ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 11, с. 1647–1654

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.643.076.2:544.6.076.324.4

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ ЛИТИЯ И КОБАЛЬТА В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

© 2023 г. Н. В. Жаров[a,*], М. В. Маслова[a,], В. И. Иваненко[a], Р. И. Корнейков[a]**

[a]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – Обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра "Кольский научный центр Российской академии наук" (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Апатиты, Россия

**e-mail: n.zharov@ksc.ru*

***e-mail: marmaslova@yandex.ru; m.maslova@ksc.ru*

Поступила в редакцию 07.02.2023 г.
После доработки 07.02.2023 г.
Принята к публикации 17.04.2023 г.

Разработан новый высокоэффективный метод получения тонкодисперсного порошка $LiCoPO_4$ с заданной морфологией из аммоний замещенного прекурсора $NH_4CoPO_4{\cdot}H_2O$ в расплаве нитрата лития. Показано, что морфология полученного продукта определяется морфологией используемого прекурсора и зависит от физико-химических условий его получения. Полученный $LiCoPO_4$, а также его прекурсоры охарактеризованы методами РФА, СЭМ, БЭТ. Проведенные электрохимические испытания показали, что полученный порошок является электрохимически активным. Катодный материал на основе полученного $LiCoPO_4$ показал высокую удельную разрядную емкость 110 мА ч/г при плотности тока, соответствующей скорости заряда/разряда 1C, что обусловлено высокой дисперсностью и пластинчатой морфологией частиц синтезированного порошка. Предложенный метод отличается быстротой получения целевого продукта и не требует применения дорогостоящего оборудования, а также дополнительных стадий высокотемпературной кристаллизации и измельчения и может быть масштабирован до промышленного применения.

Ключевые слова: катодные материалы, двойные фосфаты, синтез, электрохимические свойства

DOI: 10.31857/S0044453723110365, **EDN:** EJUDWZ

В связи со стремительным ростом производства портативной электронной продукции в последние десятилетия неуклонно растет спрос на высокоэнергоэффективные и безопасные системы хранения и накопления энергии, наиболее производительными из которых являются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). Емкость большинства современных промышленных анодных материалов превышает емкость катодных, поэтому производительность катодного материала является лимитирующим фактором производительности батареи. В настоящее время наиболее распространенными катодными материалами являются материалы на основе сложных оксидов лития и переходного металла со слоистой структурой или структурой шпинели, обеспечивающие практическую мощность батареи порядка 400–600 Вт/кг [1]. Достоинствами подобных материалов являются простота их получения, высокие удельные транспортные характеристики, высокая производительность при нормальных условиях. Основными недостатками оксидных катодов являются их низкая циклируемость, связанная с быстрой деградацией материала в процессе циклов заряда/разряда, а также низкая температурная стабильность и неудовлетворительная безопасность и, как следствие, невозможность эксплуатации при высоких плотностях тока в расширенном температурном диапазоне. Указанные недостатки ограничивают их применение в качестве функционального материала положительного электрода ЛИА, особенно для высокоэнергоемких приложений [2]. Другой класс перспективных функциональных катодных материалов представляют полифосфатные материалы с структурой оливина. К ним относятся двойные фосфаты лития и переходного металла с общей формулой $LiMPO_4$ ($M = Ni^{2+}$, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+} и др.), наиболее изученным из которых является феррофосфат лития [3]. Основными достоинствами литированных фосфооливинов являются

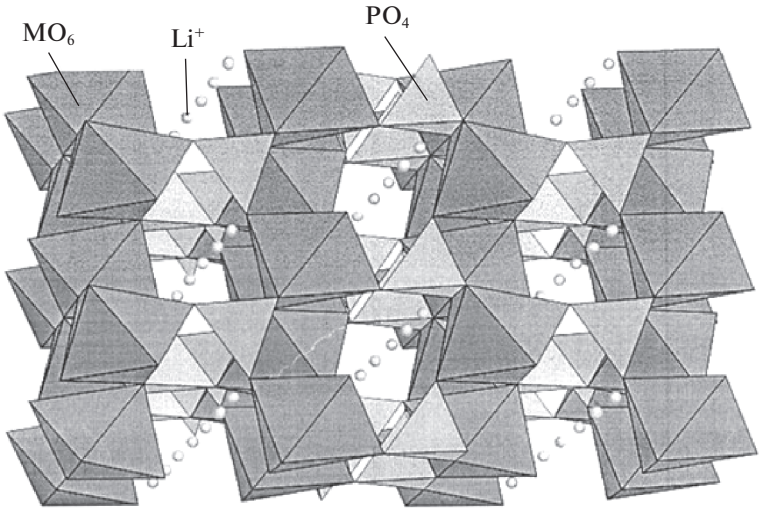


Рис. 1. Кристаллическая структура фосфооливина.

