) ортофосфату:



Але в обох випадках реакційне середовище є досить кислим внаслідок утворення у реакціях (1) та (2) сильної сульфатної кислоти. Саме факт її утворення ставить під сумнів можливість кількісного одержання амоній-ферум(II) фосфату чи ферум(II) фосфату за наведеними реакціями, оскільки можливою є взаємодія фосфатів із сульфатною кислотою з утворенням слабкої ортофосфатної кислоти. Саме такі явища ми і спостерігали на практиці при виборі умов синтезу NH_4FePO_4 . Для проведення взаємодій (1) та (2) нами як вихідні використані 0,1 М розчини $NH_4H_2PO_4$ та $FeSO_4$. В обох випадках спостерігалося помутніння розчину внаслідок утворення відносно невеликої кількості твердої фази. Протягом доби завислі частинки твердої фази випадали в осад на дно реакційної колби. Осади відрізнялися за відтінками сіро-блакитного забарвлення: більш темний осад утворювався за реакцією (1). Реакція водного середовища після протікання реакцій була кислою і знаходилася в межах $2,1 \leq pH \leq 3,3$. Вихід готового продукту в обох випадках оцінено як дуже малий.

Для підвищення виходу NH_4FePO_4 ми пропонуємо такі варіанти:

- 1) застосувати надлишок амоній дигідрофосфату:



- 2) зменшити кислотність реакційного середовища за допомогою водного розчину амоніаку:



У випадку здійснення реакції (3) половина $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ витрачається на нейтралізацію H_2SO_4 , що утворюється в реакції (1). При цьому неминучі непродуктивні втрати фосфат-йону, який частково залишається у розчині у формі ортофосфатної кислоти.

Більш продуктивною, на нашу думку, є схема (4), яка виключає непродуктивні втрати вихідних речовин і дозволяє здійснювати динамічний коригуючий контроль за значеннями pH розчину в ході експерименту за допомогою розчину амоніаку. Саме ця схема була використана нами як основна для синтезу амоній-ферум(II) фосфату NH_4FePO_4 .

Експериментально встановлено, що зменшення кислотності середовища сприяє збільшенню виходу готового продукту NH_4FePO_4 . Оптимальне значення $\text{pH} = 5,0 \pm 0,25$. Визначено, що саме таке середовище дозволяє досягти високого практичного виходу NH_4FePO_4 . Окрім того, в кислому середовищі виключена можливість утворення важкорозчинних гідроксопохідних феруму. Таким чином задовольняються вимоги до чистоти отриманого NH_4FePO_4 . Синтез проводили у скляній колбі в атмосфері повітря при кімнатній температурі. Контроль pH середовища робочих розчинів здійснювали за допомогою електронного pH-метра з попередньо відкаліброваним за буферними розчинами комбінованим електродом. Реакційну суміш постійно перемішували за допомогою магнітної мішалки. Оптимальне значення pH розчину встановлювали та коригували у процесі синтезу шляхом додавання 40% водного розчину амоніаку.

В ході експерименту спостерігали утворення значної кількості частинок високодисперсної твердої фази, які осідали на дно колби протягом 1 доби після припинення перемішування. У подальшому осад шляхом декантації відділяли від маточного розчину, багаторазово промивали на фільтрі дистильованою водою під вакуумом. Повноту відмивання осаду від сульфатів визначали за негативною реакцією промивних вод з Барій хлоридом.

Отриманий таким чином продукт був ступінчасто просушений до постійної маси у вакуумній сушильній шафі при t° від 40 до 120 $^\circ\text{C}$. Висушена речовина має інтенсивне синє забарвлення.

Рентгенофазовим аналізом порошкового зразка в одержаному продукті ідентифікований $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ як основна фаза (рис. 1). На рисунку суцільною лінією зображено дифрактограму синтезованого зразка, а також штрих-рентгенограму стандарту $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ із бази даних рентгенографічних досліджень PDF-2. Для вирішення задачі ідентифікації фаз використаний програмний комплекс «MATCH! Phase Identification from Powder Diffraction» (v. 1.9a by Crystal Impact). Вихід готового продукту складає $89 \pm 2\%$ від теоретичного.

