

Исследование свойств катодных материалов на основе литий-железо фосфата

К. С. Смирнов, В. А. Жорин, С. Е. Смирнов

Исследовано влияние состава катода на основе литий-железо фосфата на его электрохимические характеристики. Экспериментально установлено, что существует оптимальное соотношение между его компонентами: 82 % LiFePO_4 : 8 % углеродные нанотрубки (УНТ) : 10 % твердо-полимерные электролиты (ТПЭ). Твердофазные катоды обладают удельной емкостью порядка 150 (мА·ч)/г и обратимо циклируются при плотностях тока 0,01 – 0,15 мА·см⁻². Потеря удельной емкости за 100 циклов заряда-разряда составляет 0,06 % за цикл, что значительно лучше, чем у существующих аналогов.

Ключевые слова: катод, железо, фосфат, литий, аккумулятор.

Influence of structure of the cathode on a basis phosphate lithium-iron on its electrochemical characteristics is investigated. It is experimentally established that there is an optimum ratio between its components: 82 % of LiFePO_4 : 8 % of UNT : 10 % of SPE. Solid-phase cathodes possess with a specific capacity about 150 mAh/g and is reversible cycling at the density of current of 0.01 – 0.15 mA·cm⁻². Loss of specific capacity for 100 cycles of a charge category makes 0.06% for a cycle that is much better, than at existing analogs.

Keywords: cathode, iron, phosphate, lithium, accumulator.

Введение

В настоящее время увеличился спрос на пленочные литиевые аккумуляторы, что связано как с тенденцией миниатюризации электронных плат, так и с возросшими требованиями со стороны потребителей энергии [1 – 3]. Разработка пленочных аккумуляторов значительно расширяет возможности современных миниатюрных устройств, таких как смарт-карты, имплантируемые медицинские приборы, микроэлектромеханические системы, блоки памяти, различные сенсоры, преобразователи и т. п. Сфера применения таких устройств очень велика, что может вызвать существенное увеличение масштабов производства таких аккумуляторов. Одной из главных проблем при создании пленочных аккумуляторов является разработка эффективных катодных материалов. В последнее время во многих лабораториях мира проводятся исследования, направленные на создание катодного материала на основе соединения литий-железо фосфата — LiFePO_4 . Большой интерес

к этому электродному материалу обусловлен очевидными преимуществами перед наиболее широко применяемым кобальтатом лития — LiCoO_2 : низкой стоимостью, более высокой удельной емкостью, безопасностью для окружающей среды, стабильностью в заряженном состоянии. Однако существенными недостатками LiFePO_4 являются низкие значения электронной и ионной проводимости, приводящие к заметному падению электрохимических характеристик при увеличении токов заряда и разряда, а также значительное падение емкости электродов при циклировании [4 – 6]. Поэтому большое внимание уделяется совершенствованию технологии получения литий-железо фосфата, когда улучшение характеристик достигается, главным образом, за счет получения более мелко-дисперсных порошков [7, 8]. Многие проблемы литиевых аккумуляторов обусловлены также наличием в их составе жидкого электролита, коррозионная активность которого является причиной падения энергетических характеристик, ресурса и сохраняемости

аккумулятора. В последнее время синтезированы твердополимерные электролиты (ТПЭ), которые обладают высокой проводимостью и инертностью по отношению к компонентам литиевых источников тока [9, 10]. Поэтому в настоящее время актуально создание полностью твердофазных литиевых аккумуляторов, обладающих такими уникальными свойствами, как большая энергоемкость, легкость, малые размеры, способность принимать любую форму. Катод такого аккумулятора представляет собой смесь активного вещества с электропроводной добавкой и связующим в нанодисперсном состоянии. В качестве связующего катода и электролита в его порах используется ТПЭ [11 – 16]. В результате экспериментальных исследований было установлено, что существует оптимальное соотношение между компонентами твердофазного катода: в этом случае электроды аккумулятора или первичного элемента выходят на величины максимальной удельной емкости.

Цель настоящей работы — создание высокоэффективных твердофазных катодов на основе литий-железо фосфата.

Методика эксперимента

Для приготовления литий-железо фосфата были выбраны аммоний дигидро-фосфат ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), литий гидроксид водный ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS № 19-0629) квалификации х.ч. В работе использован метод синтеза LiFePO_4 , включающий в себя механическую активацию прекурсора в процессе пластического деформирования на аппаратуре высокого давления типа наковален Бриджмена [17]. Использовали наковальни из твердого сплава ВК6 с рабочим диаметром 20 мм; обработку под давлением проводили при комнатной температуре; угол поворота наковальни составлял 300° ; давление — 1,5 ГПа.