жесткая каркасная структура и высокая термическая стабильность в процессе циклирования, что связано с структурными особенностями данного класса соединений (рис. 1) [4].

Кристаллическая структура фосфооливина представляет собой трехмерную сеть, состоящую из пространственно чередующихся соединенных вершинами октаэдров MO_6, связанных между собой тетраэдрами PO_4. Образующиеся полости заселены атомами лития, имеющими октаэдрическое окружение. Ионы лития связаны с кислородом относительно слабыми связями, что способствует их мобильности при приложении необходимого потенциала, тем самым обеспечивая возможность интеркаляции/деинтеркаляции ионов в кристаллическую решетку материала. Жесткие ковалентные связи кислорода с фосфором внутри тетраэдров PO_4 предотвращают электровосстановление кислорода при высоких рабочих потенциалах и плотностях тока, обеспечивая возможность безопасной эксплуатации батарей с фосфатными катодами при повышенных нагрузках в широком температурном диапазоне. Небольшие объемные флуктуации кристаллической решетки в процессе цикла заряда/разряда, вызванные сменой степени окисленности потенциалобразующего катиона, обеспечивают высокую структурную стабильность материала в процессе циклирования и, как следствие, увеличивают срок эксплуатации батареи [5]. Кроме того, полифосфатные материалы обладают более высоким рабочим потенциалом, по сравнению с аналогичными оксидными, что также обусловлено их структурными особенностями и связано с смещением электронной плотности в направлении $M \rightarrow O{-}P$ (индуктивный эффект). Рабочий потенциал $LiCoO_2$ равен 3.7 В, а рабочий потенциал $LiCoPO_4$ равен 4.8 В против редокс пары Li/Li^+ [6]. Однако, несмотря на очевидные преимущества двойных фосфатов, они обладают рядом существенных недостатков, ограничивающих их применение в качестве высокопроизводительных катодных материалов ЛИА, основными из которых являются низкие ионная (10^{-8}–10^{-14} См см$^{-1}$) и электронная (10^{-9}–10^{-17} См см$^{-1}$) проводимость материала [7]. Если электронную проводимость можно повысить введением в материал электропроводящей добавки, например, углерода [8], то для увеличения ионной проводимости необходима минимизация зерен получаемого материала. Наиболее дисперсные материалы возможно получить сольвотермальным способом, методом пиролиза аэрозоля, золь–гель-методом [9], однако все они либо слишком затратны, либо требуют сложного аппаратурного оформления и не подходят для промышленного производства.

В рамках данных исследований показана возможность получения высокодисперсного $LiCoPO_4$ при проведении низкотемпературного синтеза в расплаве литиевых солей, что позволяет непосредственно получать субмикронные порошки узкого гранулометрического класса без дополнительных стадий высокотемпературной кристаллизации и измельчения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения синтеза целевого продукта были использованы следующие реактивы: 85% H_3PO_4, 20% NH_4OH, $LiNO_3{\cdot}3H_2O$, $CoCl_2{\cdot}6H_2O$, C_3H_6O, вода бидистилированная. Все используемые реактивы имели квалификацию “х.ч.”.

