

УДК 541.136

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОСФАТА ЛИТИЯ–ВАНАДИЯ¹

© 2021 г. А. Г. Картушин^а, *, И. А. Пуцылов^а, **, В. А. Жорин^б, С. Е. Смирнов^а, С. А. Фатеев^а

^аНациональный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, Россия

^бИнститут химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва, Россия

*e-mail: san.kar117@mail.ru

**e-mail: putsylov@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.09.2020 г.

После доработки 16.12.2020 г.

Принята к публикации 14.02.2021 г.

Исследовано влияние механоактивации на планетарной мельнице VM6 Pro на синтез и электрохимические свойства фосфата лития–ванадия. Установлено, что оптимальное соотношение скорость/время механоактивации составляет 500 об/мин и 40 мин. Начальная разрядная емкость электродов на основе синтезированного литий–ванадий фосфата составляет 136 мА ч г⁻¹ при токе нагрузки 0.2 С и 112 мА ч г⁻¹ при токе нагрузки 1.0 С. Электроды сохраняют хорошую электрохимическую обратимость и структурную устойчивость в данном диапазоне разрядных токов.

Ключевые слова: синтез, механоактивация, фосфат лития–ванадия, электрод, планетарная мельница, фазовый анализ

DOI: 10.31857/S0424857021070069

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время увеличился спрос на пленочные литий-полимерные аккумуляторы, что связано как с тенденцией уменьшения портативных устройств, так и с возросшими требованиями со стороны потребителей энергии. На основе литий-полимерных аккумуляторов может быть создана комбинированная энергоустановка для энергетики и транспорта. Кроме того, эти устройства могут быть использованы в портативных компьютерах, аналоговых и цифровых коммуникационных системах, а так же в бытовой электронике. Разработка пленочных аккумуляторов значительно расширяет возможности современных миниатюрных устройств, таких как смарт-карты, имплантируемые медицинские приборы, микро-электромеханические системы, блоки памяти, различные сенсоры, преобразователи и т.п. устройства [1–3]. Одной из главных проблем при создании литиевых аккумуляторов является разработка эффективного катодного материала. Структура катодных материалов на основе полианионов фосфатов, обладающих благоприятной термостойкостью, в последние годы привлекла большое внимание. В частности, фосфат лития–

ванадия (Li₃V₂(PO₄)₃) считается одним из перспективных кандидатов на роль катодного материала для литий-полимерных аккумуляторов высокой мощности, благодаря своему высокому рабочему потенциалу (3.6–4.1 В) и теоретической удельной емкости, которая составляет 197 мА ч г⁻¹. Однако существенными недостатками фосфата лития–ванадия являются низкие значения электронной проводимости, приводящие к заметному падению электрохимических характеристик электродов при увеличении токов заряда–разряда, а также значительное падение их емкости при циклировании [4]. Поэтому большое внимание уделяется совершенствованию технологии получения фосфата лития–ванадия, и улучшение характеристик достигается, главным образом, за счет получения нанодispersных порошков. Большой популярностью пользуются твердофазный, карботермический, золь–гель метод синтеза Li₃V₂(PO₄)₃ и его композитов с углеродом, а также гидротермальный метод [5–15]. Установлено, что более дисперсные материалы обладают улучшенными электрохимическими характеристиками благодаря более полному использованию объема частиц, а также за счет увеличения активной зоны реакции и повышения скорости диффузии носителей заряда [3, 16]. Ранее было показано, что механическая активация прекурсора может быть успешно использована для синтеза высокодис-

¹ По материалам доклада на 15-м Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черногоровка, 30.11.–07.12.2020.

