

Sinteza i karakterizacija LiFePO₄/C katodnog materijala dobijenog pomoću postupka liofilizacije u prisustvu PVP-a

MAJA D. KUZMANOVIĆ, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd

DRAGANA M. JUGOVIĆ, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd

MIODRAG N. MITRIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Beograd,

BOJAN M. JOKIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

NIKOLA D. CVJETIĆANIN, Univerzitet u Beogradu,

Fakultet za fizičku hemiju, Beograd

DRAGOLJUB P. USKOKOVIĆ, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 544.6:66.017

Litijum gvožđe fosfat je jedan od najperspektivnijih katodnih materijala za upotrebu u litijum jonskim baterijama. Kompozitni materijal LiFePO₄/C uspešno je sintetisan postupkom liofilizacije u prisustvu PVP-a kao izvora ugljenika. Glavna prednost ovog načina sinteze je mešanje prekursora na atomskom nivou i mogućnost uvođenja izvora ugljenika u prekursorski rastvor tokom sinteze. Sam postupak može se podeliti na tri faze: zamrzavanje prekursorskog rastvora, sušenje pod vakuumom i kalcinacija u blagoj redukcionoj atmosferi. Fazni sastav sintetisanog materijala je ispitan rendgenskom difrakcijom na prahu i potvrđeno je da je dobijen monofazni uzorak LiFePO₄, sa veličinom kristalita od 45,8 nm. Morfologija i veličina čestica je ispitana skanirajućom elektronskom mikroskopijom i difrakcijom laserske svetlosti. Galvanostatsko cikliranje u opsegu napona 2,3-4,1 V u odnosu na Li/Li⁺, pokazuje ponašanje tipično za LiFePO₄ sa platoom na oko 3,4 V. Kapacitet pražnjenja pri malim strujnim gustinama je 154 mAhg⁻¹ što iznosi 90% teorijskog kapaciteta, dok sa povećanjem gustine struje kapacitet opada.

Ključne reči: LiFePO₄, katodni materijali, litijum jonske baterije, liofilizacioni postupak

1. UVOD

Katodni materijal litijum gvožđe fosfat, koji se koristi u litijum jonskim baterijama, još od otkrića 1997. godine [1, 2] privlači mnogo pažnje zahvaljujući dobrim karakteristikama. To je materijal stabilne, olivinske strukture, relativno visokog specifičnog kapaciteta (170 mAhg⁻¹), stabilnog radnog napona od 3,4 V u odnosu na Li⁺/Li, niske cene i ekološki prihvatljiv. Glavni nedostatak ovog materijala je niska elektronska provodljivost (~10⁻⁹ Scm⁻¹) [3] što dovodi do gubitka kapaciteta i nemogućnosti podnošenja visokih struja tokom procesa punjenja i pražnjenja, kao i spora difuzija Li⁺ jona [4] kroz granicu LiFePO₄/FePO₄ zbog defekata ili nečistoća koje je teško izbeći. U literaturi su predloženi mnogi načini za pre-

vazilaženje ovih problema kao što su: smanjenje veličine čestica i njihova homogenizacija, površinsko oblaganje čestica tankim slojem nekog provodnog materijala (najčešće ugljenika), dopiranje raznim viševalentnim jonima. Ove pristupe moguće je ostvariti korištenjem novih metoda sinteze [5] koji značajno utiču na karakteristike materijala. Najčešći način sinteze ovog materijala je tradicionalna reakcija u čvrstoj fazi [1], koja uglavnom kao proizvod daje nehomogene prahove, velikih čestica, a takođe zahteva visok utrošak energije. Kako bi se prevazišle ove teškoće, ispitani su mnogi drugi načini sinteze koji podrazumevaju bolju izmešanost prekursorskih komponenti, kao što su hidrotermalna [6, 7], sol-gel [8], precipitacija [9, 10], emulziona metoda [11] i dr. U poslednje vreme pažnju privlači postupak liofilizacije (eng. freeze drying) kod koga se prekursorski rastvor zamrzava i suši pod vakuumom, čime se zaobilazi trojna tačka leda i dolazi do njegove sublimacije, što omogućava mešanje prekursora na atomskom nivou i sprečavanje pojave precipitacije. Ukoliko se u preku-

Adresa autora: Maja Kuzmanović, Institut tehničkih nauka SANU, Beograd, Knez Mihajlova 35

Rad primljen: 21.03.2014.

