

Влияние механоактивации на характеристики электродов на основе двойного фосфата лития-титана

С. Е. Смирнов, И. А. Воробьев, С. С. Смирнов, В. А. Жорин

Предложен оригинальный метод изготовления электродов на основе двойного фосфата лития-титана, включающий механоактивацию активной массы. Метод дает существенные преимущества по разрядному потенциалу и емкости электрода, причем выигрыш достигается благодаря лучшей гомогенизации и компактированию активной массы электрода. Электроды на основе $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, изготовленные с использованием механоактивации, по электрохимическим характеристикам превосходят известные из литературы примерно на 10 – 15%.

Ключевые слова: электрод, литий, фосфат, титан, механоактивация.

The original method of manufacturing of electrodes on the basis of double phosphate of the lithium-titan, including mechanical activation active weight is offered. The method offers essential advantages on digit potential and electrode capacity, and the prize is reached thanks to the best homogenization and compaction active weight of an electrode. Comparison of the received results with the literary data has shown that electrodes on the basis of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, made with use mechanical activation, surpass in electrochemical characteristics known of the literature approximately on 15 – 20 %.

Keywords: electrode, lithium, phosphate, titan, mechanical activation.

Введение

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются самыми перспективными на настоящий момент перезаряжаемыми химическими источниками тока. За последние 10 лет их потребление производителями мобильных средств связи возросло на 3000%. ЛИА доминируют благодаря их легкому весу и высокой плотности электрической энергии (120 (Вт·ч)/кг). В качестве материала катода в промышленно-выпускаемых ЛИА используют литированные оксиды кобальта, никеля и марганца, имеющие такие недостатки, как токсичность и высокая стоимость; кроме того, электроды с такими материалами работают при высоких положительных потенциалах, что является одним из факторов снижения безопасности аккумулятора [1 – 3]. В связи с этим возрос интерес к более низковольтным, но обладающим большой удельной емкостью катодным материалам — двойным фосфатам лития-титана [4 – 6]. Как известно, катод в ЛИА представляет собой многокомпонентный композиционный материал (активное

вещество, электропроводящая добавка, связующее), а свойства таких материалов во многих случаях сильно зависят от размера фаз отдельных компонентов. Зачастую это связано с тем, что многие процессы, определяющие свойства компонентов, протекают по границам раздела фаз [7]. В этой связи чрезвычайно актуальным является вопрос о диспергировании фаз отдельных компонентов, составляющих композиционные материалы. Существенное значение имеет также состояние кристаллической структуры частиц гетерофаз. Большое содержание структурных дефектов может существенно изменить свойства частиц, входящих в состав композиционного материала, а, следовательно, и свойства композита.

Одним из эффективных способов воздействия на структуру твердых тел является их механоактивация на аппаратуре высокого давления типа наковален Бриджмена. В процессе такой обработки твердые вещества подвергаются совместному воздействию давления в диапазоне 1 – 5 ГПа и сдвиговых деформаций. При пластическом деформировании многокомпонентных гетерогенных смесей на аппаратуре

типа наковален Бриджмена происходит интенсивное уменьшение размеров гетерогенных образований, составляющих исходные смеси [8, 9]. При этом формируется чрезвычайно разветвлённая межфазная граница. В результате такой обработки изменяется соотношение внутренних и поверхностных атомов в пользу последних. Образующиеся свежевскрытые поверхности являются средоточием разного рода возбуждённых состояний и в силу этого проявляют высокую химическую активность, а высокое давление обеспечивает плотный контакт между разнородными поверхностями.

Проведенные ранее исследования показали, что использование высокого давления и сдвиговых деформаций в процессе изготовления катодов литиевых источников тока приводит к существенному улучшению их электрохимических характеристик [10–14].

Цель данной работы — исследование свойств электродов на основе $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, активная масса которых прошла механоактивацию на аппаратуре высокого давления.

Методика эксперимента

Для приготовления двойного фосфата лития-титана были выбраны литий гидроксид водный $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, аммоний дигидрофосфат $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, диоксид титана, изготовленный в институте проблем химической физики РАН г. Черноголовка: TiO_2 — анатаз (размер области когерентного рассеяния — ~ 25 нм). В работе применяли оригинальный метод синтеза наноразмерного $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, включающий в себя механическую активацию прекурсора в процессе пластического деформирования на аппаратуре высокого давления типа наковален Бриджмена [15, 16]. Использовали наковальни из твердого сплава ВК6 с рабочим диаметром 20 мм; обработку под давлением проводили при комнатной температуре; угол поворота наковальни составлял 500° ; давление — 2 ГПа.