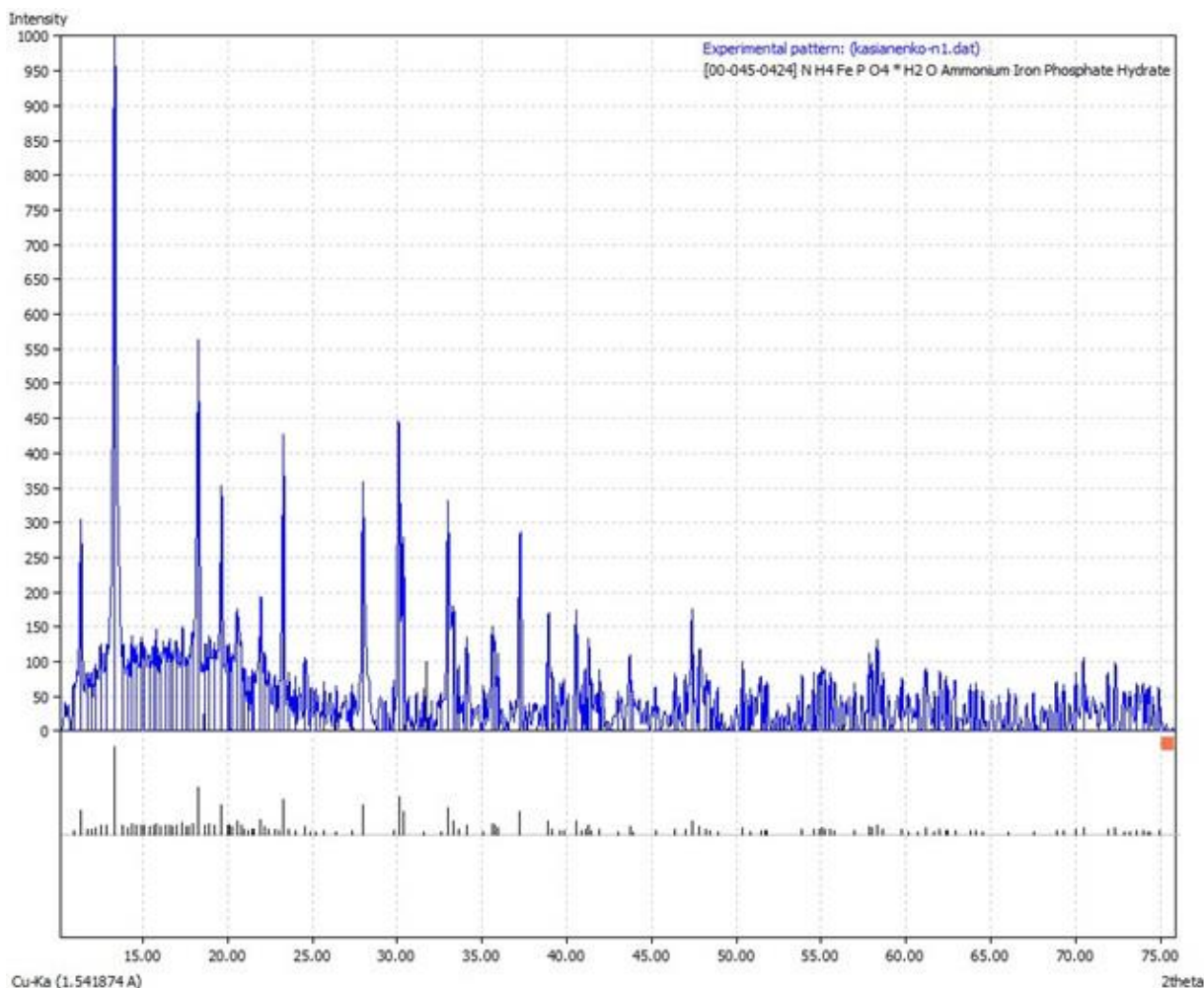


Рис. 1. Рентгенограма одержаного $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Як джерела Літію в твердофазних синтезах LiFePO_4 зі структурою олівіну випробуваний ряд як неорганічних (LiOH , LiCO_3 , LiNO_3), так і металоорганічних сполук, зокрема CH_3COOLi , чи добавок органічних речовин (аскорбінова кислота) до неорганічних сполук Літію. Органічні речовини, у цьому випадку, внаслідок часткового окиснення можуть виступати постачальниками графіту при одержанні композиту LiFePO_4/C [3].

