



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК 541.136

http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_280-86

Р.М. Турганалы*, И.А. Трусов, А.П. Курбатов

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

*E-mail: turganaly.rm@mail.ru

Разработка катодного материала для литий-ионных аккумуляторов

Разработана методика ускоренного тестирования электродного материала на основе LiFePO_4 в водном растворе гальваностатическим методом. Рассмотрены различные способы формирования углеродного покрытия. Из ряда веществ, коксующихся в результате пиролиза на поверхности подложки электрода, наиболее оптимальные результаты показал продукт среднетемпературной переработки нефти. Разработана методика приготовления электродов, активная масса которых состоит из литированного фосфата железа с углеродным покрытием, и исследованы их электрохимические характеристики. Проведен сравнительный электрохимический анализ катодного материала с углеродным покрытием и без покрытия. Показано, что электроды на основе литированного фосфата железа с углеродным слоем дают более четкие зарядно-разрядные площадки, что говорит о существенном влиянии углеродного покрытия на разрядную ёмкость литий-железофосфата.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор; катодный материал; масло индустриальное; продукт пиролиза целлюлозы; продукт среднетемпературной переработки нефти.

Р.М. Турганалы, И.А. Трусов, А.П. Курбатов

Литий-ионды аккумуляторлар үшін катодтық материалды шығару

Гальваностатикалық әдіспен сулы ерітіндідегі LiFePO_4 негізіндегі электродтық материалдың қарқынды тестілеу әдістемесі зерттелген. Көміртектік қаптауды қалыптасуының әр түрлі әдістері көрсетілді. Электродтың қаптамасының бетіндегі пиролиз нәтижесінде кокстенетін заттар қатарынан мұнайды орташа температуралық режимде өңдеген өнімі оңтайлы нәтиже көрсетті. Көміртекпен қапталған және активті массасы литийленген темір фосфатынан тұратын электродтарды дайындау әдістемесі жасалды және олардың электрохимиялық сипаттамасы анықталды. Көміртекті қапталған және қапталмаған катодтық материалдың электрохимиялық сипаттамалары салыстырмалы зерттелді. Көміртекпен қапталған литийленген темір фосфаты негізіндегі электродтар барынша дәл зарядты-разрядты аудан беретіні анықталды және ол көміртекті қабаттың литий-темірфосфаттың разрядталу сыйымдылығына күрт өзгеріс беретінін көрсетеді.

Түйін сөздер: литий-ионды аккумулятор; катодтық материал; өндірістік май; целлюлозаның пиролизының продукті; мұнайдың орташа температурасының өңдеуінің продукті.

R.M. Turganally, I.A. Trussov, A.P. Kurbatov

Development of cathode material for lithium-ion batteries

The technique of accelerated testing of the electrode material based on LiFePO_4 in an aqueous solution by galvanostatic method is developed. Various carbon coating methods have been investigated. The product of medium-temperature oil refining showed the best results among the substances coking on the substrate electrode surface as a result of pyrolysis. The technique of preparation of electrodes consisting of lithiated iron phosphate with a carbon coating was developed and their electrochemical characteristics were investigated. Comparative electrochemical analysis of the cathode material coated and uncoated with carbon was carried out. Electrodes on the basis of the lithiated iron phosphate with a carbon layer provide more precise charge-discharge areas indicating significant influence of the carbon coating on the discharge capacity of the lithium-iron phosphate.

Key words: lithium-ion battery; cathode material; industrial oil; cellulose pyrolysis product; medium temperature oil refining product.

Введение

В настоящее время большинство исследований катодного материала для литий-ионных аккумуляторов сосредоточено на дешевом и безопасном соединении – литий-фосфат железа (LiFePO_4), ввиду его следующих достоинств [1, 2]:

- высокая степень стабильности LiFePO_4 , позволяющая выдерживать большое число зарядно-разрядных циклов без значительного изменения удельных характеристик;
- возможность работы в экстремальных условиях, в частности при высоких температурах;
- возможность достижения ёмкости, близкой к теоретической величине – 170 мАч/г [3].