Rad prihvaćen: 14.04.2014.

rsorski rastvor uvede neki polimer, tada sublimacijom leda ostaje nenarušena polimerna mreža. Do sada je ovaj način sinteze korišćen za dobijanje keramike, superprovodnih materijala, biomedicinskih materijala i dr [12]. Palomares i saradnici [13, 14] su prvi koristili liofilizacioni metod za sintezu LiFePO₄ uz korišćenje limunske kiseline. Kao izvori ugljenika, osim limunske kiseline [12-14] u ovoj sintezi takođe su korišćeni oksalna kiselina [15, 16] i mravlja kiselina [17, 18]. Predmet ovog istraživanja je bio da se ispita mogućnost sinteze kompozita LiFePO₄ i ugljenika liofilizacijom prekursorskog rastvora i naknadnim termičkim tretmanom na 700°C. Kao izvor ugljenika upotrebljen je polivinil pirolidon koji je lako rastvoran u vodi i već je korišćen prilikom različitih sinteza LiFePO₄/C [19, 20]. U ovom radu PVP se prvi put koristi za dobijanje LiFePO₄/C postupkom liofilizacije.

2. EKSPERIMENTALNI RAD

Polazne supstance korišćene u ovoj sintezi su LiOH, FeSO₄ i (NH₄)₂HPO₄ u molskom odnosu 1:1:1. Vodeni rastvori ovih supstanci su pomešani, a zatim im je dodat vodeni rastvor polivinil pirolidona (PVP). Količina PVP-a koja je dodata je preračunata tako da daje 10% ugljenika u odnosu na očekivanu masu LiFePO₄. Rastvor je mešan 1 sat na magnetnoj mešalici, a zatim ohlađen na -15°C. Zamrznuti rastvor je sušen 20 sati u freeze-dryer-u Christ Alpha 1-2 LDplus na -50°C. Dobijeni prekursor je kalcinisan na 700°C, 3 sata u blago redukcionoj atmosferi (Ar + 5% H₂).

Fazni sastav sintetisanog materijala je određen metodom difrakcije rendgenskog zračenja na prahu. Korišćeni instrument je Philips PW 1050 sa Cu-K_{α1,2} (λ = 1.54178 Å) zračenjem (Ni filter). Merenja su rađena u 2θ intervalu od 10–70°, sa korakom od 0,02 stepena i ekspozicijom od 2 s. Količina ugljenika u uzorku je određena termogravimetrijski, imajući u vidu da promeni mase uzorka tokom zagrevanja doprinose dva procesa: oksidacija gvožđa i sagorevanje ugljenika.

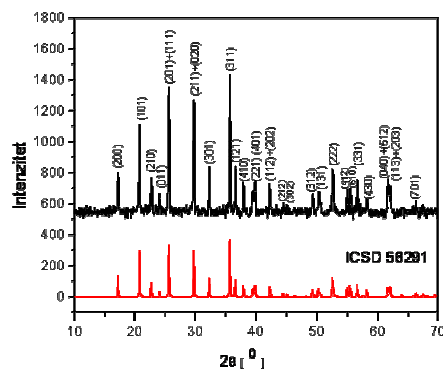
Morfologija praha je određena skanirajućom elektronskom mikroskopijom na TESCAN, MIRA3 XMU mikroskopu na 20 kV. Raspodela veličina čestica je određena merenjem difrakcije laserske svetlosti na instrumentu Mastersizer 2000, Malvern Instruments.

Elektrohemijska merenja su rađena u dvoelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji sa metalnim litijumom kao kontra elektrodom i 1M rastvorom litijum perhlorata (LiClO₄) u propilen karbonatu (PC) kao elektrolitom. Radna elektroda je napravljena nanošenjem smese sintetisanog materijala, ugljeničnog crnog i polivinilidenfluorida u odnosu 75:15:10, na platinsku foliju. Elektrohemijaska ćelija je sastavljena u komori sa kontrolisanom atmosferom pod argonom. Galvano-