В якості літійвмісного прекурсору в синтезі LiFePO_4 ми використали Літій бензоат, який брали у двократному надлишку. Останній відіграв роль не лише джерела Літію, але й джерела графітізованого Карбону, а також виступав рідким середовищем для проведення синтезу. Температура плавлення $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOLi}$ дорівнює 370°C .

Синтези здійснювали в температурному проміжку $465 \pm 25^\circ\text{C}$ в атмосфері сухого чистого аргону для запобігання окисненню $\text{Fe}(+2)$ до $\text{Fe}(+3)$. Взаємодію компонентів реакційної суміші можна подати таким рівнянням:



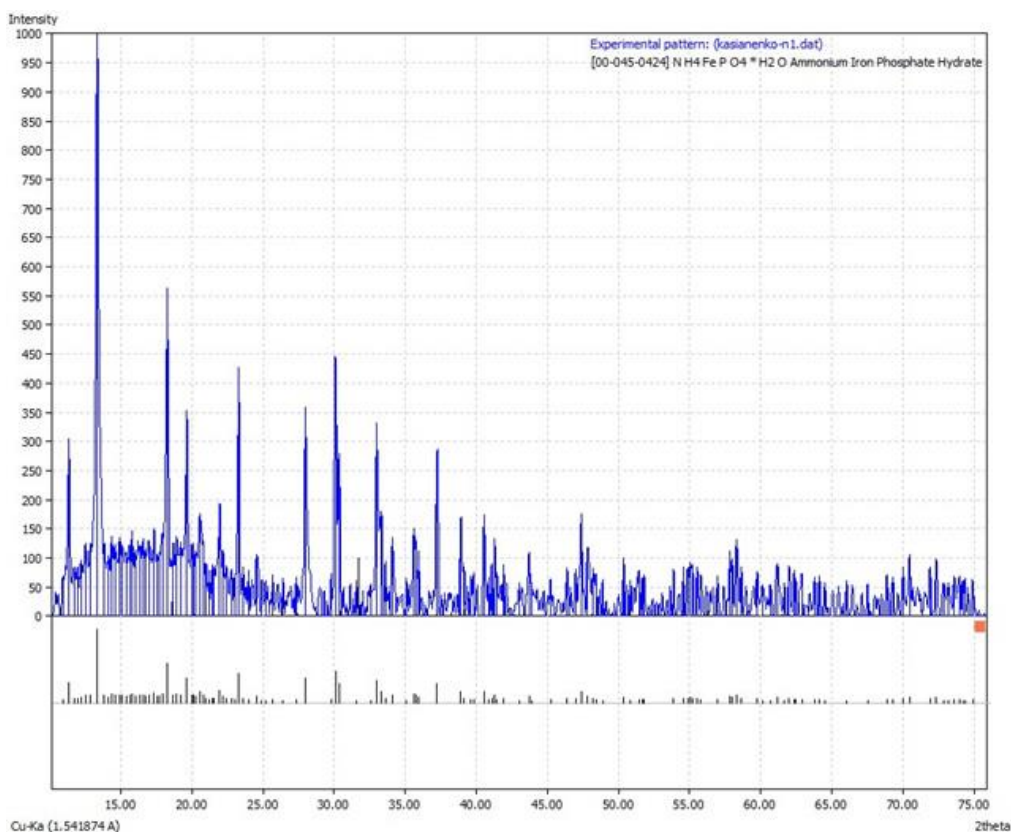


Рис. 2. Рентгенограма синтезованого LiFePO_4 .