Синтез $LiCoPO_4$ проводили в два этапа. На первом этапе получали прекурсор состава $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$ со структурой диттмарита. Для этого к заданному количеству фосфорной кислоты при перемешивании добавляли 20% раствор аммиака водного до достижения значения pH 9, полученный раствор нагревали на водяной бане до температуры 80°C, после чего добавляли необходимое количество раствора хлористого кобальта и перемешивали в течение 30 минут. Образовавшийся осадок малинового цвета отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали вначале водой, затем ацетоном для удаления остатков воды и сушили на воздухе. На втором этапе для получения целевого продукта $LiCoPO_4$, прекурсор $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$ вводили в расплав нитрата лития, исходя из расчета Ж : Т = 10 : 1. Суспензию выдерживали 60 минут при интенсивном перемешивании, после чего охлаждали до комнатной температуры, диспергировали в воде до полного растворения нитрата лития, фильтровали, промывали водой, ацетоном и сушили на воздухе. Все составы конечных и промежуточных фаз подтверждены данными химического анализа, методами РФА, СЭМ и БЭТ.

Фазовый состав полученных веществ определяли методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра Shimadzu LabX XRD-6000 с CuK_α-излучением и длиной волны $\lambda = 1.54$ Å. Для идентификации фаз использовали базу данных ICDD PDF-4+2021. Элементный состав полученного образца определяли с использованием масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой ELAN 9000 DRC-e Perkin Elmer. Исследование морфологии и гранулометрического состава проводили с использованием цифрового сканирующего электронного микроскопа SEM LEO-420.

Расчет среднего размера частиц порошкообразных образцов вычисляли по формуле:

$$d = K/(Qp), \quad (1)$$

где d – средний диаметр частиц, мкм; K – коэффициент формы частиц, равный 2 для пластинчатых частиц; Q – величина удельной поверхности, $м^2/г$; p – плотность вещества, $г/см^3$.

Анализ размера первичных кристаллитов оценивали по формуле Селякова–Шерера:

$$D = R\lambda/(\beta \cos \Theta), \quad (2)$$

где R – коэффициент сферичности, равный 0.94; λ – длина волны рентгеновского излучения, Å; β – ширина дифракционного пика на полувысоте, рад.; Θ – угол падения рентгеновских лучей, рад.

Анализ удельной поверхности выполнен методом БЭТ с использованием анализатора удельной поверхности Tristar 3020 Micrometrics в интервале относительного давления $P/P_0 = 0–1$ и температуре 77 K.

Электрохимические испытания проводили с использованием гальваностата-потенциостата P-20X, сборку двухэлектродной электрохимической ячейки типа Swagelok проводили в атмосфере сухого аргона с использованием в качестве катодного материала полученного $LiCoPO_4$, смешанного с проводящей добавкой в виде ацетиленовой сажи Super P, связующего поливинилидендифторида (PVDF) и растворителя N-метил-2-пирролидона (NMP) в массовом соотношении $LiCoPO_4$: Super P : PVDF = 80 : 10 : 10. Суспензию катодного материала наносили на алюминиевую подложку толщиной 20 мкм слоем 200 мкм при помощи аппликатора типа “Doctor Blade”, высушивали при температуре 110°C при пониженном давлении в течение 4 ч, вырезали диски диаметром 9 мм. В качестве анодного материала использовали пентатитанат лития, полученный в соответствии с [10], для чего готовили суспензию $Li_4Ti_5O_{12}$: Super P : PVDF = 80 : 10 : 10, наносили на медную подложку толщиной 20 мкм слоем толщиной 200 мкм при помощи аппликатора, сушили аналогично катодному материалу, после чего вырезали диски диаметром 9 мм. В качестве электролита использовали 1 М раствор перхлората лития $LiClO_4$ в триэтилфосфате (ТЕР), в качестве сепаратора – полипропиленовую пористую пленку Celgard 2500 толщиной 25 мкм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для обоснования нового метода получения $LiCoPO_4$ изучено влияние условий синтеза прекурсора $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$ на его состав, структуру и дисперсность. Известно, что основные параметры, влияющие на скорость зародышеобразования и рост кристаллов при химическом соосаждении, это температура и концентрации реагирующих веществ. В работах [11, 12] показано, что чистая фаза аммонийкобальтфосфата со структурой диттмарита ($NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$) образуется в диапазоне температур 70–90°C. Поэтому для оценки влияния условий осаждения на гранулометрический состав получаемого прекурсора процесс проводили при 80°C, изменяя концентрационные условия, а именно мольное соотношение фосфора к кобальту. Результаты исследований приведены в табл. 1. Площадь удельной поверхности и средний размер частиц полученных порошков рассчитывали в соответствии с формулами (1), (2).