Уже доказанные возможности достижения эксплуатационных показателей, значительно превышающих существующие, стимулируют интерес к интенсивному развитию новых методов синтеза железософосфата. Однако наряду с перечисленными выше достоинствами для LiFePO_4 характерны некоторые недостатки, как низкая электронная проводимость и низкий коэффициент диффузии лития, что существенно ограничивает глубину проработки частиц LiFePO_4 . Одним из основных способов улучшения проводимости является создание электропроводящего покрытия на поверхности частиц LiFePO_4 [4-7]. Интересный подход к созданию углеродного покрытия разработан Доминко с соавторами [8]. Он основан на фиксации малых частиц углерода на поверхности кристаллов литий-фосфата железа, обработанных желатином, что позволяет достичь высоких значений ёмкости. Выяснилось также, что повышением электронной проводимости влияние углерода не ограничивается: внесенный в материалы-предшественники, он также препятствует образованию трехвалентного железа и предотвращает агломерацию частиц активного вещества [9].

При создании углеродного покрытия на поверхности частиц необходимо учитывать его толщину [10, 11]. Так, при нанесении толстого покрытия электрохимические свойства материала ухудшаются, поскольку затрудняется проникновение ионов лития сквозь эту оболочку к активному веществу. Таким образом, особый интерес сегодня представляет создание такого углеродного покрытия на готовых частицах электродного материала, которое могло бы значительно улучшить электрохимические показатели готовых порошков.

Эксперимент

Подготовка электродов к испытаниям

Для ускоренного тестирования электродного материала на основе LiFePO_4 , испытания проводились в 1М водном растворе LiClO_4 гальваностатическим методом в трехэлектродной ячейке с хлор-серебряным электродом сравнения. Использование водного электролита позволило избежать применения бокса с инертной атмосферой и дорогостоящего электролита на основе LiPF_6 и органических растворителей.

Предварительно было проведено исследование поведения материала подложки в водном растворе LiClO_4 при интеркаляции. Оптимальным вариантом является использование в качестве токопроводящей основы фольги металлов. Материал токоотвода должен быть коррозионно устойчив по отношению к активной массе и электрохимически инертен в рабочей области потенциалов, характерной для данного материала электрода. В качестве таких подложек были выбраны алюминий, медь, сталь и никель.

Площадь поверхности подложки выбирали в пределах 1-2 см² и снабжали токоотводом в виде флажка. Для активации поверхности и очистки металла была использована смесь азотной, соляной кислот и воды в соотношении 1:1:1. Протравленная и очищенная поверхность была обработана спиртом и высушена в сушильном шкафу. Такой вид обработки подложки показал наилучшую адгезию к частицам активной массы – она наносилась равномерно и обладала хорошим запасом прочности к механическим воздействиям (излом, скрутка).

Нанесение углеродного покрытия

Как известно, для повышения электрической проводимости литированного фосфата железа его гранулы необходимо покрывать углеродной пленкой. При этом возникла проблема создания равномерного покрытия частиц углеродным слоем. Было решено путем пиролиза органического соединения в инертной атмосфере получить углеродное покрытие с хорошей адгезией и проводимостью.

В связи с тем, что рабочая соль (литий-железофосфат) темного цвета, и это, соответственно, затрудняет визуальную оценку нанесенного покрытия, а определение количества углерода гравиметрическим методом путем его сжигания неприемлемо из-за окисления соли кислородом при высокой температуре, было принято реше-

ние провести обработку процесса на модельном, нейтральном термостойком соединении. Наиболее подходящим инертным материалом является окись алюминия. Будучи нейтральной и термостойкой, она, кроме того, имеет белый цвет, что позволяет производить первичную оценку качества покрытия визуально.

В качестве источников покрывающего частицы углерода были выбраны:

- 1) раствор полистирола в толуоле;
- 2) масло индустриальное;
- 3) продукт пиролиза целлюлозы;
- 4) продукт среднетемпературной переработки нефти.

Смесь для отжига готовилась в два этапа – смачивание и высушивание.