Бензойна кислота ($T_{\text{кип.}}=249,2^\circ\text{C}$), амоніак і вода за умов експерименту є газуватими речовинами та в основному видаляються струменем аргону із реакційної зони. Активне газовиділення в ході синтезу сприяє утворенню саме високодисперсного LiFePO_4 .

З урахуванням того, що стійкість бензойної кислоти обмежується температурою в 370°C в умовах проведення експерименту остання, як і $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOLi}$, можуть зазнавати піролізу [4]. Очікувано, що одним із продуктів термічної деструкції бензойної кислоти $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ буде саме вуглець, який є необхідним для одержання композиту LiFePO_4/C . Таким чином проведення високотемпературної взаємодії $\text{NH}_4\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ з розплавом $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOLi}$ ми одразу вирішуємо дві задачі: синтезуємо кристалічний високодисперсний літій-ферум(II) фосфат та графітизуємо його частинки вуглецем.

В ході високотемпературного синтезу нами одержаний порошкоподібний нерозчинний у воді продукт чорного кольору, у якому основною речовиною за даними РФА представлений LiFePO_4 (рис. 2). Отриманий таким чином нерозчинний у воді літій-ферум(II) фосфат промивали на паперовому фільтрі під розрідженням від можливих залишків Літій бензоату та продуктів піролізу.

Далі синтезований кристалічний LiFePO_4 диспергували у водному середовищі ультразвуком протягом 15-ти хвилин. Для визначення морфології та істинних розмірів дисперсної фази ми скористалися методом атомно-силової

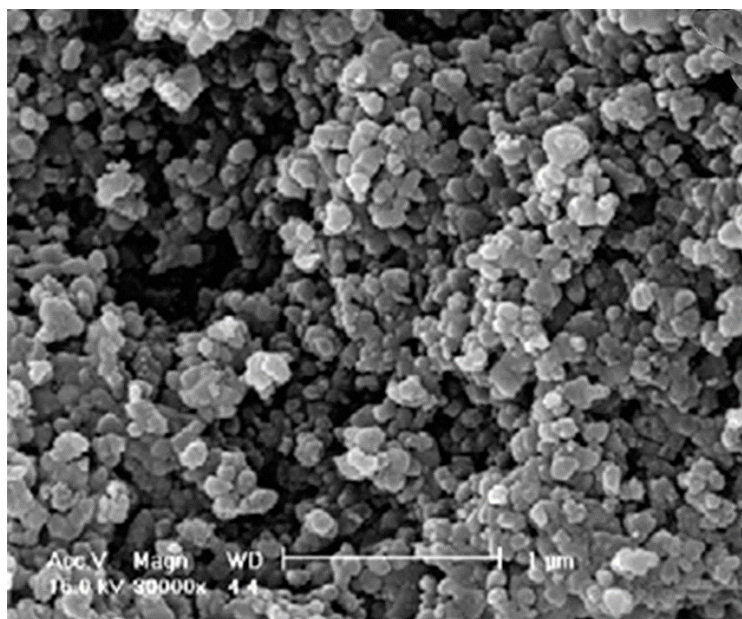


Рис. 3. Мікрофотографія отриманого літій-ферум(II) фосфату.

мікроскопії частинок отриманого золя із використанням мікроскопу AFM VEEKO Caliber.

Як видно з наведеної на рис. 3 мікрофотографії, частинки отриманого літій-ферум(II) фосфату мають майже сферичну форму із діаметром поперечного перетину ≤ 100 нм. Така дисперсність речовини задовольняє вимогам до електродних матеріалів в технологіях виготовлення літій-йонних хімічних джерел струму циклічної дії (аккумуляторів).