Катод ЛИА представляет собой пористую структуру и состоит из трех компонентов: активного вещества, электропроводящей добавки и связующего компонента. В качестве связующего в основном применяют фторопласт, а поры положительного электрода заполняют раствором жидкого электролита. При переходе от катода, содержащего жидкий электролит, к твердофазному катоду, было предложено совместить функции связующего компонента и ионного проводника одним материалом — твердополимерным электролитом (ТПЭ), что с одной стороны позволило увеличить долю активных

компонентов по сравнению со вспомогательными в составе электрода, с другой — исключить трудоемкие с технологической точки зрения стадии порообразования и пропитки пористой структуры раствором жидкого ионного проводника. Изготовление твердофазных катодов проводили по предложенной ранее в НИУ “МЭИ” оригинальной методике [17]. Порошок $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ перемешивали с электропроводящей добавкой в соотношении 85:10 и пропитывали раствором 5 масс. % ТПЭ в диметилацетамиде. В качестве электропроводящей добавки в активной массе катода применяли пирографит марки PR-1 фирмы “Degussa AG” и углеродные нанотрубки (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 [18]. Объем раствора выбирали таким образом, чтобы соотношение $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$:PR-1(УНТ):ТПЭ составляло 85:10:5. Полученную смесь предварительно обрабатывали ультразвуком на установке УЗ-1, разработанной ООО “Криамид”, и высушивали в сушильном шкафу при температуре 100° в течение 1 ч [19]. Контроль удаления растворителя проводили методом газовой хроматографии на хроматографе фирмы Carlo Erba “Fractovar” serie 4160 с использованием капиллярной колонки SPB5 и пламенно-ионизационного детектора. Полученную массу размалывали и наносили на поверхность токоотвода двумя способами. Первый, традиционный способ (ТС), заключается в напresseвке катодной массы на реакторную поверхность подложки электрода давлением 15 МПа [19]. Второй способ позволяет вводить в процесс производства электродов дополнительную стадию воздействия на катодную массу: механоактивацию на аппаратуре высокого давления (МА). Полученный материал размалывали и напresseвывали на реакторную поверхность подложки электрода давлением 15 МПа. Твердополимерный электролит готовили методом полива следующим образом: порошки полимера и соли 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 [18]. Контроль влагосодержания раствора электролита осуществляли методом титрования по Фишеру с помощью водного испарителя VA-02 Mitsubishi.

Электрохимические исследования проводили с использованием потенциостата “Solartron SI 1287 Electrochemical interface”. Катод помещали на дно трех-электродной измерительной ячейки из поли-

пропилена. Сверху накрывали ТПЭ и литиевой фольгой; поджатие электродного блока осуществляли посредством пружины; рабочая поверхность электродов составляла 1 см^2 . Активная масса электродов составляла $0,05 \text{ г}$, а их толщина — около $0,02 \text{ мм}$. В качестве электрода сравнения использовали Li/Li^+ -электрод. Равномерность поджатия электродов обеспечивали с помощью пружины. Токосъем осуществляли посредством стержней из нержавеющей стали, плотно прижатых к ушкам токоотводов. Исследования структуры электродов проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) с рентгеновским микроанализатором JEOL JGM-7401F с холодной полевой эмиссией. Состав поверхности электрода анализировали в 10 точках.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены электрохимические характеристики электродов, приготовленных ТС и с использованием МА. Использование МА дает существенные преимущества как по потенциалу разряда электрода, так и по его удельной емкости.

