УДК 544.643.076.2:544.6.076.324.4

СИНТЕЗ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА $LiFePO_4$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТАДИИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ЖИДКОЙ СРЕДЕ

Кудрявцев Е. Н., Сибиряков Р. В., Агафонов Д. В., Нараев В. Н.

ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)», Санкт-Петербург, Россия (190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26), e-mail: en_kudryavtsev@mail.ru

Разработана методика синтеза катодного материала фосфата лития железа с использованием стадии механохимической активации в жидкой среде. В качестве среды использован насыщенный водный раствор дигидроортофосфата аммония. Методами дифференциально-термического анализа, рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии исследованы процессы, происходящие на разных этапах синтеза. Установлено, что в результате процессов, происходящих при механохимической активации смеси исходных веществ, образуется продукт, обладающий повышенной реакционной способностью и легко превращающийся в $LiFePO_4$. Для устранения сегрегации сушка после механохимической активации в жидкой среде проводилась в вихревом потоке горячего воздуха. Показано, что для получения фазово-чистого продукта принципиально важной операцией является таблетирование полупродукта после сушки и после термообработки при 400 °С перед окончательной термообработкой. Установлено, что полученный продукт представляет собой композит из фазово-чистого $LiFePO_4$ и 2 % пиролитического углерода. Электрохимическое поведение и активность электродного материала изучены на макетах литий-ионных аккумуляторов традиционными методиками. Полученный продукт обладает хорошими, стабильными электрохимическими свойствами.

Ключевые слова: литий-ион, $LiFePO_4$, фосфат лития железа, катодный материал, синтез фосфата лития железа, механохимическая активация.

SYNTHESIS OF $LiFePO_4$CATHODE MATERIALWITH MECHANOCHEMICAL PROCESSING STAGE IN AQUEOUS MEDIUM

Kudryavtsev E. N., Sibiryakov R. V., Agafonov D. V., Naraev V. N.

Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint-Petersburg, Russia, e-mail: en_kudryavtsev@mail.ru

$LiFePO_4$ is a popular cathode material for lithium ion batteries. A new way of synthesis of $LiFePO_4$ with mechanochemical processing stage in aqueous medium is described in this article. Iron oxalate dihydrate, lithium carbonate and aqueous solution ofammonium dihydrogen phosphateare used as precursor materials. Differential thermal analysis, x-ray diffractometry and scanning electron microscopy are used to investigate physical and chemical processes during synthesis. Galvanostatic cycling of CR2032 test cells with lithium counter electrode is used for electrochemical testing of the material. It is shown that during mechanochemical processing stage a new chemically active mid-product appears, which easily transforms to lithium iron phosphate. Spray drying technology is used to eliminate stratification of mid-product. The study shows, that critical stage of the synthesis is pellet pressing technique of mid-product before and after firing at 400°C.A phase pure $LiFePO_4$ with 2% of conductive carbon is acquired with this synthesis. The material shows good and stable discharge capacity.

Key words: lithium-ion, $LiFePO_4$, lithium iron phosphate, cathode material, lithium iron phosphate synthesis, mechanochemical activation.

Введение

История литий-ионного аккумулятора насчитывает несколько десятилетий и неразрывно связана с изучением свойств электродных материалов. В 1976 году M. S. Whittingham впервые изучил процесс внедрения ионов лития в сульфид титана TiS [9]. Однако коммерческое использование литий-ионных аккумуляторов началось только в 1991 году

после разработки катодного материала $LiCoO_2$. В настоящее время наиболее перспективным материалом считается фосфат лития железа $LiFePO_4$, который в последние годы вытесняет кобальтат лития из большинства сфер применения. Преимущества фосфата лития железа, определяемые его уникальными свойствами, широко известны [10]. Несмотря на то, что этот материал уже выпускается промышленно несколькими производителями, не снижается количество ежегодно появляющихся публикаций, посвящённых новым методам его синтеза и модифицирования. Существующие методы производства $LiFePO_4$ можно подразделить на две основные группы: жидкофазные, которые дают продукт с лучшими мощностными характеристиками, и твёрдофазные, которые дают продукт с лучшими ёмкостными характеристиками и отличаются меньшей себестоимостью производства.