персных электродных материалов литиевых аккумуляторов [16–20]. Авторами [21] разработан оригинальный метод синтеза литий–ванадий фосфата, включающий в себя две стадии: 1-я – синтез ванадий-фосфата из смеси аммоний дигидрофосфата и оксида металла; 2-я – синтез фосфата лития–ванадия путем термического литирования полученного на 1-й стадии продукта, включающая в себя механическую активацию прекурсора в процессе пластического деформирования на аппаратуре высокого давления типа наковален Бриджмена. Результаты электрохимического тестирования свидетельствуют о том, что электроды на основе полученного $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ по удельной емкости и стабильности не уступают лучшим известным аналогам, в том числе при высоких разрядных токах. Однако, как известно, механическая активация на аппаратуре высокого давления типа наковален Бриджмена обладает низкой производительностью, существенно уступающей (на несколько порядков) механоактивации на планетарной мельнице. Целью настоящей работы было исследование влияния механоактивации с использованием планетарной мельницы на синтез и электрохимические свойства фосфата лития–ванадия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе в качестве объекта исследования был выбран фосфат лития–ванадия. Исходные смеси порошкообразных $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (аммоний дигидрофосфат) и V_2O_5 (оксид ванадия) квалификации “х. ч.” готовили перемешиванием в фарфоровой ступке. На 1-й стадии синтеза смесь $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 40\% \text{V}_2\text{O}_5$ термообработывали при температуре 750°C в течение 5.5 ч в вакуумной муфельной печи ПМ-1200АВ в аргоновой атмосфере. На 2-й стадии к полученному продукту (VPO_4) добавляли $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ квалификации “х. ч.” в соотношении 3.5 : 1 и подвергали механоактивации на планетарной мельнице ВМ6 Pro. Варьировались значения скорости и времени обработки в диапазоне 200–500 об/мин и 30–60 мин, соответственно. Механоактивация включала циклы продолжительностью 5 мин с реверсом. Полученные смеси (масса 10–12 г) проходили термообработку при температуре 750°C в течение 4 ч в вакуумной муфельной печи в аргоновой атмосфере.

Рентгеновские дифракционные измерения проведены на дифрактометре EMPYREAN (CuK_α -излучение, при расчетах учитывали две длины волны – 1.5406 и 1.5444 Å с соотношением интенсивностей в дублете 2 : 1) в области углов 2θ 5° – 100° . Использованы программы автоматической регистрации съемки. Для подтверждения найденного фазового состава проводили уточнение методом Ритвельда по программе MR1A [22].

В работе были изготовлены катоды, состоящие из 80 вес. % фосфата лития–ванадия, 10 вес. % поливинилденфторида в качестве связующего и 10 вес. % электропроводящей добавки. В качестве растворителя полимера использовали N-метилпирроидон, а в качестве электропроводящей добавки – технический углерод “Термокс” (производитель – Институт проблем переработки углеводородов СО РАН). Процесс смешения осуществляли с помощью ультразвукового зонда УЗ-1 (изготовитель ООО “Криамид”) в течение 20 мин. При изготовлении катодов была применена методика намазывания, которая включала несколько операций. Поверхность алюминиевого токоотвода очищали спиртом и высушивали в сушильном шкафу SNOL58/350 при температуре 90°C в течение 10 мин. После взвешивания токоотводов на их поверхность наносили слой активной массы специальной кистью. Далее осуществляли удаление N-метилпирроидона в сушильном шкафу при температуре 90°C в течение 30 мин, по истечении которых полученный образец подпрессовывали на гидравлическом прессе PRD50 давлением 2.5 т/см^2 и взвешивали. На заключительной стадии сушку проводили в вакуумном шкафу УТ-4630V при температуре 130°C в течение 8 ч. Полученный образец имел толщину около 40 мкм.