Ранее в [13, 14] было показано, что выигрыш достигается благодаря лучшей гомогенизации и компактированию активной массы электрода. Причем МА приводит к снижению всех составляющих поляризации электрода, что находит свое отражение в более высоком потенциале разряда. Диффузионная составляющая поляризации связана с диффузией иона лития в катодном материале; этот процесс протекает более интенсивно в кристаллических материалах, содержащих структурные дефекты. В процессе деформирования под высоким давлением образуется большое количество дефектов в структуре кристаллических твердых тел, что позволяет значительно снизить диффузионную поляризацию. Омическая составляющая поляризации связана с присутствием в образцах электропроводящего компонента, находящегося в виде гетерофазы. При обработке под высоким давлением отдельные частицы гетерогенных включений вытягиваются в ленточные структуры. В нашем случае такой процесс может приводить к образованию протяженных проводящих структур, пронизывающих электродный материал; при этом может увеличиваться эффективная межфазная гра-

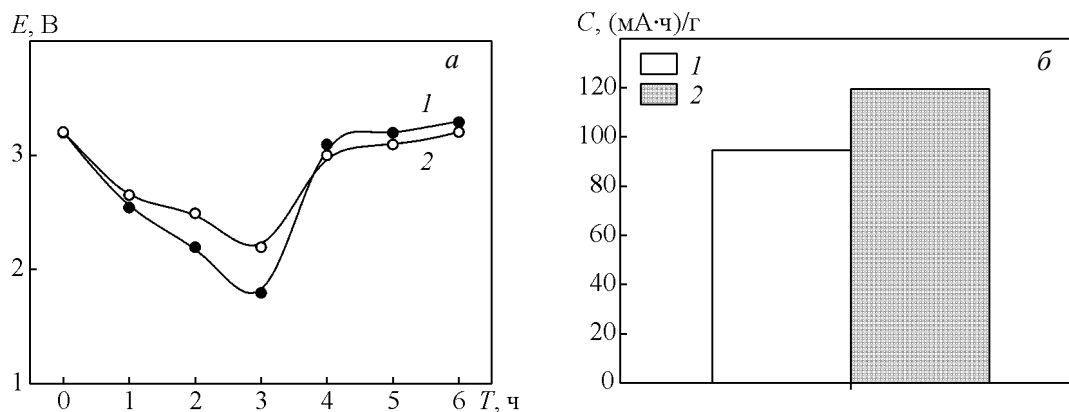


Рис. 1. Влияние способа изготовления твердофазного катода на его разрядно-зарядную характеристику E (а) и удельную емкость C (б): 1 — ТС; 2 — МА.

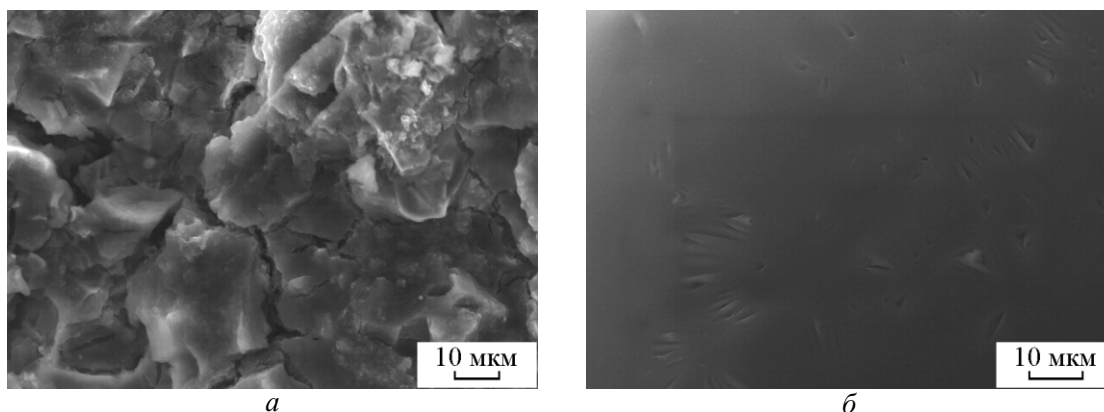


Рис. 2. РЭМ структуры катода: а — ТС; б — МА.