В настоящей работе описывается методика синтеза $LiFePO_4$ с использованием стадии механохимической активации исходных веществ в жидкой среде, позволяющая получить высококачественный материал и легко адаптирующаяся к промышленному применению.

Экспериментальная часть

Методика синтеза фосфата лития железа, с использованием стадии механохимической активации в жидкой среде, объединяет положительные качества твёрдофазной и жидкофазной методик и при этом позволяет упростить и ускорить процесс синтеза. Схема процесса приведена на рисунке 1.

В качестве исходных веществ были взяты оксалат железа, карбонат лития, дигидроортофосфат аммония. Навески исходных веществ, в требуемом соотношении, помещались в шаровую мельницу, изготовленную из коррозионностойкого материала (корпус – стекло, шары – фарфор). Дигидроортофосфат аммония был взят в виде насыщенного раствора в дистиллированной воде, и совместное измельчение исходных веществ происходило в среде этого раствора. В этом принципиальное отличие от методики твёрдофазного синтеза, где происходит совместное измельчение сухих веществ, и от методик, описанных в литературе, в которых смешение осуществляется в жидкой среде, а перетирание в шаровой мельнице после высушивания смеси [7].

Сравнение констант диссоциации фосфорной, угольной и щавелевой кислот (таблица 1) позволяет предположить, что в исследуемой системе возможно протекание реакций, в которых дигидроортофосфат взаимодействует с оксалатом железа и карбонатом лития как кислота.

$$Li_2CO_3 + NH_4H_2PO_4 \rightleftarrows Li_2HPO_4 + NH_4HCO_3$$

$$FeC_2O_4 + NH_4H_2PO_4 \rightleftarrows FeHPO_4 + NH_4HC_2O_4$$

Рисунок 1. Последовательность операций механохимического синтеза $LiFePO_4$

Таблица 1. Сравнение констант диссоциации фосфорной, угольной и щавелевой кислот

Кислота	pK_1	pK_2	pK_3
Фосфорная	2,12	7,21	12,67
Угольная	3,6	10,33	
Щавелевая	1,25	4,19	

Протекание этих процессов подтверждается обнаружением в фильтрате отобранной для анализа пробы растворимых оксалатов, определяемых перманганатометрически.

Не исключено протекание в системе и других реакций, в том числе с образованием двойных и смешанных солей и различных гидратов.

То, что получаются гидратированные продукты, подтверждается тем, что масса получаемых при реакции твёрдых продуктов, после сушки в мягких условиях, больше чем масса исходных веществ.

Исходные твёрдые вещества и предполагаемые продукты их реакции с раствором дигидроортофосфата аммония (двузамещённые фосфаты лития и железа) малорастворимы в воде, поэтому процессы взаимодействия затруднялись бы из-за блокирования поверхности частиц продуктами реакции. При взаимодействии исходных веществ в условиях постоянного обновления поверхности частиц скорость взаимодействия существенно увеличивается.

После механохимической активации полученная суспензия высушивалась без разделения на твёрдую и жидкую фазы. Лучше всего процесс высушивания протекал с использованием распылительной сушки (рисунок 2) в потоке горячего воздуха, при которой, благодаря мгновенному высыханию аэрозольных частиц суспензии, исключается сегрегация. Продукт сушки представлял собой рыхлый и лёгкий порошок. Его прессовали в таблетки и подвергали термообработке.