Твердофазные катоды готовили по предложенной ранее в НИУ “МЭИ” оригинальной методике [18 – 20]. Порошок литий-железо фосфата перемешивали с электропроводной добавкой и пропитывали 5 масс. % раствором ТПЭ в диметилацетамиде. В качестве электропроводной добавки в активной массе катода применяли УНТ (производитель — ООО “ТАУНИТ”). ТПЭ состоит из перхлората лития (производитель — ЗАО “Экотех”) и полисульфона марки ПС-1300 (производитель — ОАО “Институт пластмасс”) при массовом соотношении компонентов: полисульфон — 100, перхлорат лития — 20 [9, 10]. Затем полученную смесь предварительно обрабатывали ультразвуком на установке УЗ-1, разработанной ООО “Криамид”, и высушивали при

температуре 100°C в течение 1 ч в вакуумном сушильном шкафу. Контроль удаления растворителя проводили методом газовой хроматографии на хроматографе фирмы Rarlo Erba “Fractovap” serie 4160 с использованием капиллярной колонки SPB5 $30\text{ м} \times 0,32\text{ мм} \times 0,25\text{ мкм}$ и пламенно-ионизационного детектора. Полученную массу подвергали механоактивации на аппаратуре высокого давления. Обработку под давлением проводили при комнатной температуре, угол поворота наковальни составлял 500° , давление — 1,7 ГПа. Полученный материал размалывали и напрессовывали на подложку катода давлением 15 МПа. Далее, перед испытаниями, катоды выдерживали в боксе ББП1-ОС в атмосфере осушенного аргона в течение 1 суток. ТПЭ получали методом полива: порошки полисульфона и перхлората лития растворяли в диметилацетамиде, тщательно перемешивали, выливали в изложницу с тефлоновым покрытием и выдерживали в сушильном шкафу при определенной температуре до получения пленки толщиной 10 – 15 мкм [9, 10].

Исследование катодов проводили в экспериментальной трех-электродной ячейке из полипропилена при температуре 298 К. Катод помещали на дно ячейки, сверху его накрывали ТПЭ и литиевой фольгой. Активная масса катодов составляла 0,008 г, рабочая поверхность — 1 см^2 , толщина — около 0,01 мм. В качестве электрода сравнения использовали Li/Li^+ -электрод. Измерения проводили на потенциостате “Solartron SI 1287 Electrochemical interface” по известной трех-электродной схеме. Структуру катодов анализировали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JGM-7401F с холодной полевой эмиссией. Электронный микроанализ дополняли рентгеновским. Регистрацию рентгеновского спектра проводили энергодисперсионным анализатором INCA с разрешением 129 эВ. Состав поверхности электрода изучали в 10 различных точках.

Результаты эксперимента

В работе исследовано влияние доли ТПЭ и электропроводной добавки в активной массе катода на его электрохимические характеристики. На рис. 1 приведены разрядно-зарядные характеристики катодов аккумулятора с различным содержанием ТПЭ. Катод с 10 % ТПЭ обладает более стабильной разрядной кривой и большей удельной емкостью, чем катод с 5 % ТПЭ в качестве связующего. Увеличение содержания ТПЭ до 15 % практически не влияет на разрядно-зарядную характеристику, но приводит к снижению удельной емкости, что, очевидно, связано с уменьшением содержания

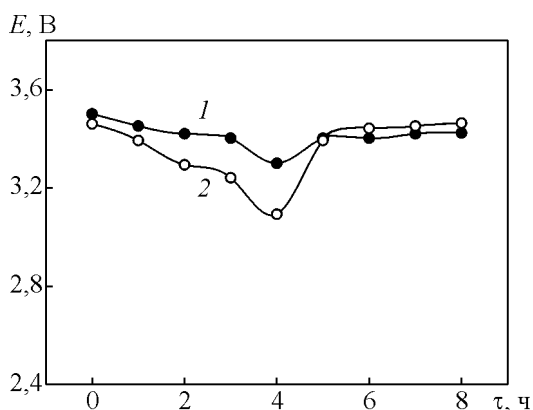


Рис. 1. Влияние содержания ТПЭ на разрядно-зарядную характеристику твердофазного катода. 100 цикл заряда-разряда, плотность тока 120 мкА/см². 1 – 10 % ТПЭ, 2 – 5 % ТПЭ.

