

*Работа выполнена соисполнителем НИОКТР в рамках реализации проекта «Разработка и создание высокотехнологичного производства автономных источников тока широкого назначения на базе отечественных высокоэффективных твердооксидных топливных элементов» (№02.G25.31.0198 от 27.04.2016) при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в соответствии с постановлением Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 г. № 218 с использованием оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН*

## ЛИТЕРАТУРА

1 Ананьев, М.В. Электрохимический способ нанесения электропроводящего оксидного защитного покрытия интерконнектора / М.В. Ананьев, В.А. Еремин, А.А. Солодянкин, В.В. Яскельчик. Заявка на патент РФ № 2016139988 от 12.10.2016.

УДК 544.6.018

П. Б. Кубрак<sup>1</sup>, канд. хим. наук;  
М. Грагеда<sup>2</sup>, проф. (Dr. M. Grageda);  
С.Н. Ушак<sup>2</sup>, проф. (Dr. S. Ushak);

А. Йуско<sup>2</sup>, (A. Llusco, PhD student in Mineral Process Engineering)  
(<sup>1</sup>БГТУ, г. Минск; <sup>2</sup>CELiMIN, Universidad de Antofagasta, Chile)

### **ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНОГО ПОКРЫТИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДОВ НА ОСНОВЕ LiFePO<sub>4</sub> ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

#### **Influence of carbon coating on electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub> cathodes for Li-ion cells**

##### **Abstract**

Lithium-ion batteries (LIB) and lithium-polymer batteries (ALP) are the most energy-intensive among rechargeable electrochemical systems and have the greatest potential for further development. A cheap and environmentally friendly compound - lithium iron phosphate with the structure of olivine LiFePO<sub>4</sub> (discharge capacity of 3.4 V) is the most promising cathode material. One of the lines to increase the electronic conductivity and the lithium diffusion coefficient is the creation of a conductive coating on the surface of the LiFePO<sub>4</sub> particles. The studies were performed using commercial active materials (MA) based on pure iron lithium phosphate (LiFePO<sub>4</sub>) and carbon coated LiFePO<sub>4</sub> (LiFePO<sub>4</sub>/C). Mechanochemical synthesis precursors for the active material were iron oxalate (II), dihydro ammonium sulfate and lithium carbonate, with glucose as the carbon source. Annealing the material was held under the argon atmosphere at a temperature of 720°C. Assembly of the CR 2032 cells was performed in the argon atmosphere with humidity less than 0,1 ppm, in the VGB-3P glovebox. Lithium metal was used as the anode, Celgard 2325 as a separator, and 1.2 M solution of LiPF<sub>6</sub> in the mixture of ethylene carbonate (EC) and ethyl methyl carbonate (EMC) at a ratio of EC: EMC = 3: 7 served as the electrolyte. The activation of the battery by charge/discharge

at a current of 0.1 C (10% of theoretical capacity) in 2,5-3,6V voltage range (number of cycles - 3) was carried out after the assembly.

The studies found that the discharge capacity of the cathode based on  $\text{LiFePO}_4$  increases significantly in the presence of a thin layer of carbon particles formed during synthesis. Chemical treatment of the aluminum cathode substrate prior to application of the active mass can increase the stability of the capacity properties under the charge-discharge cycling.