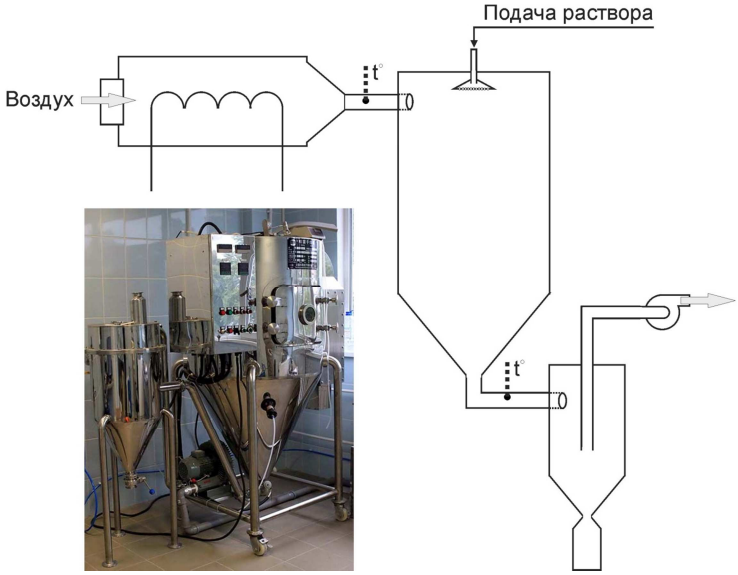

Рисунок 2. Внешний вид и схема работы установки распылительной сушки

Для определения необходимой температуры термообработки использовались данные, полученные методом дифференциально-термического анализа в инертной среде (рисунок 3).

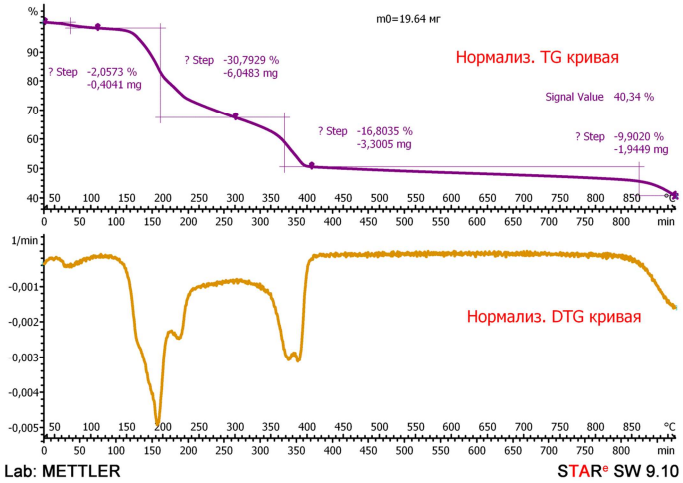

Рисунок 3. Процессы, происходящие при термообработке в процессе синтеза $LiFePO_4$ (дифференциально-термический анализ)

В диапазоне 200–400 ^{o}C идёт активный процесс обезвоживания и разложения органических составляющих, исходных веществ и добавок, который завершается при температуре 370–400

^{o}C. Первый этап потери массы в области температур 150–200 ^{o}C, вероятно, связан с обезвоживанием продуктов взаимодействия исходных веществ и разложением карбонатов и аммиачных солей. В этом же диапазоне температур происходят и превращения кислых ортофосфатов лития. Моногидрофосфат разлагается уже после 100 ^{o}C. Дигидрофосфат при 140–150 ^{o}C, теряя воду, превращается в полифосфаты состава $Li_nH_2P_nO_{3n-1}$ (n = 2-9) и, в конце концов, в кристаллический полимерный метафосфат лития $(LiPO_3)_x$, который плавится выше 250 ^{o}C. Эти превращения хорошо исследованы и описаны во многих работах [8]. Положение следующего пика потери массы хорошо соответствует известным данным о температуре термического разложения оксалата железа [1, 3].

Таким образом, продукты разложения оксалата железа, представляющие собой, преимущественно, оксид в чрезвычайно раздробленной форме, оказываются в контакте с реакционноспособным расплавом фосфата.

На основе данных дифференциально-термического анализа был выбран следующий режим термообработки: нагрев до 400 °C, выдержка 90 минут для завершения реакций разложения, нагрев до 670 °C, при котором происходит синтез, выдержка 90 минут, охлаждение. Все операции термообработки проводили в среде азота с чистотой 99,9 %. После термообработки таблетки измельчали, в результате чего получался тёмно-серый продукт.

На разных этапах синтеза отбирали пробы материала для проведения рентгенодифракционных исследований, которые проводили на рентгеновском дифрактометре ShimadzuMAXima_X XRD-7000.

Промежуточный продукт синтеза исследовали после термообработки при температуре 400 °C. Рентгенофазовый анализ промежуточного продукта уже не показывает пиков исходных веществ (рисунок 4a), в то же время появляются слабовыраженные пики $LiFePO_4$ (рисунок 4b). Это свидетельствует о том, что в исследуемом синтезе образование конечного продукта начинается значительно раньше, чем в тех случаях, когда для синтеза используют традиционные методики. Например, в работе [6] образование $LiFePO_4$ обнаруживалось авторами только при температуре выше 500 °C.