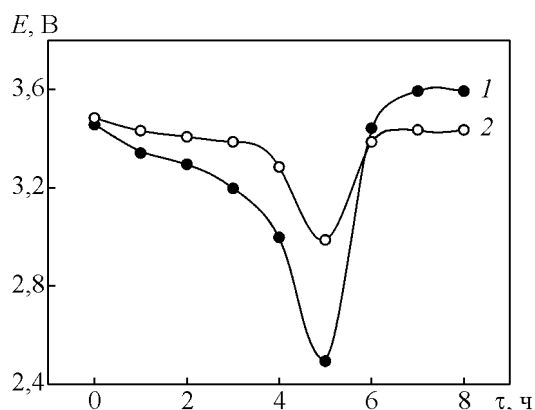


Рис. 3. Влияние содержания УНТ на разрядно-зарядную характеристику твердофазного катода. 100 цикл заряда-разряда, плотность тока 120 мкА/см². 1 – 5 % УНТ, 2 – 8 % УНТ

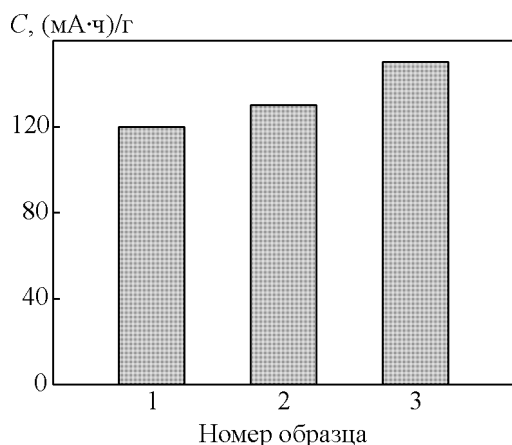


Рис. 2. Влияние содержания ТПЭ на удельную емкость твердофазного катода. 100 цикл заряда-разряда, плотность тока 120 мкА/см². 1 – 5 % ТПЭ, 2 – 15 % ТПЭ, 3 – 10 % ТПЭ.

литий-металл фосфата в активной массе катода (рис. 2).

Закономерности влияния электропроводной добавки на электрохимические характеристики катодов можно проследить по результатам, представленным на рис. 3 и 4. Установлено, что содержание электропроводной добавки должно быть порядка 8 % — это дает возможность получить более стабильную разрядную характеристику и выигрыш в катодной поляризации. Распределения железа и углерода по поверхности катодов имеют существенные различия в зависимости от содержания УНТ, что подтверждено данными рентгеновского микроанализа (рис. 4). Анализ спектров элементов в различных точках катодов показывает, что использование 8 % УНТ позволяет достичь лучшей гомогенности активной массы катода. Максимальное отклонение

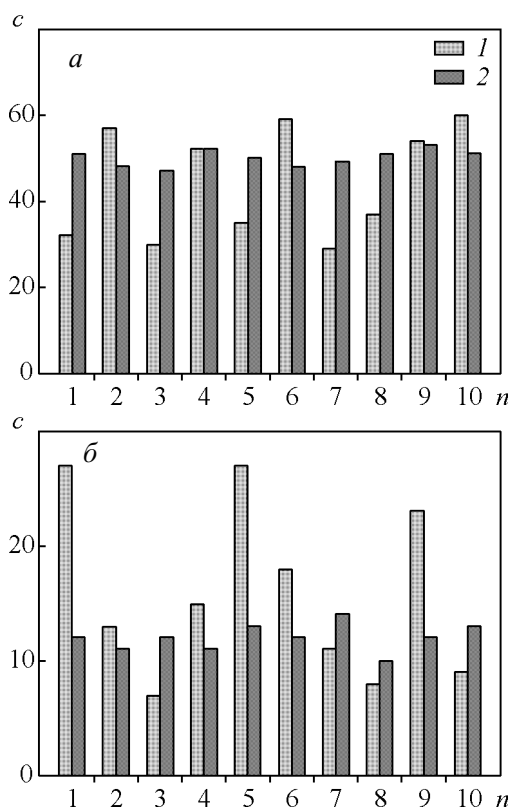


Рис. 4. Данные рентгеновского микроанализа по распределению железа (а) и углерода (б) по поверхности катодов. 1 – 5 % УНТ, 2 – 8 % УНТ.

содержания железа от среднего значения по электроду составило 5,6 %, а для 5 % УНТ — 25,8 %, по углероду эти значения составляют 14,3 % и 41,4 %, соответственно. Увеличение содержания УНТ в активной массе катода до 10 % не сказывается значительно на разрядном потенциале, но приводит к снижению

разрядной емкости за счет уменьшения содержания литий-железо фосфата в составе активной массы.