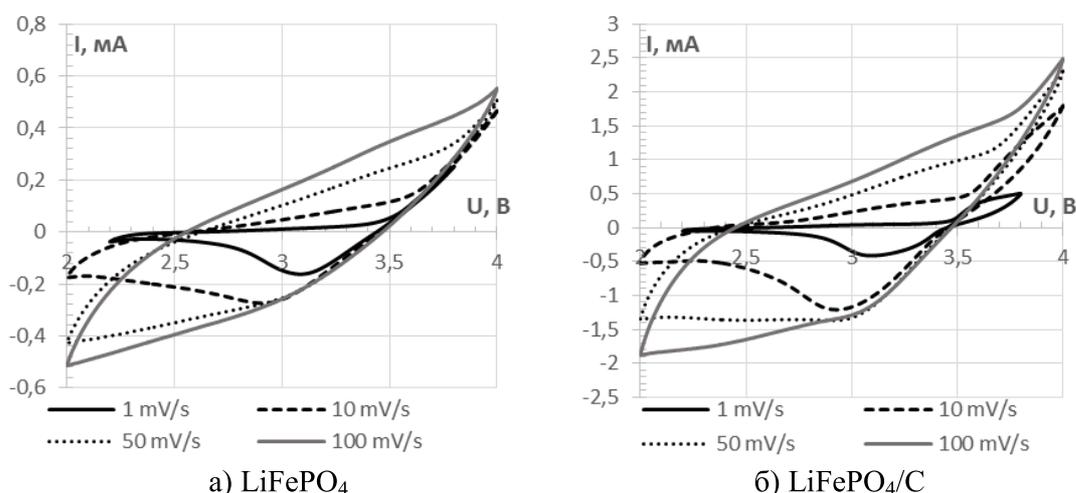
Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) и литий-полимерные аккумуляторы (ЛПА) являются наиболее энергоёмкими среди перезаряжаемых электрохимических систем и имеют наибольший потенциал дальнейшего развития. В таких аккумуляторах в качестве анода преимущественно используется графит, способный обратимо внедрять литий, а в качестве катода — литированный оксид кобальта (оксид лития-кобальта)  $\text{LiCoO}_2$ . Для этих материалов в основном решены технологические и эксплуатационные проблемы. Однако  $\text{LiCoO}_2$  несет ответственность за высокую цену и экологическую небезопасность батарей. Наибольшие надежды связываются с дешевым и экологически дружелюбным соединением – фосфатом лития-железа со структурой оливина  $\text{LiFePO}_4$ , имеющим разрядный потенциал 3.4 В. Интерес к этому материалу существенно вырос за последнее десятилетие, что связано со следующими его достоинствами [1]: высокая степень стабильности  $\text{LiFePO}_4$ ; возможность работы в экстремальных условиях, в частности при высоких температурах; возможность достижения ёмкости, близкой к теоретической величине 170 мА·ч/г, что несколько выше практически достигаемой удельной ёмкости  $\text{LiCoO}_2$  150 мА·ч/г (теоретическая ёмкость  $\text{LiCoO}_2$  - 274 мА·ч/г). Однако наряду с перечисленными достоинствами для  $\text{LiFePO}_4$  характерны недостатки, такие как низкая электронная проводимость и низкий коэффициент диффузии лития, что существенно ограничивает глубину проработки частиц  $\text{LiFePO}_4$  и препятствует широкому его распространению. Многочисленные работы, направленные на устранение этих нежелательных явлений сводятся к трем основным направлениям [2–4]: создание электропроводного покрытия на поверхности частиц  $\text{LiFePO}_4$ ; допирование оливина катионами других металлов или анионами  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ; разработка технологических приемов, создание новых методов синтеза или модифицирование существующих методов.

В работе исследования проводили с использованием коммерческих активных материалов (МА) на основе чистого фосфата лития железа ( $\text{LiFePO}_4$ ) и  $\text{LiFePO}_4$  с углеродным покрытием ( $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ). Прекурсорами для механохимического синтеза активного материала являлись оксалат железа (II) дигидро сульфат

аммония и карбонат лития, источником углерода служила глюкоза. Отжиг материала проводился в атмосфере аргона при температуре 720°. Средний размер частиц активного материала составлял 1-3 мкм. Приготовление катодов для исследований осуществлялось смешением навески активного материала с ацетиленовой сажей (С) и 6% раствора поливинилидендифторида (PVDF) в н-метилпирролидоне (NMP) в соотношении МА:С:PVDF = 80%:10%:10%. Например, для приготовления одной порции активного материала необходимо взять 4,8 г активного материала, 0,6 г ацетиленовой сажи и 10,0 г указанной смеси PVDF в NMP. После последовательно смешения твердых и жидких компонентов приготовленную смесь подвергали ультразвуковой обработке в течение 0,5 часа. После этого смесь равномерно наносили на алюминиевую фольгу (толщина фольги 15 мкм), толщина полученной композиции составляла 100 мкм. Далее происходила сушка на воздухе при температуре 100°C в течение 12 часов. Высушенную композицию подвергали прокатке на установке HR01 HotRollingMachine при температуре 90°C до толщины 90 и 70 мкм. После происходила нарезка образцов и сушка при температуре 100°C в течение 12 часов.

Сборка батарей CR 2032 осуществлялась в атмосфере аргона при влажности не более 0,1 ppm в на установке glovebox VGB-3P. Анодом являлся металлический литий, в качестве сепаратора использовали материал Celgard 2325, электролитом служил раствор 1,2 М LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбоната (EC) и этил-метил карбоната (EMC) при соотношении EC : EMC = 3 : 7. После сборки осуществляли активацию батарей методом заряда/разряда при токе 0,1С (10% от теоретической емкости) в диапазоне напряжений 2,5–3,6В, количество циклов – 3. Химическая обработка (ХО) алюминиевой фольги осуществлялась с использованием раствора 100 г/л NaOH в течение 1 мин. при температуре 20°C. Более длительное время обработки могло приводить к сквозному растравливанию фольги. Электрохимические измерения выполнялись в герметичных ячейках типа coin CR 2032 с использованием методов циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда-разряда. Циклическая вольтамперометрия реализована на потенциостате AUTOLAB. Скорость развертки потенциала составляла 1-100 мВ/с, диапазон потенциалов 2,2-4 В. Гальваностатический заряд/разряд проводили на автоматическом зарядно-разрядном стенде 8ChannelsBatteryAnalyzer (5 V, 10 mA). Величина разрядного тока в гальваностатическом режиме варьировалась в пределах 0,1С–1,5С, диапазон напряжений 2,5–3,6 В.