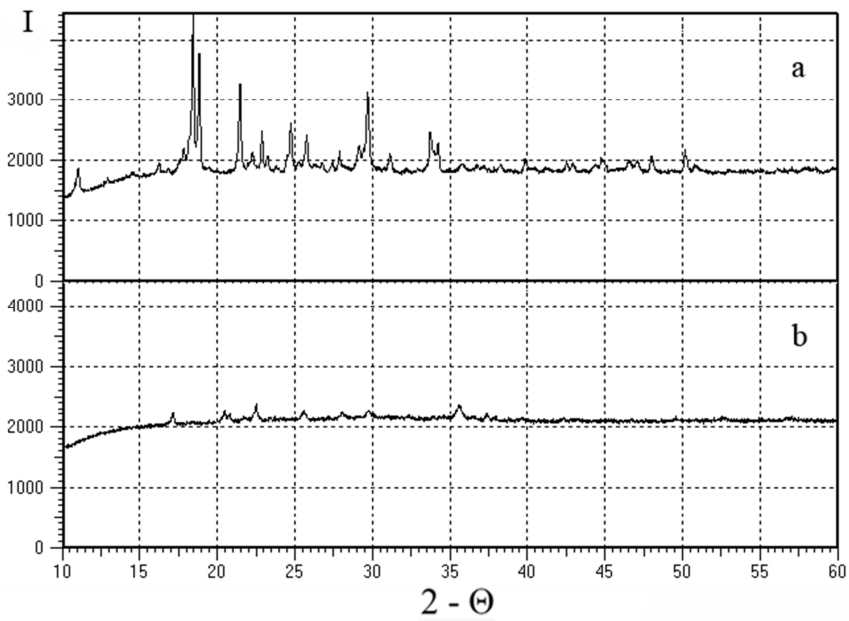

Рисунок 4. Рентгеновские дифрактограммы смеси исходных веществ(a) и промежуточного продукта после обжига при 400 °C (b)

Так как в процессе нагрева до температуры 400 °C теряется более 50 % массы, промежуточный продукт представляет собой пористое тело. Это затрудняет взаимодействие входящих в него веществ. Для устранения этого затруднения использовали промежуточное прессование после термообработки до температуры 400 °C, и были исследованы продукты, полученные при использовании промежуточного прессования и без него. На рисунке 5 приведены данные ренгенофазового анализа продукта, полученного без промежуточного прессования. На рисунке видно, что когда окончательная термообработка производится без промежуточного прессования, образуются примеси (характерный пик примеси помечен «*» и может соответствовать магнетиту).

В том случае, когда термообработке до 670 °C подвергался спрессованный продукт, был получен чистый $LiFePO_4$, не загрязнённый другими соединениями железа. Появление магнетита в составе продуктов синтеза без промежуточного прессования, несмотря на инертную газовую среду и наличие восстановителей в виде продуктов разложения органических веществ, может быть связано с диспропорционированием оксида железа, образовавшегося при разложении оксалата, которое начинается при температурах выше 550 °C [5]. В случае спрессованного материала, когда нет пространственных затруднений для взаимодействия веществ, весь оксид превращается в фосфат лития железа до достижения температуры диспропорционирования.