Таблица 1. Концентрационные условия осаждения, площадь удельной поверхности ($S_{уд}$), средний размер частиц ($D_{ср}$) и химический состав полученных прекурсоров

Образец	P : Co (моль)	$S_{уд}$, $м^2/г$	$D_{ср}$, нм	Химический состав, мас. %		
				NH_4	Co	P
P-1	1 : 1	3.07	71.6	4.92	29.1	14.5
P-2	2 : 1	3.39	57.7	5.23	29.8	16.2
P-3	3 : 1	2.15	82.9	3.11	29.3	16.4
P-4	4 : 1	2.10	62.8	4.70	29.3	16.3
P-5	5 : 1	0.98	77.7	4.66	29.3	16.0

Согласно полученным данным, наиболее дисперсный $NH_4CoPO_4·H_2O$ образуется при мольном соотношении P : Co = 2 : 1, что также подтверждается рассчитанным значением среднего размера частиц. Химический анализ полученных прекурсоров соответствует составу $NH_4CoPO_4·H_2O$, небольшие отклонения от теоретических значений связаны с различным содержанием кристаллизационной воды. Анализ фильтратов полученных суспензий показал отсутствие кобальта, что свидетельствует о его полном выделении в осадок.

Данные РФА свидетельствуют (рис. 2), что все полученные образцы соответствуют чистой фазе $NH_4CoPO_4·H_2O$ (PDF-карточка № 01-089-6598), рефлекс образца P-1 в районе угла Брэгга $2\theta = 13.2°$ соответствует примесной фазе $Co_3(PO_4)_2·8H_2O$. Сильные узкие рефлексы на дифрактограммах порошков подтверждают высокую степень кристалличности полученных образцов. Большое числовое значение отношения величин основных дифракционных максимумов свидетельствует о пластинчатой текстуре кристаллитов полученных прекурсоров, что подтверждается результатами СЭМ-анализа (рис. 3).

Очевидно, что синтезированные порошки P-2–P-5 имеют регулярный гранулометрический состав, а кристаллиты всех образцов имеют форму тонких параллелепипедов, размеры которых зависят от условий получения порошка. Образец P-2 является наиболее дисперсным из всех полученных порошков, толщина пластины которого не превышает 200 нм, что обусловило его выбор в качестве прекурсора для синтеза целевого соединения $LiCoPO_4$.

Для получения высокодисперсного порошка $LiCoPO_4$ предпочтительно осуществлять синтез в низкотемпературном режиме, обеспечивающем

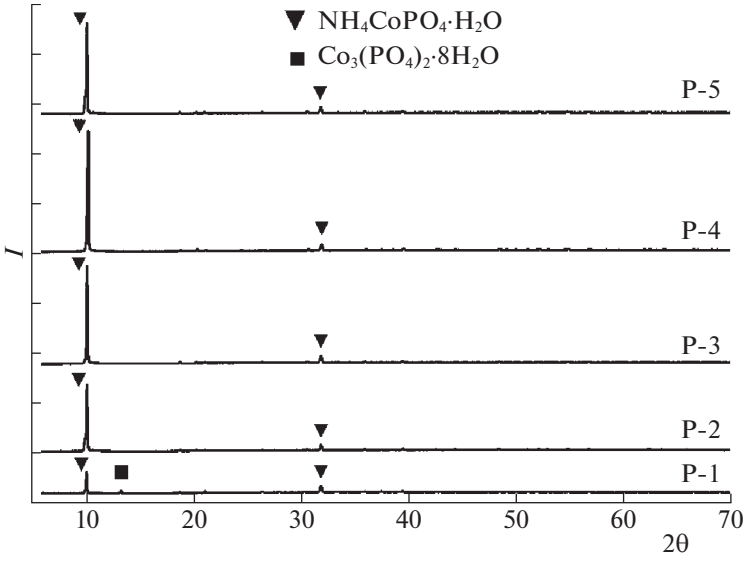


Рис. 2. Фазовый состав полученных порошков прекурсоров.