Изучение электрохимических характеристик электродов проводили в трех-электродной полипропиленовой ячейке при комнатной температуре. Процесс сборки экспериментальной ячейки проводили в боксе ББП-ОС в атмосфере осушенного аргона. Дно ячейки покрывали тонким слоем раствора жидкого апротонного электролита, затем укладывали на него катод, пропитывали его жидким электролитом, затем накладывали лист высокопористого сепаратора марки 7Б (изготовитель – ООО НПО “УФИМ”) с геометрическими размерами $2 \times 2 \text{ см}$ и толщиной 100 мкм и снова осуществляли пропитку системы электролитом. Сверху на сепаратор накладывали литиевый отрицательный электрод. В качестве электролита использовали раствор 1 М LiPF_6 в смеси этиленкарбонат, диметилкарбонат и этилметилкарбонат (1 : 1 : 1 по массе). Равномерность поджатия электродов обеспечивали посредством полипропиленового куба и пружины. Токосъем осуществляли с помощью стержней из нержавеющей стали, плотно прижатых к ушкам токоотводов электродов, рабочая поверхность которых составляла 1 см^2 . Герметичность собранной ячейки обеспечивала резиновая прокладка и три шпильки. После сборки экспериментальную ячейку выдерживали не менее 12 ч для равномерного распределения электролита в порах положительного электрода и сепаратора. Электрохимическое тестирование проводили на многоканальном потенциостате–гальваностате Elins P-20X8 в авто-

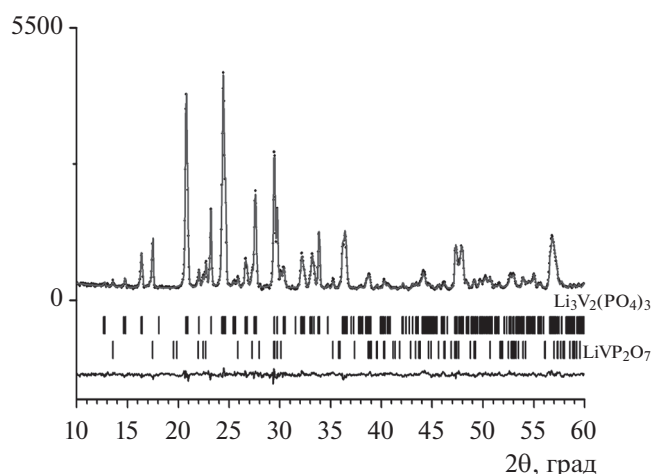


Рис. 1. Дифрактограмма образца $VPO_4 + LiOH$ после механоактивации и термообработки при $750^\circ C$ в течение 4 ч.

матическом режиме по заранее записанной в его память программе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из результатов синтеза следует, что после механоактивации и термообработки смеси $VPO_4 + LiOH \cdot H_2O$ при $750^\circ C$ в течение 4 ч (3 стадии) образуются многофазные образцы, содержащие $Li_3V_2(PO_4)_3$ (параметр кубической ячейки $a = 8.598 \text{ \AA}$) и $LiVP_2O_7$ (параметр кубической ячейки $a = 4.818 \text{ \AA}$) (рис. 1). По итогам двухфазного уточнения методом Ритвелда для этих фаз получены их соотношения в зависимости от условий механоактивации. В табл. 1 приведены результаты выхода основного продукта синтеза $Li_3V_2(PO_4)_3$ в зависимости от скорости и времени механоактивации. Из представленных результатов следует: чем выше скорость, тем меньше продолжительность механоактивации требуется для достижения максимального выхода фосфата лития–ванадия. Установлено оптимальное соотношение

Таблица 1. Влияние скорости и времени механоактивации на содержание $Li_3V_2(PO_4)_3$ в образце

Скорость	30 мин	40 мин	50 мин	60 мин
200 об/мин	24%	28%	31%	35%
300 об/мин	41%	52%	63%	76%
400 об/мин	67%	82%	87%	88%
500 об/мин	80%	93%	91%	90%