Висновки. Нами експериментально встановлені оптимальні умови синтезу $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ як прекурсору в синтезі літій-ферум(II) фосфату. Шляхом високотемпературної взаємодії останнього з розплавом літій бензоату в інертній атмосфері одержаний кристалічний високодисперсний LiFePO_4 з розмірами зерен до 100 нм, що задовольняє вимогам до електродних матеріалів для хімічних джерел електричного струму.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Jeffrey W. Fergus. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries // Journal of Power Sources. – 2010. – Vol. 195. – P. 939–954.
2. Панов Э.В. Электрохимические свойства проводящих структур фосфатов подгруппы железа / Э.В. Панов, С.М. Малеваный, Ю.А. Тарасенко, Н.Т. Картель: VI Украинский съезд по электрохимии// Днепропетровск, 2011.
3. Пат.2444815 Российская Федерация, МПК Н 01 М 4/58, Способ получения високодисперсных катодных материалов $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}_4/\text{C}$ со структурой оливина/Косова Н.В.; заявитель и патентообладатель Новосибирск Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН. – 2010135642/07; заявл. 27.08.10; опубл. 10.03.12, Бюл. №7.
4. Хёрд Ч.Д. Пиролиз соединений углерода / Ч.Д. Хёрд // Москва: НКТП, 1938 – 776 с.

РЕЗЮМЕ

Р. А. Васильченко, Г. Я. Касьяненко. Синтез высокодисперсного кристаллического литий-железо фосфата.

В статье описаны новые экспериментальные данные из особенностей химического синтеза высокодисперсного LiFePO_4 в ионных расплавах как катодного материала для литий-ионных аккумуляторов повышенной емкости и цикличности.

Ключевые слова: химические источники тока, литий-ионные аккумуляторы, катодные материалы.

SUMMARY

R. A. Vasilchenko, G. J. Kasyanenko. Synthesis of highly dispersed crystalline lithium-iron phosphate.

This article describes the new experimental data of the chemical synthesis of fine LiFePO_4 in ionic melts as cathode material for lithium-ion battery high capacity and cycle.

Keywords: chemical current sources, lithium-ion batteries, cathode materials.

УДК 547.915+547.995:637.133.7

А. М. Скляр, Д. О. Мірошниченко

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ЙОДУ В ЙОДИДІ ХІТОЗАНУ

Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка

Стаття присвячена дослідженню залежності вмісту йоду в препаратах йодиду хітозану в залежності від умов зберігання препарату.

Ключові слова: хітин, хітозан, йодид хітозану, йодометрія.

Вступ. Актуальні проблеми дослідження структури, властивостей, застосування хітину та хітозану та їх похідних розкрито в працях багатьох вчених-дослідників різних країн, зокрема таких як: Т.М. Сафронова., В.Д. Богданов, А.М. Скляр, Т.М. Кім, Ю.М. Євдокімов, Т. Цугіта, та ін.

Серед вже одержаних і до певної міри вивчених модифікатів хітозану особливу увагу привертають препарати, що містять йод. Йодид хітозану – фізіологічно активна речовина з яскраво вираженими дезінфікуючими та ранозагоювальними властивостями [1].

Мета роботи – визначити зміну вмісту йоду в препаратах йодиду хітозану в залежності від умов зберігання.

Методи дослідження : метод лужного гідролізу хітину, переосадження, капілярна віскозіметрія, потенціометрія, ліофільне висушування, йодометрія.

Результати та їх обговорення. Серед солей хітозану – йодид, як вже відомо, виявився перспективним модифікатом в медичному аспекті. Він може бути одержаний різними способами, серед яких найзручнішим виявився спосіб розроблений раніше на кафедрі хімії та методики навчання хімії СумДПУ ім. А.С.Макаренка [2]. Тому важливим і цікавим питанням виявилось