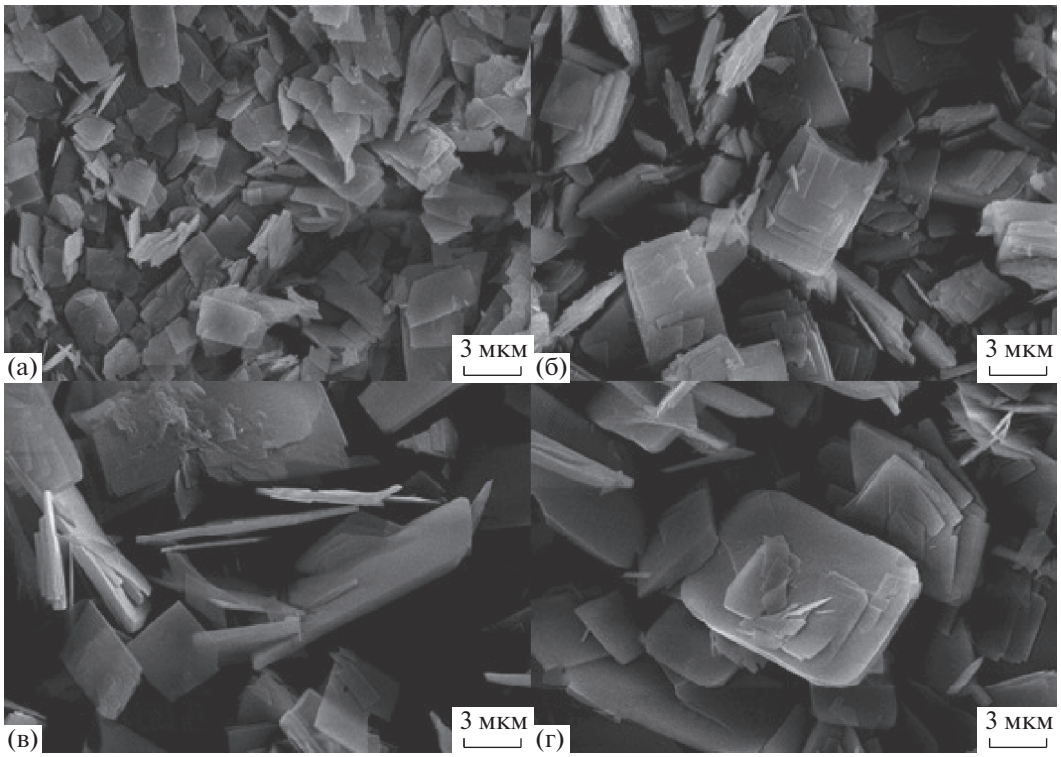


Рис. 3. СЭМ-изображения полученных прекурсоров: а – образец Р-2, б – образец Р-3, в – образец Р-4, г – образец Р-5.

сохранение изначальной морфологии прекурсора и препятствующем агломерации кристаллитов, поэтому в качестве реакционной среды был выбран расплав нитрата лития, средняя температура которого составляла 350°С. Синтез $LiCoPO_4$ проводился в реакторе из кварцевого стекла с использованием лабораторной термостатируемой нагревательной плиты и верхнеприводного перемешивающего устройства. В табл. 2 представлены основные физико-химические параметры полученного $LiCoPO_4$.

Химический состав полученного порошка незначительно отличается от теоретического, однако, проведенный рентгенофазовый анализа не выявил наличия примесных фаз. Стоит отметить, что площадь удельной поверхности полученного порошка превышает площадь удельной поверхности прекурсора Р-2 и соответственно рассчитанный средний размер частиц конечного продукта меньше размера частиц прекурсора. Это связано с расслаиванием пластин прекурсора в процессе синтеза, вызванным увеличением давления в межплоскостном пространстве при высвобождении кристаллизационной воды и ионов аммония. Результаты РФА представлены на рис. 4.

Дифрактограмма полученного соединения соответствует монофазному $LiCoPO_4$ (PDF-карточка № 04-002-3618) со структурой оливина и пространственной группой симметрии *pnma* с необычно интенсивным рефлексом в районе угла $2\theta = 17°$, соответствующего кристаллографической оси *a* (100), что объясняется пластинчатой морфологией кристаллитов полученного порошка (рис. 5).

Синтезированный продукт монодисперсен, имеет регулярный гранулометрический состав и сохранил пластинчатую морфологию прекурсора $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$. Толщина пластин варьируется в пределах 50–100 нм.