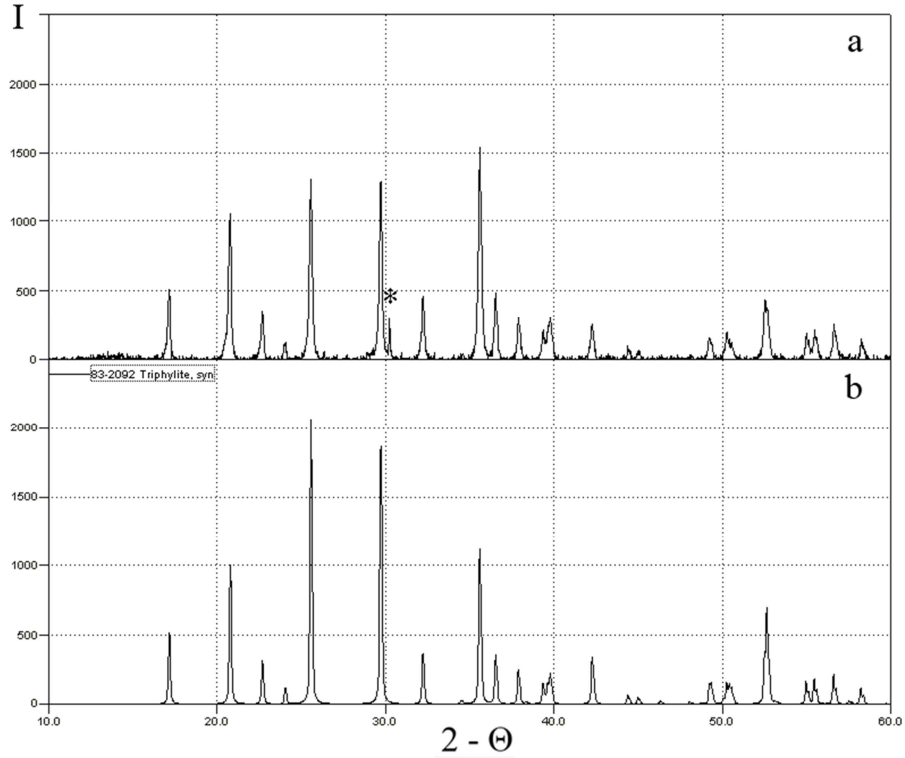

Рисунок 5. Рентгеновская дифрактограмма продукта механохимического синтеза без промежуточного прессования (a), эталонный спектр $LiFePO_4$ (b)

Для этих продуктов по данным рентгенофазового исследования был определён по методу Шерера размер кристаллитов, который примерно одинаков для продуктов, полученных с промежуточным прессованием и без него, 60–70 нм и 50–60 нм, соответственно. На снимках, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, также не было заметно значительного различия в морфологии поверхности полученных продуктов.

Продукт механохимического синтеза без промежуточного прессования представлял собой лёгкие пористые таблетки, после измельчения – порошок тёмно-серого цвета. Продукт синтеза с промежуточным прессованием представлял собой твёрдые, хрупкие, блестящие таблетки, после измельчения порошок получался более тёмный. Количество углерода в продукте, после обжига при температуре 670 °C, определяли с помощью экспесс-анализатора углерода АН-7529М. В материале, полученном без промежуточного прессования, обнаружили – (0,9-1,2) %, с промежуточным прессованием – (2,0-2,2) %.

Электрохимические свойства полученного материала исследовали традиционными методиками, принятыми при изучении таких материалов: гальваностатическим циклированием макетов литий ионных аккумуляторов, циклической вольтамперометрией, спектроскопией электрохимического импеданса. Подробное описание методик приготовления активных масс электродов, изготовления макетов и их испытания приведены в наших предыдущих работах [2,4].

Из данных гальваностатического циклирования были определены удельная ёмкость материала и эффективность заряда / разряда. Циклическая вольтамперометрия позволила определить коэффициент диффузии иона лития в синтезированном фосфате, импедансная спектроскопия послужила для определения внутреннего сопротивления макетов с электродами на основе синтезированного материала. Эти данные приведены в таблице 2 вместе с данными о размерах кристаллита, удельной поверхности и содержании углерода в материале, полученном в описанном синтезе (МХА), и, для сравнения, в материалах, полученных авторами ранее с помощью жидкофазного (ЖФ) и твёрдофазного (ТФ) синтезов.

Таблица 2. Свойства фосфатов лития железа, полученных различными способами

Синтез	Размер кристаллита, нм	Удельная поверхность, $м^2/г$	Содержание углерода, %	Коэфф. диффузии, $\times 10^{10}$ $см^2/с$	Удельная ёмкость, мАч/г	Эфф., %	$R_{внутр.}$, Ом
ЖФ	30-35	20,2	2,6	3,4	136,5	94	125
ТФ	75-100	13,2	2,6	2,7- 2,9	127-139	92-94	400
МХА	50-70	16,7	2,2	3,5	140-150	97	100

Как следует из приведённых данных, электрохимические свойства полученных материалов не проявляют отчётливо выраженной зависимости от какого-либо одного из исследованных свойств и определяются сочетанием нескольких благоприятно действующих факторов.