Обсуждение результатов эксперимента

В результате экспериментальных исследований было установлено, что существует оптимальное соотношение между компонентами твердофазного катода: 82 % LiFePO_4 : 8 % УНТ : 10 % ТПЭ. Выход вышеописанных параметров за указанные пределы приводит к снижению эффективности его эксплуатации. Катод с 10 % содержанием ТПЭ и 8 % УНТ обладает более высоким разрядным потенциалом, более стабильной разрядной кривой и лучше сохраняет заряд, чем катод с неоптимальным содержанием электропроводной добавки и связующего. Увеличение содержания ТПЭ или УНТ приводит к снижению электрохимических характеристик электрода ввиду уменьшения содержания литий-железо фосфата в составе активной массы. Полученный результат также связан с равномерностью распределения компонентов в структуре твердофазного катода: по данным рентгеновского микроанализа при использовании 8 % УНТ достигается наивысшая гомогенность активной массы катода. Отклонение от среднего значения содержания железа и углерода по его поверхности в этом случае соответственно в 5 и 3 раза меньше, чем в случае использования 5 % УНТ в качестве электропроводной добавки. В результате достигается наиболее полное использование LiFePO_4 в процессе разряда-заряда и, как следствие, наибольшая удельная разрядная емкость.

Как показало тестирование катодов, которое проводили при плотности тока заряда-разряда 120 мкА/см^2 , через 100 циклов снижение разрядной емкости составило 6 % от начального значения. Таким образом в оптимальном составе твердофазные катоды достигают удельной емкости порядка $150 \text{ (мА}\cdot\text{ч)/г}$ (в 100-м цикле разряда), что превосходит ранее достигнутые значения для катодов с фторопластовым связующим и пропитанных жидким электролитом на 15 – 20% [4, 6, 7, 21]. Превосходство твердофазного катода над аналогами с жидким электролитом объясняется несколькими факторами. В качестве связующего вещества в катоде, пропитанном жидким электролитом используют непроводящий фторопласт, который, по данным растровой электронной микроскопии, распределяется в структуре катода крайне неравномерно и существенно экранирует поверхность частиц LiFePO_4 , делая их недоступными для процесса интеркаляции иона лития [21]. При использовании в качестве связующего электропроводного ТПЭ обеспечивается равнодоступность

поверхности частиц активного материала катода. Кроме этого взаимодействие с коррозионно-активным жидким электролитом вызывает снижение разрядной емкости вследствие повышенного саморазряда катода [1, 4].

Выводы

Определено оптимальное соотношение между компонентами твердофазного катода: 82 % LiFePO_4 : 8 % УНТ : 10 % ТПЭ. Твердофазные катоды на основе литий-железо фосфата достигают удельной емкости порядка $150 \text{ (мА}\cdot\text{ч)/г}$ (в 100-м цикле разряда), что превосходит ранее достигнутые значения для катодов с фторопластовым связующим и пропитанных жидким электролитом на 15 – 20%.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ.

Литература

1. Zaghbi K., Dontigny M., Guerfi A., Charest P. et al. Safe and fast-charging Li-ion battery with long shelf life for power applications. *J. Power Sources*, 2011, v. 196, no. 8, p. 3949 – 3954.
2. Кулова Т.Л., Никольская Н.Ф., Тусеева Е.К., Скундин А.М. Гибкие литий-ионные аккумуляторы нового поколения. *Электрохимическая энергетика*, 2009, т. 9, № 2, с. 67 – 70.
3. Пуцылов И.А., Агафонов Д.Н., Смирнов С.Е., Ахмедова О.Р. Исследование новых материалов для литиевых химических источников тока. *Наука в центральной России*, 2013, № 4, с. 16 – 20.
4. Xia Yang, Zhang Wenkui, Huang Hui et al. Self-assembled mesoporous LiFePO_4 with hierarchical spindle-like architectures for high-performance lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2011, v. 196, no. 13, p. 5651 – 5658.
5. Smirnov K.S., Yashtulov N.A., Kuz'Micheva G.M., Zhorin V.A. Synthesis and electrochemical properties of lithium iron phosphate. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2011, v. 84, no. 10, p. 1744 – 1747.
6. Кулова Т.Л., Скундин А.М. Электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов нового поколения. *Электрохимия*, 2012, т. 48, № 3, с. 362 – 368.
7. Косова Н.В., Девяткина Е.Т. Синтез наноразмерных материалов для литий-ионных аккумуляторов с применением механической активации. Исследование их структуры и свойств (Обзор). *Электрохимия*, 2012, т. 48, № 2, с. 351 – 361.
8. Smirnov K.S., Yashtulov N.A., Zhorin V.A. Effect of mechanical activation on characteristics of electrodes based on lithium-iron phosphate. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, v. 86, no. 4, p. 603 – 605.
9. Smirnov S.S., Lovkov S.S., Putylov I.A., Smirnov K.S., Savost'yanov A.N. Development and investigation of solid