Известно, что диффузия ионов лития сквозь кристаллическую решетку фосфооливина наиболее энергетически выгодна в направлении кристаллографической оси *b* (010) [7]. Толщина полученных частиц $LiCoPO_4$ составила 50–100 нм, а нормаль, проведенная к соответствующей плоскости пластины совпадает с направлением кристаллографической оси *b* (010). Длина соответствует оси *a* (100), ширина – оси *c* (001).

Таблица 2. Физико-химические параметры синтезированного $LiCoPO_4$

$S_{уд}$, $м^2/г$	$D_{ср}$, нм	Химический состав, мас. %		
		Li	Co	P
13.6	47.6	4.84	34.7	11.9

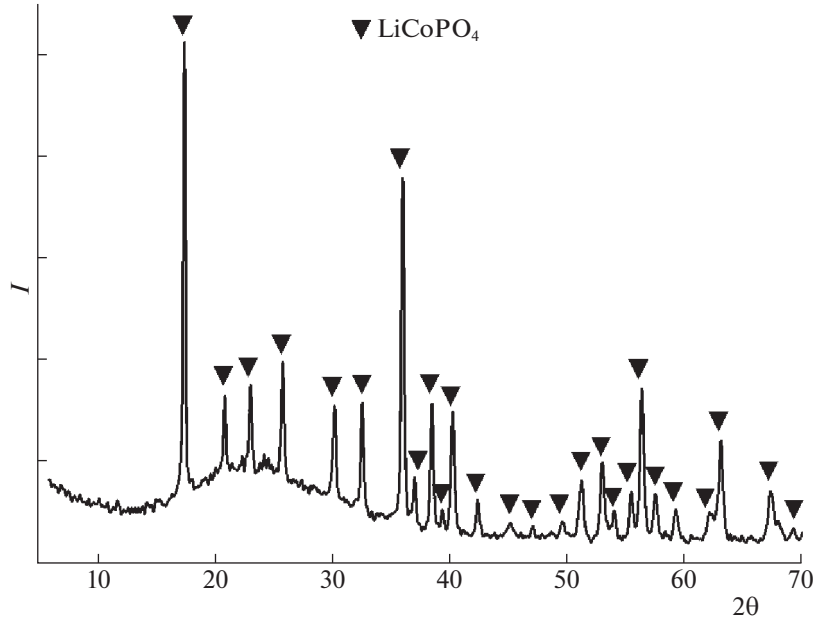


Рис. 4. Дифрактограмма синтезированного $LiCoPO_4$.

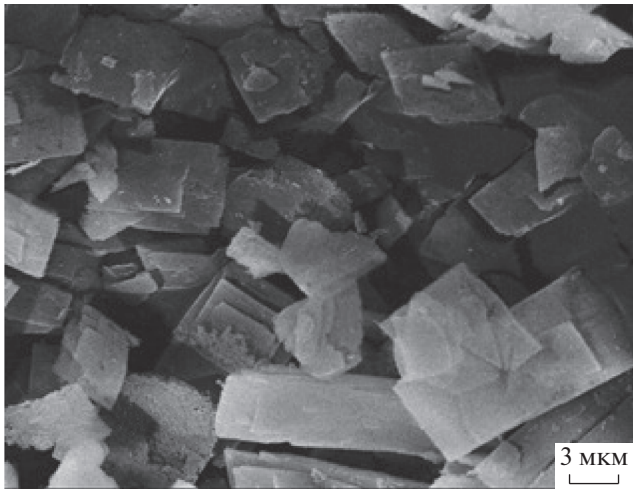


Рис. 5. СЭМ-изображение синтезированного $LiCoPO_4$.

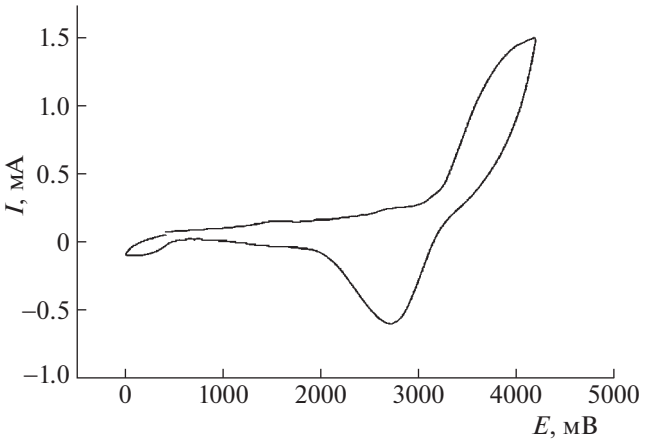


Рис. 6. Вольтамперограмма первого цикла при скорости развертки потенциала 1 мВ/с.