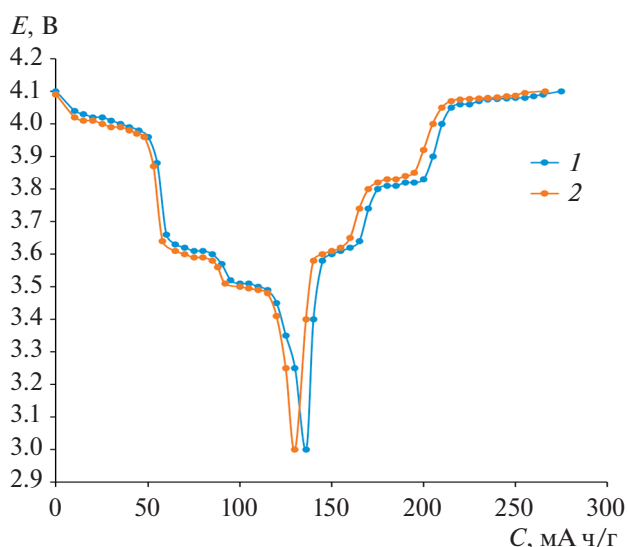


Рис. 2. Разрядные характеристики электродов при токе $0.2 C$: (1) 1-й цикл, (2) 100-й цикл.

скорость/время, которое в нашем случае составляет 500 об/мин и 40 мин. Дальнейшее увеличение продолжительности механоактивации не приводит к увеличению выхода фосфата лития–ванадия. Оценка размера области когерентного рассеяния (по формуле Дебая–Шеррера) для основной фазы дает значения порядка 90 нм. Таким образом достигнутые результаты синтеза соответствуют ранее полученным с механоактивацией на аппаратуре высокого давления типа наковален Бриджмена [21].

Для электрохимического тестирования были выбраны электроды, активная масса которых была получена на основе смеси $VPO_4 + LiOH$, подвергнутой механоактивации при 500 об/мин в течение 40 мин с последующей термообработкой при $750^\circ C$ в течение 4 ч. На рис. 2 и 3 представлены их разрядные характеристики в диапазоне потенциалов 4.1–3.0 В. Форма разрядных характеристик электродов традиционна для фосфата лития–ванадия: имеются три плато при потенциалах 4.02, 3.61 и 3.48 В, которые можно отнести к внедрению ионов лития в $Li_xV_2(PO_4)_3$ от $x = 1$ до 1.5, 2.0 и 3.0 [4]. С ростом тока разрядная емкость методично уменьшается. Начальная разрядная емкость составляет 136 mA h g^{-1} при токе нагрузки $0.2 C$ и 112 mA h g^{-1} при токе нагрузки $1.0 C$. Через 100 циклов они составляли, соответственно, 130 и 100 mA h g^{-1} . Снижение емкости составило 0.06 и 0.12 mA h g^{-1} за цикл. Это означает, что электроды сохраняют хорошую электрохимическую обратимость и структурную устойчивость в данном диапазоне разрядных токов. Представленные результаты свидетельствуют о том, что электроды на основе синтезированного фосфата лития–ванадия

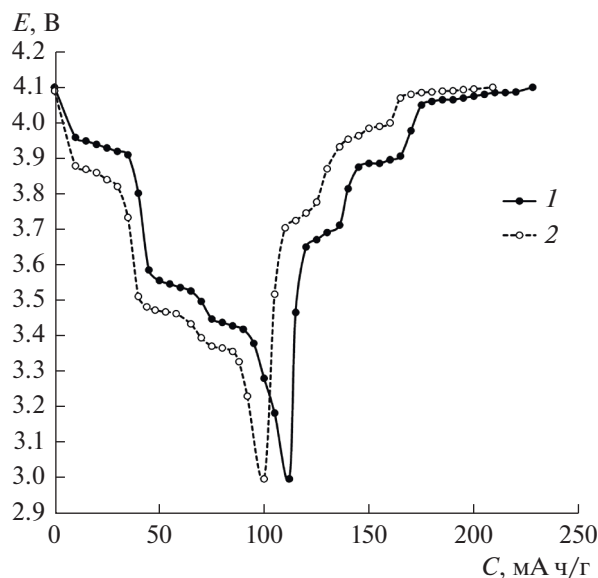


Рис. 3. Разрядные характеристики электродов при токе 1 С: (1) 1-й цикл, (2) 100-й цикл.