Изготовление электродов

Активную массу готовили в двух вариантах: 85% активного вещества, покрытого углеродной пленкой + 10% ацетиленовой сажи + 5% поливинилиденфторида в растворе N-метилпирролидона и 85% активного вещества без покрытия углеродной пленкой + 10% ацети-

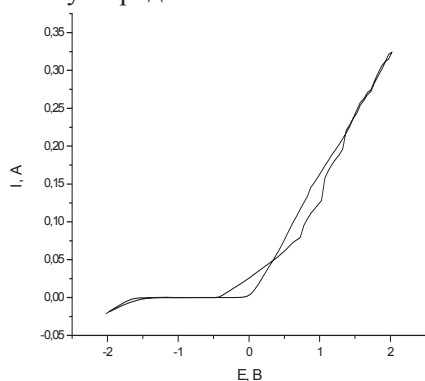


Рисунок 1 – Поляризационные кривые алюминиевой подложки при 50 мВ/с в водном растворе LiClO_4

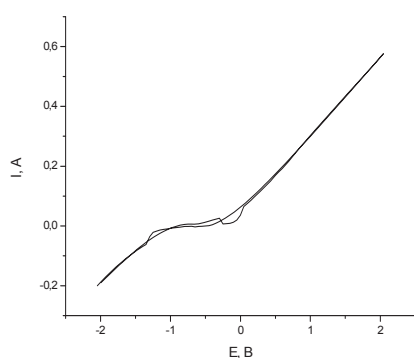


Рисунок 3 – Поляризационные кривые стальной подложки при 50 мВ/с в водном растворе LiClO_4

леновой сажи + 5% поливинилиденфторида в растворе N-метилпирролидона.

Электроды готовились по традиционной “намазной” технологии. Заготовки электродов загружали в вакуумный сушильный шкаф и оставляли при температуре 120°C в течение 8 часов для полного избавления от следов растворителя. После сушки электроды подвергались электрохимическим испытаниям гальваностатическим методом в трехэлектродной ячейке. Исследования проводились на приборе AUTOLAB-30.

Результаты и обсуждения

Исследования подложек

Рабочая область потенциалов для нормального циклирования исследуемых литий-железо-фосфатных катодов составляет от -1 В до 1,2 В относительно хлор-серебряного электрода.

Из рисунка 1 видно, что устойчивая область потенциалов алюминиевой фольги не соответствует рабочей области потенциалов для исследования катодного материала, и он начинает активно растворяться уже при потенциалах от 0 В и выше, что сразу делает её непригодной.

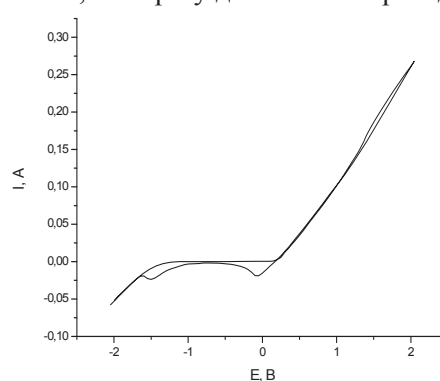


Рисунок 2 – Поляризационные кривые медной подложки при 50 мВ/с в водном растворе LiClO_4

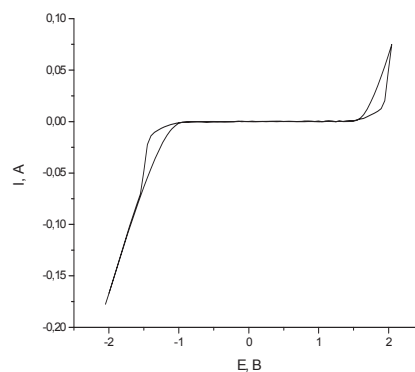


Рисунок 4 – Поляризационные кривые никелевой подложки 50 мВ/с в водном растворе LiClO_4

Окисление медной основы начинается позже, но также достаточно активно при потенциалах от 0,1 В и выше, что также исключает возможность ее использования (рисунок 2).

При исследовании стальной подложки (Сталь-10) (рисунок 3) видно, что область инертности не соответствует рабочей области потенциалов для циклирования литий-железофосфатных материалов и лежит в пределах от -1.2 В до -0.4 В.

Никелевая подложка (рисунок 4) показала довольно неплохую устойчивость при поляризации в рабочей области потенциалов, необходимой для нормального циклирования изготавливаемых электродов, что удовлетворяет возможности дальнейшего использования ее в качестве подложки для электрода на основе литий-феррофосфата.