Для оценки электрохимических характеристик полученного материала была выполнена вольтамперометрия первого зарядо-разрядного цикла при скорости развертки потенциала = = 1 мВ/с (рис. 6), а также зарядо-разрядное циклирование первых 10 циклов при плотности тока, соответствующей скорости заряда/разряда = 1C (рис. 7, 8).

Циклическая вольтамперограмма показывает наличие четкого восстановительного максимума в районе потенциала 2.7 В, при этом не зафиксировано четкого окислительного максимума при потенциалах выше 3.5 В, что свидетельствует о протекании побочных электрохимических процессов на отрицательном электроде. Причины протекания этих процессов могут быть связаны с деструкцией делитированной фазы $CoPO_4$, вызванной химическим взаимодействием с компонентами электролита [13], а также с образованием нестабильного твердоэлектролитного слоя на поверхности частиц анодного материала [14], в результате чего одновременно с процессом заряда происходит, хотя и в меньшей степени, обратный процесс – саморазряд. Большое различие в потенциалах окисления и восстановления связано, с одной стороны, с поляризационными процессами на электродах, а с другой – с довольно боль-

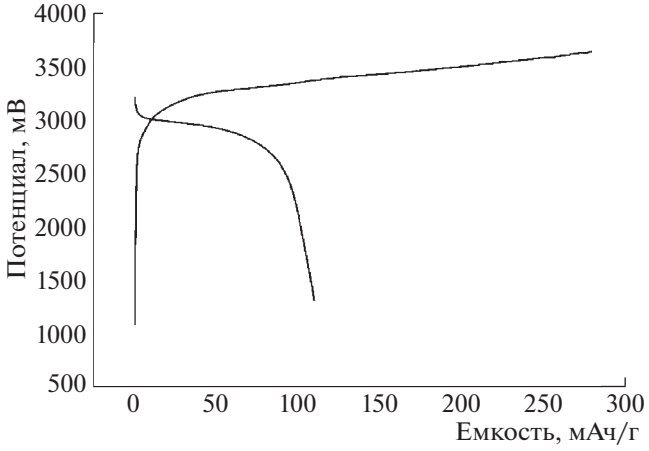


Рис. 7. Кривые первого цикла заряда-разряда при скорости 1С.

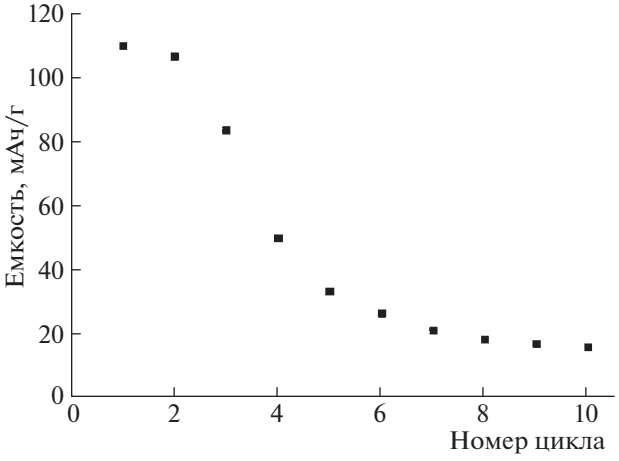


Рис. 8. Циклическая производительность полученного катодного материала.

шой динамической вязкостью используемого электролита и, как следствие, пониженной ионной проводимостью в сравнении с классическим электролитом на основе карбонатных эфиров.