statsko punjenje i pražnjenje je rađeno na instrumentu Arbin BT2042 u intervalu napona od 2,3 do 4,1 V u odnosu na Li/Li⁺, na sobnoj temperaturi.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 1. prikazan je rendgenski difraktogram praha dobijenog pomoću postupka liofilizacije. Svi difrakcioni maksimumi su indeksirani na osnovu kartice broj 561291 iz ICSD baze podataka i pripadaju ortorombičnoj LiFePO₄ strukturi. Na difraktogramu nisu uočeni pikovi koji pripadaju nekim drugim fazama, kao ni karakterističan pik ugljenika, što upućuje da je prisutni ugljenik u kompozitu amorfan. Procenjena količina ugljenika u uzorku iznosi 3,8 masenih %. Očigledno je postupak liofilizacije prekursora doveo do monofaznog praha LiFePO₄ visoke čistoće.



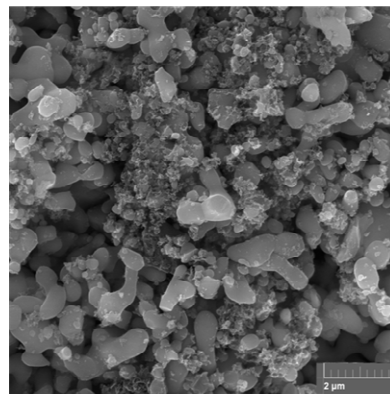
Slika 1 – Rendgenski difraktogram praha dobijenog pomoću postupka liofilizacije

Veličina kristalita od 45,8 nm je izračunata iz poluširine (311) pika korišćenjem Debaj – Šererove formule

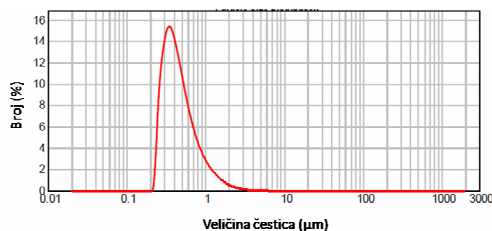
$$D = k\lambda / \beta \cos(\theta)$$

gde je β širina pika na poluvisini (35,520), λ je talasna dužina (0,154 nm), a k konstanta (0,89).

Mikrografija uzorka snimljena skanirajućim elektronskim mikroskopom prikazana je na slici 2.



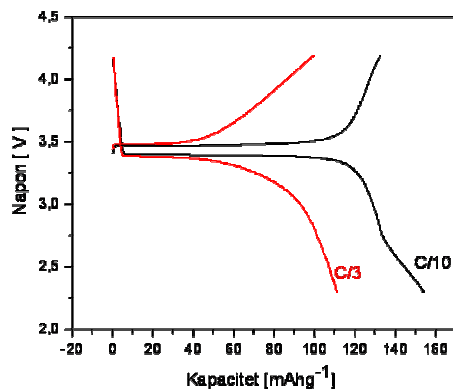
Slika 2 – Mikrografija uzorka snimljenog skanirajućom elektronskom mikroskopijom



Slika 3 – Veličina čestica određena difrakcijom laserskog zračenja

Čestice praha su uglavnom krupne i aglomerisane, povezane jasno vidljivim vratovima, karakterističnim za proces sinterovanja. Pored njih uočavaju se neaglomerisane, sitnije čestice u znatno manjem procentu. Raspodela veličina čestica po broju (slika 3) je lognormalnog oblika sa visokim stepenom uniformnosti. Većina čestica (90%) je manja od 903 nm, 10 % čestica je manje od 276 nm, dok je srednja veličina čestica 420 nm. Piroliza PVP-a u inertoj atmosferi je dovela do *in situ* formiranja ugljenika, koji je usporio rast kristala i čestica, u poređenju sa mikronskim česticama koje se dobijaju klasičnom reakcijom u čvrstoj fazi. Sa druge strane, dobijene čestice prevazilaze po veličini čestice kompozitnih prahova LiFePO₄/C dobijenih drugim načinima sinteze [8-10].

Elektrohemijsko ponašanje uzorka ispitano je galvanostatskim punjenjem i pražnjenjem u opsegu 2,3 do 4,2 V. Uzorak je cikliran različitim gustinama struje od C/10, C/3, 1C, 2C i 3C, gde je C gustina struje koja je potrebna da se u idealnim uslovima pražnjenja završi za jedan sat (170 mAhg⁻¹).