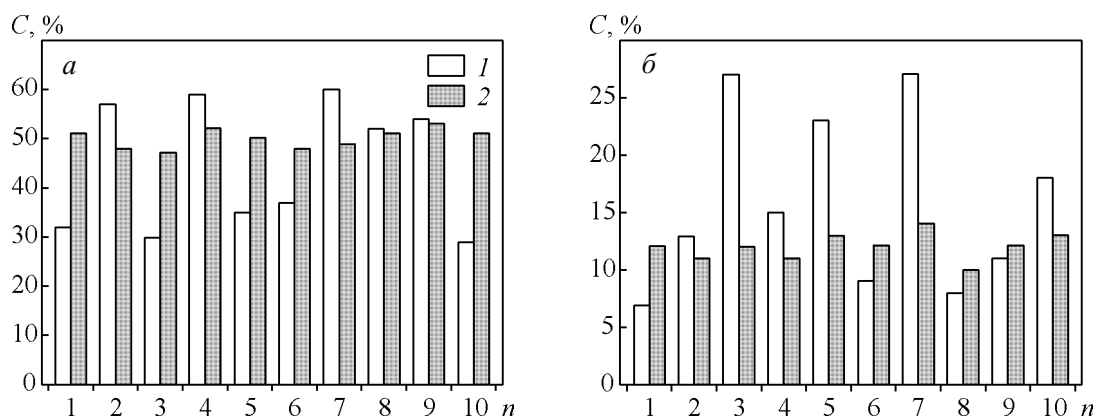


Рис. 3. Рентгеновский микроанализ распределения титана (а) и углерода (б) по поверхности катодов: 1 – ТС; 2 – МА.

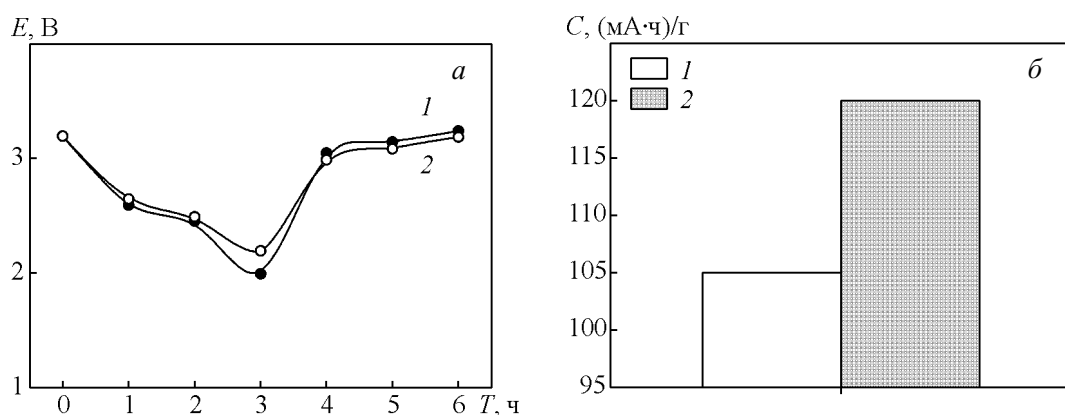


Рис.4. Влияние электропроводящей добавки на разрядно- зарядную характеристику (а) и удельную емкость (б) катода: 1 – PR-1, 2 – УНТ.

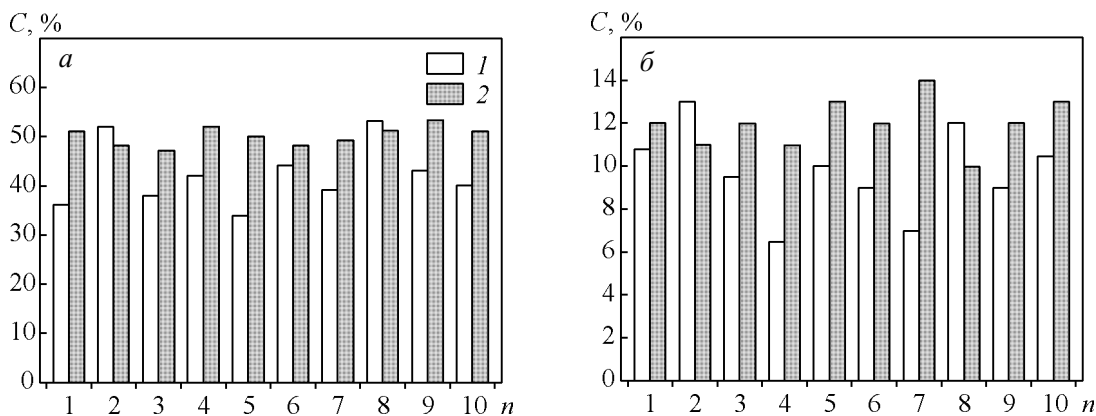


Рис. 5. Рентгеновский микроанализ распределения титана (а) и углерода (б) по поверхности катодов с разными электропроводящими добавками: 1 – PR-1, 2 – УНТ.