Согласно полученным данным первого цикла заряда-разряда, процесс заряда происходит в диапазоне потенциалов 3.0–3.5 В, однако, как и на полученной вольтамперограмме на зарядной кривой не наблюдается зарядного максимума, в то время как процесс разряда происходит в диапазоне потенциалов 2.5–3.0 В, что хорошо согласуется с вольтамперометрическим исследованием и указывает на то, что побочные электрохимические процессы имеют место только во время заряда. Следует отметить, что высокая разрядная емкость 110 мАч/г, достигнутая при первом шаге разряда является не только следствием высокой дисперсности катодного материала, но также и пластинчатой морфологии частиц синтезированного $LiCoPO_4$ [15–17].

Разрядная емкость катодного материала стремительно снижается на протяжении первых пяти зарядо-разрядных циклов, после чего стабилизируется (рис. 8). Подобное поведение в общем характерно для немодифицированного $LiCoPO_4$ и вызвано протеканием побочных электрохимических процессов, основной из которых – деструкция компонентов электролита, вызванная его взаимодействием с высокоактивной делитированной фазой $CoPO_4$ [12].

Таким образом, впервые разработан метод синтеза субмикронных катодных материалов на основе литийкобальтфосфата в солевом расплаве нитрата лития. По сравнению с известными способами получения двойных фосфатов лития кобальта предложенный способ экологически и экономически привлекателен, протекает в течение 1.5 ч по малоотходной технологии. Использование расплава литиевой соли в качестве реакционной среды обеспечивает режим локального пересыщения по литию и определяет кинетику процесса синтеза, что обеспечивает получение кристаллического безводного мелкодисперсного материала узкого гранулометрического класса и позволяет исключить стадии высокотемпературной кристаллизации и измельчения конечного продукта. Предложенный новый способ существенно удешевляет процесс производства катодных материалов при сохранении их функциональных свойств на уровне зарубежных аналогов. Дальнейшая работа будет направлена на повышение электрохимических характеристик полученного материала путем создания проводящего слоя на поверхности частиц.

Исследования выполнены по госзаданию FMEZ-2022-0015.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dixit A.* // SMC Bulletin. 2019. V. 10. № 3. P. 151.
2. *Junxiang L., Jiaqi W., Youxuan N. et al.* // Materials Today. 2021. № 43. P. 132.
3. *Jiangtao H., Weiyuan H., Luyi X. et al.* // Nanoscale. 2020. V. 12. № 28. P. 15036.
4. *Клюев В.В., Волынский В.В., Тюгаев В.Н. и др.* Катодный активный материал на основе литированного фосфата железа с модифицирующей добавкой марганца: Патент RU 2453950 C1 // Б.И. 2012. № 17. С. 9.
5. *Tolganbek N., Yerkinbekova Y., Kalybekkyzy S. et al.* // J. of Alloys and Compounds. 2021. № 882. P. 160.
6. *Kanungo S., Bhattacharjee A., Bahadursha N. et al.* // Nanomaterials. 2022. № 12. P. 32.
7. *Kraytsberg A., Ein-Eli Y.* // Adv. Energy Mater. 2012. № 2. P. 922.

8. *Chen S.-P., Lv D., Chen J. et al.* // Energy & Fuels. 2022. V. 36. № 3. P. 1232.
9. *Jugović D., Uskoković D.* // J. of Power Sources. 2009. № 190. P. 538.
10. *Kirillov S.A., Romanova I.V., Lisnycha T.V. et al.* // Electrochimica Acta. 2018. V. 286. P. 163.
11. *Karafiludis S., Buzanich A., Heinekamp C. et al.* // Nanoscale. 2023. P. 1.
12. *Karafiludis S., Buzanich A.G., Kochovski Z. et al.* // Crystal Growth & Design. 2022. V. 22. № 7. P. 4305.
13. *Choi D., Li X., Henderson W.A. et al.* // Heliyon. 2016. V. 2. № 2. P. 000.
14. *Pinson M.B., Bazant M.Z.* // J. Electrochem. Soc. 2013. V. 160. № 2. P. 243.
15. *Markevich E., Sharabi R., Gottlieb H. et al.* // Electrochemistry Communications. 2012. № 15. P. 22.
16. *Truong Q., Devaraju M.R., Ganbe Y. et al.* // Scientific reports. 2014. № 4. P. 39.
17. *Wu X., Meledina M., Tempel H. et al.* // J. of Power Sources. 2020. № 450. P. 227.