Таким образом, самой подходящей подложкой в водной среде является никелевая подложка.

Создание углеродной пленки на поверхности частиц литий-железофосфата

Результаты проведенных экспериментов показали, что полистирол при пиролизе успевает в значительной степени разложиться до летучих компонентов (преимущественно стирола) и испариться еще до момента коксования на поверхности окиси алюминия, в связи с чем покрытие получается неоднородным по глубине слоев со значительным количеством сажи, образовавшейся в газовой фазе.

Лучший результат был получен при использовании индустриального масла. Полученный в результате отжига порошок окиси алюминия имел светло-серый цвет с неоднородностью в отдельных зонах. Увеличить толщину слоя (однородность окраски) оказалось сложным из-за невозможности получения консистенции «сухого песка», необходимой для образования равномерного углеродного покрытия при увеличении количества масла на единицу окиси алюминия. А отжиг с избытком масла приводит к увеличению неоднородности покрытия как в вертикальной, так и в горизонтальной плоскости образца.

В связи с этим было принято решение использовать более «термостойкие» источники углерода с меньшей летучестью.

В качестве материалов, которые предположительно будут коксоваться на поверхности зерен, были выбраны: первичный продукт пи-

ролиза целлюлозы и продукт среднетемпературной переработки нефти. Для пробных экспериментов использовался первичный продукт пиролиза целлюлозы и раствор продукта среднетемпературной переработки нефти в гексане (200 г/л). Смесь для отжига готовилась, как и в предыдущих случаях, в два этапа – смачивание и высушивание.

В результате отжига смеси окиси алюминия первичным продуктом пиролиза целлюлозы был получен матовый порошок черного цвета, незначительно спекшийся.

Для варьирования толщины покрытия приготовлена смесь окиси алюминия с 50 %-ным раствором первичного продукта пиролиза целлюлозы в этиловом спирте. Порошок перед обжигом был светло-бежевого цвета, сыпучий, с заметным количеством неокрашенных частиц. После отжига порошок не спекся, был черного цвета, с некоторым количеством неокрашенных частиц.

В процессе отжига и в первом, и во втором случаях, при нагреве смеси выше 200°C, наблюдалось появление большого количества бесцветного конденсата на холодных частях пробирки. В связи с этим в качестве сырья был взят раствор менее летучего продукта среднетемпературной переработки нефти в гексане, что могло облегчить учет коксующейся части.

После отжига смеси окиси алюминия с раствором продукта среднетемпературной переработки нефти (200 г/л) был получен спекшийся матовый порошок черного цвета. Агломератные частицы порошка легко разрушались простым надавливанием на них стеклянной палочкой. При этом на стенке чашки оставалось некоторое количество черной «пыли», что могло означать излишнее количество кокса в полученном образце.

Исходя из этого, были приготовлены растворы продукта среднетемпературной переработки нефти с более низкими концентрациями (150, 100 и 50 г/л).

Отжиг смесей с вышеуказанными концентрациями растворов продукта среднетемпературной переработки нефти показал, что полученные образцы визуально однозначны (матовый черный порошок) и отличаются только степенью спекания.

Прочность покрытий испытывалась встряхиванием образцов в воде, спирте и ацетоне. Покрытия не разрушались.

Основываясь на полученных результатах, было принято решение использовать продукт среднетемпературной переработки нефти в качестве сырья для получения углеродного покрытия литий-железофосфата.

Для оценки толщины покрытия образец, полученный после отжига смеси окиси алюминия с раствором продукта среднетемпературной переработки нефти (200 г/л), был отожжен в муфеле на воздухе. Коксовое покрытие сгорело полностью. Полученный порошок белого цвета соответствовал исходному состоянию окиси алюминия. По разнице веса до и после отжига и средним размерам частиц окиси алюминия (40 мкм) толщина покрытия приблизительно составила около 100 нм. Приблизительность обусловлена неоднородностью частиц и тем, что для расчетов были взяты табличные значения удельных весов окиси алюминия и кокса, а форма частиц принята кубической.

Учитывая то, что зерна литий-железофосфата значительно меньше частиц окиси алюминия, взятой в качестве модели (соответственно 10 мкм и 40 мкм), следовало учесть и разницу в интегральной площади поверхности на единицу веса. Поэтому начальной концентрацией продукта среднетемпературной переработки нефти в гексана для работы с литий-железофосфатом была взята 200 г/л.