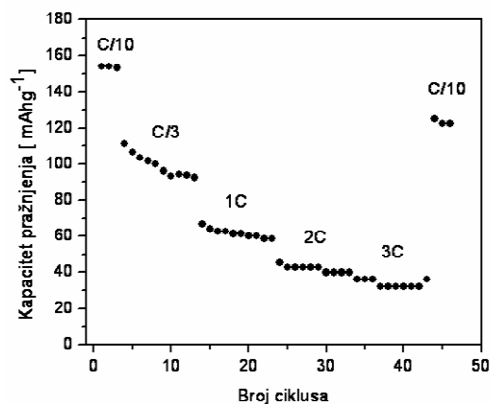


Slika 4 – Krive punjenja i pražnjenja za gustine struje C/10 i C/3

Na slici 4 su prikazane krive punjenja i pražnjenja za gustine struje C/10 i C/3. Pri maloj gustini struje od C/10 krive punjenja i pražnjenja pokazuju dug i ravan plato na naponima od 3,46 i 3,39 V, dok je pri gustini struje od C/3 ovaj plato znatno kraći. Skokovit pad kapaciteta, kao i povećanje naponske razlike između platoa (73 mV za C/10, 98 mV za C/3), dešava se zbog niske elektronske provodljivosti materijala i

spore difuzije Li⁺ jona kroz faznu granicu LiFePO₄/FePO₄.

Slika 5 prikazuje zavisnost kapaciteta pražnjenja od broja ciklusa pri različitim gustinama struje. Početni kapacitet pri gustini struje od C/10 iznosi 154 mAhg⁻¹ što je 90% teorijskog kapaciteta. Sa povećanjem gustine struje dolazi do pada kapaciteta koji iznose 111, 66, 45 i 36 mAhg⁻¹ pri gustinama struje od C/3, 1C, 2C i 3C, respektivno. Kada se nakon 45 ciklusa opet vrši cikliranje strujom male gustine (C/10) dolazi do oporavka kapaciteta na 125 mAhg⁻¹, što iznosi 81% od početnog kapaciteta. Ovakvo ponašanje je posledica slabe elektronske i jonske provodljivosti, koja pri većim strujama onemogućava transport jona litijuma u dubinu čestice [21]. Morfologija ispitivanog uzorka upućuje na relativno velike, aglomerisane čestice u kojima je očigledno dugačak difuzioni put litijumovih jona, tako da pri većim gustinama struje ne dolazi do potpunog iskorišćenja materijala. Sa druge strane odlično ponašanje pri malim brzinama cikliranja ukazuje na povećanu provodljivost u odnosu na balt materijal čistog LiFePO₄, što upućuje da su se čestice donekle obložile provodnim ugljenikom prilikom *in situ* formiranja ugljenika, tokom sinteze LiFePO₄/C kompozita.



Slika 5 – Kapacitet pražnjenja u zavisnosti od broja ciklusa za različite gustine struje

4. ZAKLJUČAK

Kompozit LiFePO₄/C je uspešno sintetisan liofilizacijom prekursorskog rastvora i naknadnim termičkim tretmanom na 700°C. Polivinil pirolidon je korišćen kao izvor ugljenika. Rendgenodifrakciona merenja su pokazala da je dobijen monofazni materijal LiFePO₄ u tipu olivina. Analiza morfologije praha je pokazala da su čestice aglomerisane i sinterovane, srednje veličine 420 nm. Galvanostatsko cikliranje je pokazalo da se dobijeni materijal dobro ponaša kao katoda pri cikliranju strujama male gustine ostvarujući čak 90% teorijskog kapaciteta, dok sa povećanjem

gustine struje kapacitet opada. Ovakvo ponašanje koje je posledica slabe elektronske i jonske provodljivosti, može se dovesti u vezu sa relativno velikom veličinom čestice. Zbog toga bi u daljim istraživanjima trebalo ispitati uticaj količine PVP-a na morfologiju praha.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je finansijski podržan od strane Ministarstva za prosvetu i nauku Republike Srbije, br. projekta: III45004.