- polymer electrolytes. *International Polymer Science and Technology*, 2011, v. 38, no. 9, p. 37 – 41.
10. Смирнов С.С., Воробьев И.С., Егоров А.М. Твердополимерный электролит литиевого источника тока. *Естественные и технические науки*, 2012, № 5, с. 84 – 88.
 11. Egorov A.M., Putsylov I.A., Smirnov S.E., Fateev S.A. A study of electrodes based on fluorinated fullerene black. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, v. 85, no. 11, p. 1695 – 1698.
 12. Смирнов С.Е., Пуцылов И.А., Артемьев С.А., Агафонов Д.А. Разработка высокоэнергоемких композиционных электродов для твердофазных литиевых источников тока. *Естественные и технические науки*, 2012, № 5, с. 89 – 92.
 13. Савостьянов А.Н., Смирнов С.С., Смирнов С.Е., Жорин В.А. Влияние пластического деформирования на характеристики электродов на основе литий-титан фосфатов. *Нанотехнологии: разработка, применение — XXI век*, 2011, т. 3, № 2, с. 12 – 16.
 14. Кузьмичёва Г.М., Смирнов С.С., Савостьянов А.Н., Смирнов С.Е., Жорин В.А. Синтез двойного фосфата литий-титана из различных модификаций диоксида титана. *Химическая технология*, 2011, т. 12, № 9, с. 516 – 520.
 15. Пуцылов И.А., Егоров А.М., Смирнов С.Е., Полякова Н.В., Фатеев С.А. Исследование свойств катодных материалов на основе фторированных углеродных нанотрубок. *Перспективные материалы*, 2013, № 11, с. 29 – 34.
 16. Смирнов С.Е., Воробьев И.А., Смирнов С.С., Жорин В.А. Влияние механоактивации на характеристики электродов на основе двойного фосфата литий-титана. *Перспективные материалы*, 2013, № 9, с. 24 – 29.
 17. Смирнов К.С., Жорин В.А., Пуцылов И.А., Смирнова Л.Н. Способ изготовления активной массы катода литиевого источника тока. Патент № 2424599 от 20.07.2011. БИ 20-2011.
 18. Смирнов К.С., Смирнов С.С., Яштулов Н.А., Чеботарев В.П. Способ изготовления литий-железо фосфатных катодов на их морфологию и электрохимические характеристики. *Нанотехнологии: разработка, применение — XXI век*, 2011, т. 3, № 1, с. 6 – 10.
 19. Смирнов С.Е., Смирнов С.С., Пуцылов И.А., Воробьев И.С. Метод синтеза наноструктурированных электродов. *Научные технологии*, 2012, т. 13, № 6, с. 8 – 13.
 20. Пуцылов И.А., Смирнов С.Е., Ловков С.С., Савостьянов А.Н., Смирнов К.С. Влияние метода синтеза электродов на их морфологию и электрохимические характеристики. *Естественные и технические науки*, 2012, № 5, с. 79 – 83.
 21. Egashira M., Kanetomo A., Yoshimoto N., Morita M. Charge-discharge rate of spinel lithium manganese oxide and olivine lithium iron phosphate in ionic liquid-based electrolytes. *J. Power Sources*, 2011, v. 196, no. 15, p. 6419 – 6424.

Статья поступила в редакцию 22.01.2014 г.

Смирнов Константин Сергеевич — Национальный исследовательский университет “МЭИ”, (г. Москва), кандидат технических наук, ведущий инженер, специалист в области химических источников тока. E-mail: smirnovks1986@mail.ru.

Жорин Владимир Александрович — Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН (г. Москва), доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, специалист в области обработки материалов. E-mail: vzhorin@mail.ru.

Смирнов Сергей Евгеньевич — Национальный исследовательский университет “МЭИ” (г. Москва), доктор технических наук, профессор, специалист в области химических источников тока. E-mail: sesmirnov53@mail.ru.