Разработанный способ синтеза, благодаря присущим ему особенностям, хорошо адаптируется для промышленного применения. Использование вихревой сушилки создаёт предпосылки для осуществления процесса в непрерывном цикле. В процессе сушки суспензии не выделяются вредные и агрессивные вещества, а количество удаляемой воды значительно меньше, чем в жидкофазных синтезах. Процессы таблетирования при использовании современного высокопроизводительного оборудования не лимитируют производительность процесса, а операции с таблетированным материалом экологичнее и технологичнее, чем с порошками.

Выводы

- Разработан новый метод синтеза, включающий в себя стадию механохимической обработки смеси исходных твёрдых веществ в жидкой среде, представляющей собой водный раствор дигидроортофосфата лития. Взаимодействие исходных веществ в условиях механохимической активации на постоянно обновляемой поверхности, а также использование в качестве железо-содержащего исходного вещества оксалата железа

позволило получить более реакционно-способный полупродукт синтеза, превращение которого в фосфат лития железа, при последующей термообработке, происходит при более низкой температуре.

- Образование на первом этапе термообработки пористой структуры материала вызывает пространственные затруднения для полноты протекания реакции, которая происходит между веществами, находящимися в твёрдом и жидком (расплавленном) состоянии. Прессование материала перед окончательной термообработкой устраняет это затруднение и позволяет получить материал с высокой фазовой чистотой.
- Электрохимические свойства материала, полученного разработанным способом, превосходят свойства материалов, полученных как жидкофазным, так и твёрдофазным методом.

Список литературы

1. Болдырев В. В. Зависимость скорости термического разложения оксалатов свинца, ртути, меди и железа от температуры / В. В. Болдырев // Труды Томского государственного университета. – 1954. – Т. 126. – С. 51-64.

2. Быстров Ю. А. Исследование влияния добавок на структуру и характеристики катодного материала $LiFePO_4$ / Ю. А. Быстров, Е. Н. Кудрявцев, Б. В. Кирьянов и др. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета). – 2010. – Т. 7. – №33. – С. 3-8.

3. Корниенко В. П. Исследование термического разложения оксалатов ряда марганец – цинк / В. П. Корниенко, В. В. Петренко // Труды химфака и НИИ Химии ХГУ. – 1956. – Т. 14. – С. 77.

4. Кудрявцев Е. Н. Совершенствование жидкофазного синтеза фосфата лития железа, катодного материала литий-ионного аккумулятора / Е. Н. Кудрявцев, Р. В. Сибиряков, В. Н. Нараев и др. // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85. – №6. – С.895-899.

5. Рипан Р. Неорганическая химия: в 2 т. Т. 2. / Р. Рипан, И. Читян. – М.: Мир, 1972. – 872с.

6. Chang H. H. Kinetic study on low-temperature synthesis of $LiFePO_4$ via solid-state reaction / H.H. Chang, C.C. Chang, H.C. Wu et al. // Journal of Power Sources. – 2006. – Vol. 158. – P. 550-556.

7. Kim J. K. Electrochemical properties of $LiFePO_4$/C synthesized by mechanical activation using sucrose as carbon source/ J.K. Kim, G. Cheruvally, J.H. Ahn // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2008. – Vol. 12. – №7–8. – P. 799-805.

8. Thilo E. Zurchemiederkondensiertenphosphateundarsenate. XIII. Derentwässerungsverlaufderdihydrogenmonophosphatedes Li+, Na+, K+ und NH4+ / E. Thilo, H. Grunze // Zeitschriftfüranorganische und allgemeineChemie. – 1955. – Vol. 281. – №5-6. – P. 262-283.
9. Whittingham M.S. Electrical energy storage and intercalation chemistry / M. S. Whittingham // Science. – 1976. – Vol. 192. – №4244. – P. 1126-1127.
10. Zhang W. J. Structure and performance of $LiFePO_4$ cathode materials: A review / W. J. Zhang. – 2011. – Vol. 196. – P. 2962-2970.

Рецензенты:

Гарабаджиу А. В., д.х.н., профессор, проректор по научной работе ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)», г. Санкт-Петербург.

Поняев А. И., д.х.н., профессор, начальник управления научных исследований ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)», г. Санкт-Петербург.