по удельной емкости и стабильности не уступают известным аналогам, в том числе при высоких разрядных токах [4–14], и являются перспективными для использования в литиевых аккумуляторах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан оригинальный метод синтеза фосфата лития–ванадия, включающий в себя три стадии: 1-я – синтез фосфата ванадия из смеси аммоний дигидрофосфата и оксида металла; 2-я – механическая активация смеси фосфата ванадия и гидроксида лития водного на планетарной мельнице ВМ6 Pro; 3-я – термическое литирование промежуточного продукта. Экспериментально установлены оптимальные значения скорости и времени механоактивации, обеспечивающие максимальный выход фосфата лития–ванадия. Как показали проведенные исследования, катоды на основе синтезированного материала обратимо циклируются при токах 0.2–1.0 С.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ярославцев, А.Б., Кулова, Т.Л., Скундин, А.М. Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов. *Успехи химии*. 2015. Т. 84. № 8. С. 826. [Yaroslavtsev, A.B., Kulova, T.L., and Skundin, A.M., Electrode nanomaterials for lithium-ion

batteries, *Russ. Chem. Rev.*, 2015, vol. 84, no. 8, p. 826.]

2. Zhou, G. and Guo, S., Comparative study on hydrothermally synthesized $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x = 0-1$) cathode at full-cell level, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2017, vol. 90, no. 7, p.1188.
3. Смирнов, К.С., Жорин, В.А., Яштулов, Н.А. Влияние механоактивации на характеристики электродов на основе литий–железо фосфата. *Журн. прикл. химии*. 2013. Т. 86. №. 4. С. 647. [Smirnov, K.S., Zhorin, V.A., and Yashtulov, N.A., Effect of mechanical activation on characteristics of electrodes based on lithium–iron phosphate, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2013, vol. 86, no. 4, p. 602.]
4. Patoux, S., Wurm, C., Morcrette, M., Rousse, G., and Masquelier, C., Multicore–shell carbon-coated lithium manganese phosphate and lithium vanadium phosphate composite material with high capacity and cycling performance for lithium-ion battery, *J. Power Sources*, 2003, vols. 119–121, p. 278.
5. Chang, C., Xiang, J., Shi, X., Han, X., Yuan, L., and Sun, J., Hydrothermal synthesis of carbon-coated lithium vanadium phosphate, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 54, p. 623.
6. Huang, H., Faulkner, T., Barker, J., and Saidi, M.Y., Synthesis of iron phosphate powders by chemical precipitation route for high-power lithium iron phosphate cathodes, *J. Power Sources*, 2009, vol. 189, p 748.
7. Fu, P., Zhao, Y., Dong, Y., An, X., and Shen, G., Synthesis of $\text{Li}_3\text{V}(\text{PO}_4)_3$ with high performance by optimized solid-state synthesis routine, *J. Power Sources*, 2006, vol. 162, p. 651.
8. Xun, S., Chong, J., Song, X., Liu, G., and Battaglia, V.S., $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ modified high performance $\text{Li}_3\text{V}(\text{PO}_4)_3$ cathode material, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, p. 15775.
9. Peng, Y., Tan, R., Ma, J., Li, Q., Wang, T., and Duan, X., Electrospun $\text{Li}_3\text{V}(\text{PO}_4)_3$ nanocubes/carbon nanofibers as free-standing cathodes for high-performance lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2019, vol. 7, p. 14681.
10. Liu, Q., Ren, L., and Zhang, L., Study on $\text{Li}_3\text{V}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode materials prepared using pitch as a new carbon source by different approaches, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 187, p. 264.
11. Ding, X.-K., Zhang, L.-L., Yang, X.-L., Fang, H., Zhou, Y.-X., Wang, J.-Q., and Ma, D., Anthracite-derived dual-phase carbon-coated $\text{Li}_3\text{V}(\text{PO}_4)_3$ as high-performance cathode material for lithium ion batteries, *ACS, Appl. Materials & Interfaces*, 2017, vol. 9 (49), p. 42788.
12. Liu, H., Gao, P., Fang, J., and Yang, G., Kinetics of conventional carbon-coated $\text{Li}_3\text{V}(\text{PO}_4)_3$ and nanocomposite $\text{Li}_3\text{V}(\text{PO}_4)_3$ /graphene as cathode materials for lithium ion batteries, *Chem. Commun.*, 2011, vol. 47, p. 9110.
13. Zhang, L.-L., Liang, G., Peng, G., Zou, F., Huang, Y.-H., Croft, M.C., and Ignatov, A., Novel synthesis of low carbon-coated $\text{Li}_3\text{V}(\text{PO}_4)_3$ cathode material for lithium-ion batteries, *J. Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, p. 12401.
14. Zhai, J., Zhao, M., Wang, D., and Qiao, Y., Effect of MgO nanolayer coated on $\text{Li}_3\text{V}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode ma-