Для наглядного анализа проведенных экспериментов, была разработана система оценок по различным параметрам со шкалой измерения от 1 до 10. Как видно из таблицы, самым подходящим сырьем для получения покрытия LiFePO_4 углеродом является продукт среднетемпературной переработки нефти.

Получение углеродного покрытия на LiFePO_4 состояло из двух этапов: нанесение на поверхность тонкого слоя продукта среднетемпературной переработки нефти и последующего обжига при температуре до 790°C .

Покрытие получилось путем смешивания порошка с раствором продукта среднетемпературной переработки нефти в гексана (200 г/л). Раствор брался с небольшим избытком в расчете 4 мл гудрона на 1 г LiFePO_4 . Смесь высушивалась при постоянном перемешивании. Готовая смесь обжигалась в кварцевой пробирке, помещенной в трубчатую печь. Температура повышалась от 25 до 790°C в течение 2 часов. После достижения вышеуказанной температуры пробирка извлекалась из печи и остывала при комнатной температуре.

В процессе обжига пробирка непрерывно продувалась аргоном.

Из полученных образцов были изготовлены катоды, которые подвергали циклированию.

Сравнительные результаты гальваностатического циклирования представлены на рисунках 5-6.

При циклировании образцов электродов, активная масса которых состояла из литированного фосфата железа с углеродным покрытием и без него, показано, что электроды, содержащие активную массу с углеродным покрытием, дают более четкие зарядно-разрядные площадки, что говорит о существенном влиянии углеродного покрытия на разрядную ёмкость литий-феррофосфата. Средняя разрядная ёмкость порошка без покрытия (рисунок 5) составляет 35 мАч/г, ёмкость покрытого углеродной плёнкой порошка (рисунок 6), соответственно, – 60 мАч/г.

Таблица 1 – Условная оценка качества покрытия

Источники углерода	Цвет 1 – белый 10 – черный	Стойкость к истиранию 1- нестойкий 10 - самый стойкий	Количество остаточного углерода 1 - большое количество 10-отсутствует	Итого средние значения
Раствор полистирола в толуоле	2	2	1	1,7
Масло индустриальное	4	4	3	3,7
Продукт пиролиза целлюлозы	8	6	6	6,7
Продукт среднетемпературной переработки нефти	10	10	9	9,6

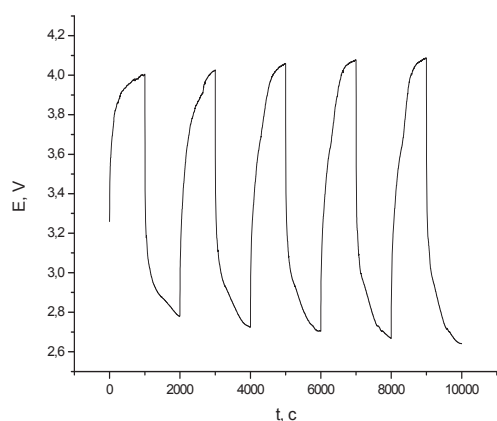


Рисунок 5 – Циклические гальваностатические кривые при плотности тока 2 mA/cm^2 (активная масса без углеродного покрытия)

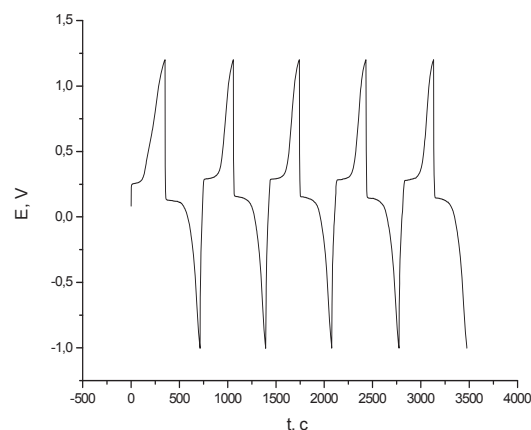


Рисунок 6 – Циклические гальваностатические кривые при плотности тока 2 mA/cm^2 (активная масса с углеродным покрытием) [11]

Заключение

Отработаны методы нанесения покрытий из углерода на литий-железофосфате с применением различных компонентов, подвергающихся термолизу.