ница двойной фосфат лития-титана – электропроводящая добавка, что должно приводить к снижению омической поляризации. Снижение электрохимической поляризации электродов, активная масса которых подвергалась МА, обусловлено структурными изменениями — большим увеличением их истинной поверхности, чем при простой обработке

прессованием. Результаты электрохимических исследований коррелируются с данными структурных исследований катодов. Представленные на рис. 2 и 3 РЭМ электродов и данные рентгеновского микроанализа по распределению титана и углерода на поверхности электродов дают представление об их гомогенности: использование МА дает возможность

существенно повысить равномерность распределения компонентов активной массы в структуре катода. Так в электроде, подвергнутом МА, максимальное отклонение содержания титана от среднего значения по электроду составило 5,6 %, а углерода — 14,3%. С другой стороны электрод, изготовленный ТС, не удалось гомогенизировать в достаточной степени: отклонения от среднего значения составляет для титана — 25,8 % и для углерода — 41,4 %. Таким образом, в результате исследования влияния МА на характеристики твердофазного катода установлено, что такая обработка приводит к более высокой равномерности распределения компонентов в конечной структуре электрода и улучшению его электрохимических характеристик.

Результаты сравнительных испытаний электродов, приведенные на рис. 4, свидетельствуют о том, что емкость электрода существенно зависит от природы электропроводящей добавки: использование УНТ дает преимущество по сравнению с PR-1 примерно на 15 (мА·ч)/г. Данные рентгеновского микроанализа по распределению титана и углерода по поверхности катодов, представленные на рис. 5, показывают, что использование УНТ приводит к лучшей гомогенности активной массы катода.

Как показали проведенные исследования катоды на основе двойного фосфата лития-титана обратимо циклируются при плотностях тока 0,01 – 0,15 мА/см². Потеря емкости за 100 циклов заряда-разряда составила 0,04 % за цикл. Сопоставление полученных результатов с литературными данными показало, что предложенные электроды по удельной емкости (122 (мА·ч)/г) и стабильности превосходят известные зарубежные и отечественные аналоги на 10 – 15 % [20 – 23]. В [20, 21] использовали МА только при синтезе LiTi₂(PO₄)₃, а при изготовлении электродов на его основе применяли метод спекания и в качестве электропроводящей добавки выбрали ацетиленовую сажу в количестве 20%. Это позволило получить в 1-м цикле разряда электрода удельную емкость 105 (мА·ч)/г. Более высокая стабильность разработанных твердофазных электродов обусловлена отсутствием в их составе агрессивного жидкого электролита, в отличие от электродов, исследованных в [20 – 23].

Выводы

Предложен оригинальный метод изготовления электродов на основе двойного фосфата лития-титана, включающий МА активной массы. Метод дает существенные преимущества по разрядному потенциалу и емкости электрода, причем выигрыш достигается благодаря лучшей гомогенизации и компак-

тированию активной массы электрода. Сравнение полученных результатов с литературными данными показало, что электроды на основе LiTi₂(PO₄)₃, изготовленные с использованием МА, по электрохимическим характеристикам превосходят известные из литературы на 10 – 15%.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ.