LITERATURA

- [1] Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. B., *J. Electrochem. Soc.*, 144, p.1188–1194,1997.
- [2] Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Masquelier C., Okada S., Goodenough J. B., *J. Electrochem. Soc.*, 144, p. 1609–1613,1997.
- [3] Whittingham M. S., *Chem. Rev.*, 104, p. 4271–4302, 2004.
- [4] Prosin P. P., Lisi M., Zane D., Pasquali M., *Solid State Ion.*, 148, p. 45–51, 2002.
- [5] Jugović D., Uskoković D., *J. Power Sources*, 190, p. 538–544, 2009.
- [6] Yang S., Zavalij P. Y., Whittingham M.S., *Electrochem. Commun.*, 3, p. 505–508, 2001.
- [7] Ou X., Gu H., Wu Y., Lu J., Zheng Y., *Electrochimica Acta* , 96, p. 230–236, 2013.
- [8] Dominko R., Goupil J. M., Bele M., Gaberscek M., Remskar M., Hanzel D., Jamnik J., *J. Electrochem. Soc.*, 152, p. A858–A863, 2005.
- [9] Wang S., Yang H., Feng L., Sun S., Guo J., Yang Y., Wei H., *J. Power Sources* 2013, 233, p. 43–46, 2013.
- [10] Jugović D., Mitrić M., Kuzmanović M., Cvjetičanin N., Škapin S., Cekić B., Ivanovski V., Uskoković D., *J. Power Sources*, 196, p. 4613–4618, 2011.
- [11] Cho T.-H., Chung H.-T., *J. Power Sources* 2004, 133, p. 272–276, 2004.
- [12] Xi X., Chen G., Nie Z., He S., Pi X., Zhu X., Zhu J., Zuo T., *J. Alloys Compd*, 497, p. 377–379, 2010.
- [13] Palomares V., Goñi A., de Muro I. G., de Meatza I., Bengoechea M., Miguel O., Rojo T., *J. Power Sources*, 171, p. 879–885, 2007.
- [14] Palomares V., Goñi A., de Muro I. G., de Meatza I., Bengoechea M., Cantero I., Rojo T., *J. Electrochem. Soc.*, 156, p. A817–A821, 2009.
- [15] Cui Y., Zhao X., Guo R., *Mater. Res. Bull.*, 45, p. 844–849, 2010.
- [16] Cui Y., Zhao X., Guo R., *Electrochimica Acta*, 55, p. 922–926, 2010.
- [17] Koleva V., Zhecheva E., Stoyanova R., *J. Alloys Compd.*, 476, p. 950–957, 2009.
- [18] Zhecheva E., Mladenov M., Zlatilova P., Koleva V., Stoyanova R., *J. Phys. Chem. Solids*, 71, p. 848–853, 2010.
- [19] Chen Q., Qiao X., Peng C., Zhang T., Wang Y., Wang X., *Electrochimica Acta*, 78, p. 40–48, 2012.
- [20] Huang G., Li W., Sun H., Wang J., Zhang J., Jiang H., Zhai F., *Electrochimica Acta* 2, 97, p. 92–98, 2013.
- [21] Andersson A. S., Thomas J. O., *J. Power Sources*, 97–98, p. 498–502, 2001.

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LiFePO₄/C CATHODE MATERIAL BY FREEZE DRYING METHOD WITH PVP

Lithium iron phosphate is a promising cathode material for lithium ion battery application thanks to its good characteristics. Here is presented the freeze drying method for the preparation of carbon coated LiFePO₄, where PVP is used as a carbon source. The main advantage of this method is mixing at the atomic level and introducing the carbon source into the precursor solution. The synthesis process can be divided into three stages: freezing of a precursor solution, drying under vacuum until water evaporates and calcination of as-dried powder at slightly reductive atmosphere. Powder X-ray diffraction measurement demonstrated single phase LiFePO₄ with crystallite size of 45.8 nm. Morphology and particle size was revealed with scanning electron microscopy and particle size analyzer. Galvanostatic cycling from 2.3 to 4.1 V vs. Li/Li⁺, shows typical LiFePO₄ redox behavior with plateau at 3.4 V. The discharge capacity value obtained at C/10 rate was 154 mAh⁻¹, with decrease on greater C-rates.

Key words: LiFePO₄, cathode materials, lithium ion batteries, freeze drying synthesis