На основе проведенных исследований выявлено, что углеродное покрытие на основе продукта среднетемпературной переработки нефти существенно влияет на разрядную ёмкость катодного материала, это говорит о возможной модификации материала.

Литература

- Whittingham M.S. Lithium batteries and cathode materials // *Chemical Reviews*. – 2004. – Vol.104. – P. 4271-4301.
- Jeffrey W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries // *Journal of Power Sources*. – 2010. – Vol. 195. – P. 939-954.
- Бурмистрова Н.А., Сычева В.О., Чуриков А.В., Иванищева И.А. Фосфат лития-железа LiFePO_4 как катодный материал для литий-ионного аккумулятора // *Электрохимическая энергетика*. – 2009. – Т.9, №4. – С. 188-189.
- Jiantie X., Shixue D., Huakun L., Liming D. Cathode materials for next generation lithium ion batteries // *Nano Energy*. – 2013. – Vol. 2. – P. 439-442.
- Sebastian L., Gopalakrishnan J. Lithium ion mobility in metal oxides: a materials chemistry perspective // *Journal of Materials Chemistry*. – 2003. – Vol. 13. – P. 433-441.
- Yamada A., Chung S.C., Hinokuma K. Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes // *Journal of Electrochemical Society*. – 2001. – Vol.148. – P. A224-A229.
- Arnold G., Garche J., Hemmer R., Ströbele S., Volgar C., Wohlfahrt-Meherens M. Fine-particle lithium iron phosphate LiFePO_4 synthesized by a new low-cost aqueous precipitation technique // *Journal of Power Sources*. – 2003. – Vol.119-121. – P. 247-251.
- Dominko R., Gaberscek M., Drogenik J., Bele M., Pejovnik S. A novel coating technology for preparation of cathodes in lithium ion batteries // *Electrochemical and Solid State Letters*. – 2001. – Vol. 4. – P. 187-190.
- Yamada A., Hosoya M., Chung S.-C., Kudo Y., Hinokuma K., Liu K.-Y., Nishi Y. Olivine-type cathodes: achievements and problems // *Journal of Power Sources*. – 2003. – Vol.119-121. – P. 232-238.
- Gaberscek M., Dominko R., Bele M., Remskar M., Hanzel D., Jamnik J. Porous, carbon-decorated LiFePO_4 prepared by sol-gel method based on citric acid // *Solid State Ionics*. – 2005. – Vol.176. – P.1801-1805.
- Xu J., Chen G., Li X. Change in the electronic work function under different loading conditions // *Materials Chemistry and Physics*. – 2009. – Vol.118. – P.9-11.

References

- 1 Whittingham MS (2004) Chem Rev 104:4271-4301.
- 2 Jeffrey W (2010) J Power Sources 195:939-954.
- 3 Burmistrova NA, Sycheva VO, Tchurikov AV, Ivanisheva IA (2009) Electrochemical Energetics [Elektrokhimicheskaya energetika] 9:188-189.
- 4 Jiantie X, Shixue D, Huakun L, Liming D (2013) Nano Energy 2:439-442.
- 5 Sebastian L., Gopalakrishnan J (2003) J Mater Chem 13:433-441.
- 6 Yamada A, Chung SC, Hinokuma K (2001) J Electrochem Soc 148:A224-A229.
- 7 Arnold G, Garche J, Hemmer R, Ströbele S, Volgar C, Wohlfahrt-Meherens M (2003) J Power Sources 119-121:247-251.
- 8 Dominko R, Gaberscek M, Drofenik J, Bele M, Pejovnik S (2001) Electrochem Solid St 4:187-190.
- 9 Yamada A, Hosoya M, Chung SC, Kudo Y, Hinokuma K, Liu KY, Nishi Y (2003) J Power Sources 119-121:232-238.
- 10 Gaberscek M, Dominko R, Bele M, Remskar M, Hanzel D, Jamnik J (2005) Solid State Ionics 176:1801-1805.
- 11 Xu J, Chen G, Li X (2009) Mater Chem Phys 118:9-11.