Литература

1. Титов А.А., Воробьева М.В., Куршева В.В., Гусев А.Л. Перспективные катодные материалы для литий-ионных источников тока: преимущества и недостатки. Альтернативная энергетика и экология, 2011, № 12, с. 112 – 126.
2. Pan A., Liang S., Zhang J.-G., Xu W., Nie Z., Jie X., Choi D., Liu J., Cao G., Arey B.W., Template free synthesis of LiV₃O₈ nanorods as a cathode material for high-rate secondary lithium batteries. Journal of Materials Chemistry, 2011, v. 21, no. 4, p. 1153 – 1161.
3. Колосницын В.С., Духанин Г.П., Думлер С.А., Новаков И.А. Литий-проводящие полимерные электролиты для химических источников тока. Журнал прикладной химии, 2005, т. 78, № 1, с. 3 – 20.
4. Дубасова В.С., Каневский Л.С. Исследования и производство материалов для литий-ионных аккумуляторов в России и за рубежом. Электродные материалы зарубежного производства. Электрохимическая энергетика, 2005, т. 5, № 2, с. 109 – 119.
5. 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.
6. Косова Н.В. Дисперсные материалы для литий-ионных аккумуляторов, полученные с применением механической активации. Электрохимическая энергетика, 2005, т. 5, № 2, с. 123 – 129.
7. Ярославцев А.Б. Наноматериалы для альтернативной энергетики. XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Волгоград. 2011. Изд. ВГТУ. Тезисы докладов, т. 4, с. 48.
8. Жорин В.А., Киселев М.Р., Пуряева Т.П., Смирнов С.Е. Влияние пластического деформирования под высоким давлением на тепловые процессы в смесях некоторых оксидов ванадия с LiOH и Li₂CO₃. Доклады Академии наук, 2008, т. 422, № 1, с. 56 – 58.
9. Жорин В.А., Киселев М.Р., Пуряева Т.П., Смирнов С.Е. Активация термических процессов в смесях некоторых соединений ванадия с LiOH как результат пластического деформирования под высоким давлением. Физикохимия поверхности и защита материалов, 2010, т. 46, № 1, с. 81 – 87.
10. Смирнов С.С., Жорин В.А. Киселев М.Р. Синтез и электрохимические свойства литий-ванадиевой бронзы.

- Журнал прикладной химии, 2010, т. 83, № 7, с. 1109 – 1113.
11. Пуцылов И.А., Смирнов К.С., Савостьянов А.Н., Смирнов С.С. Полимерный электролит и твердофазные катоды на его основе. Естественные и технические науки, 2011, № 2, с. 53 – 57.
 12. Смирнов К.С., Яштулов Н.А., Кузьмичева Г.М., Жорин В.А. Синтез и электрохимические свойства литий – железофосфата. Журнал прикладной химии, 2011, т. 84, № 10, с. 1652 – 1655.
 13. 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.
 14. Егоров А.М., Пуцылов И.А., Смирнов С.Е., Фатеев С.А. Исследование электродов на основе фторированной фуллереновой сажи. Журнал прикладной химии, 2012, т. 85, № 11, с. 1785 – 1788.
 15. Савостьянов А.Н., Смирнов С.С., Жорин В.А., Смирнова Л.Н. Способ изготовления активной массы катода литиевого аккумулятора. Патент № 2424600 от 20.07.2011. БИ 20-2011.
 16. 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 – 519.
 17. Смирнов К.С., Смирнов С.С., Яштулов Н.А., Чеботарев В.П. Влияние способа изготовления литий-железо фосфатных катодов на их морфологию и электрохимические характеристики. Научные технологии, 2011, № 3, т. 12, с. 6 – 10.
 18. Smirnov S.S., Lovkov S.S., Putsylov 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.
 19. 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.
 20. Косова Н.В., Осинцев Д.И., Уваров Н.Ф., Девяткина Е.Т. Титанофосфат лития в качестве катода, анода и электролита для литиевых аккумуляторов. Химия в интересах устойчивого развития, 2005, № 13, с. 253 – 260.
 21. Осинцев Д.И., Девяткина Е.Т., Уваров Н.Ф., Косова Н.В. Литий-титан фосфат в качестве катода, анода и электролита для литий-ионных аккумуляторов. Электрохимическая энергетика, 2005, т. 5, № 2, с. 139 – 146.
 22. Koseva I., Chaminade J.-P., Gravereau P., Pechev S., Peshev P., Etourneau A. New family of isostructural titanates. J. Alloys and Compounds, 2005, v. 389, no. 1 – 2, p. 47 – 54.
 23. Пинус И. Ю., Стенина И. А., Журавлев Н. А., Ярославцев А. Б. Синтез и свойства модифицированных двойных фосфатов лития-титана со структурой nasicon. Материалы 4-й Всероссийской конференции “Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах “АГРАН-2008” Воронеж: Изд. ВГУ, 2008, т. 1, с. 634 – 635.

Статья поступила в редакцию 24.12.2012 г.

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

Воробьев Иван Сергеевич — Национальный исследовательский университет “МЭИ” (г. Москва), аспирант. Специалист в области химических источников тока. E-mail: kudo82@mail.ru.

Смирнов Сергей Сергеевич — Национальный исследовательский университет “МЭИ” (г. Москва), кандидат технических наук, научный сотрудник. Специалист в области химических источников тока. E-mail: smirnovss23@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.