Результаты потенциодинамических исследований свойств батарей с катодом из чистого LiFePO<sub>4</sub> и LiFePO<sub>4</sub>/С представлены на рис. 1.

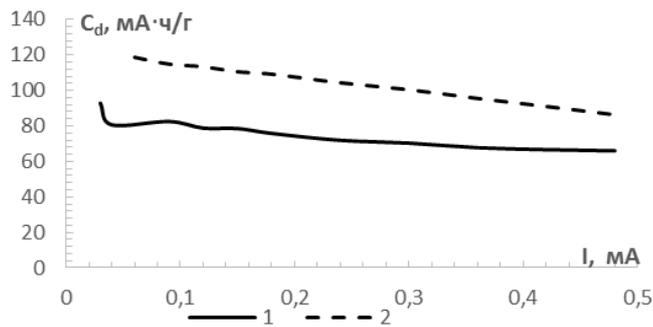


а)  $\text{LiFePO}_4$  б)  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$   
**Рисунок 1 - ЦВА кривые для литиевых источников тока с катодом  $\text{LiFePO}_4$**

Наличие анодных пиков на ЦВА кривых (рис. 1) свидетельствует о насыщении активной массы литием, и показывает, что. Повышение скорости сканирования приводит к исчезновению экстремумов и незначительному возрастанию катодных токов. Анодные токи при этом увеличиваются пропорционально с возрастанием скорости сканирования. Это может говорить о том, что при высоких скоростях сканирования электродные процессы протекают только на поверхности электрода, а также свидетельствует об относительно высоком сопротивлении материала к процессу литирования-делитирования и невозможности применения интенсивных методов заряда-разряда батарей.

Циклические кривые для материала  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  (рис. 1б) схожи по внешнему виду с кривыми для чистого  $\text{LiFePO}_4$  (рис. 1а), но величины токов пиков значительно выше. Это указывает на большую электропроводность и емкость катодов с активным материалом, содержащем электропроводное покрытие. Кроме этого, для LFP/C наблюдаются меньшие диффузионные затруднения, т.к. при высокой скорости развертки потенциала на кривых появляются предельные токи, соответствующие насыщению активного материала литием. Разрядная емкость катодов с  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  значительно превышает таковую для  $\text{LiFePO}_4$  без углеродного покрытия ( $120 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$  для  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  против  $70 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$  для чистого  $\text{LiFePO}_4$ ). Для увеличения удельной емкости необходимо измельчение материала до размеров порядка 50 нм.

При химической обработке подложки емкость катодов после 20 циклов разряда в большинстве случаев выше по сравнению с необработанными катодами (рис. 2).



Катод: 1 – LiFePO<sub>4</sub>/C без ХО; 2 – LiFePO<sub>4</sub>/C с ХО

**Рисунок 2. Зависимость емкости литиевых источников тока от скорости разряда**

Отдача по емкости для обработанных катодов выше в среднем на 12% по сравнению с необработанными и достигает 95% и более. Это говорит о увеличении площади контакта подложки и активного материала при химической обработке и обеспечении более полной отдачи энергии при разряде.

Таким образом, установлено, что разрядная емкость катодов на основе LiFePO<sub>4</sub> значительно повышается при наличии на поверхности частиц тонкого слоя углерода, сформированного в процессе синтеза. Химическая обработка алюминиевой подложки катода перед нанесением активной массы позволяет увеличить устойчивость емкостных свойств при зарядно-разрядном циклировании.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Li Z., Zhang D., Yang F. Developments of lithium-ion batteries and challenges of LiFePO<sub>4</sub> as one promising cathode material // J. Mater. Sci. Springer US, 2009. Vol. 44, № 10. P. 2435–2443.
2. Scrosati B., Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future // J. Power Sources. 2010. Vol. 195, № 9. P. 2419–2430.
3. Xu B. et al. Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries // Mater. Sci. Eng. R Reports. 2012. Vol. 73, № 5. P. 51–65.
4. Zhang Y. et al. Advances in new cathode material LiFePO<sub>4</sub> for lithium-ion batteries // Synth. Met. 2012. Vol. 162, № 13. P. 1315–1326.