- terial for lithium-ion battery, *J. Alloys Compds.*, 2010, vol. 502, p. 401.
15. Zhai, J., Zhao, M., and Wang, Y.-Z., Effect of Al_2O_3 -coating on the electrochemical performances of $\text{Li}_3\text{V}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material, *J. Solid State Electrochem.*, 2014, vol. 18 (10), p.2857.
 16. Косова, Н.В., Девяткина, Е.Т. Синтез наноразмерных материалов для литий-ионных аккумуляторов с применением механической активации. Исследование их структуры и свойств. *Электрохимия*. 2012. Т.48. С. 351. [Kosova, N.V. and Devyatkina, E.T., Synthesis of nanosized materials for lithium-ion batteries by mechanical activation. studies of their structure and properties, *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, p. 320.]
 17. Косова, Н.В., Девяткина, Е.Т. Использование механической активации для синтеза новых наноструктурированных композиционных катодных материалов литий-ионных аккумуляторов. *Докл. АН*. 2014. Т. 458. № 6.С.676. [Kosova, N.V. and Devyatkina, E.T., Synthesis of novel nanostructured composite cathode materials for lithium-ion batteries using mechanical activation, *Doklady Chem.*, 2014, vol. 458, no. 6, p. 668.]
 18. Воробьев, И.С., Смирнов, С.С., Смирнов, С.Е., Жорин, В.А. Синтез и электрохимические свойства двойного фосфата лития–титана. *Журн. прикл. химии*. 2014. Т. 87. № 6. С. 742. [Vorob'ev, I.S., Smirnov, S. S., Smirnov, S.E., and Zhorin, V.A., Synthesis and electrochemical properties of double lithium–titanium phosphate, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2014, vol. 87, no. 6, p. 734.]
 19. Воробьев, И.С., Жорин, В.А., Смирнов, К.С., Смирнов, С.Е. Синтез и электрохимические свойства композиционных катодных материалов. *Журн. прикл. химии*. 2015. Т. 88. № 3. С. 387. [Vorob'ev, I.S., Zhorin, V.A., Smirnov, K.S., and Smirnov, S.E., Synthesis and electrochemical properties of composite cathode materials. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2015, vol. 88, no. 3, p. 394.]
 20. Смирнов, С.Е., Жорин, В.А., Киселев, М.Р., Смирнов, С.С., Яштулов, Н.А. Синтез и электрохимические свойства титаната лития. *Перспективные материалы*. 2018. № 3. С.5. [Smirnov, S.E., Zhorin, V.A., Kiselev, M.R., Smirnov, S.S., and Yash-tulov, N.A., Synthesis and electrochemical properties of lithium titanate, *Inorganic Materials: Appl. Res.*, 2018, vol. 9, no. 5, p. 803.]
 21. Smirnov, S.E., Putsylov, I.A., Fateev, S.A., Zhorin, V.A., and Kartushin, A.G., Synthesis of promising cathode material for lithium polymer batteries E_3S Web of Conferences. 2019, vol. 103, no. 02008. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201910302008>
 22. Zlokazov, V.B. and Chernyshev, V.V., MR1A – a program for a full profile analysis of powder multiphase neutron-diffraction time-of-flight (direct and Fourier) spectra, *J. Appl. Cryst.*, 1992, vol. 25, p. 447.