

УДК 53.08

О ВЛИЯНИИ УГЛЕРОДНЫХ ДОБАВОК НА ПОРИСТОСТЬ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ LiFePO_4 ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2019 г. М. В. Авдеев^{1, 2, *}, М. С. Ердаулетов^{1, 2, 3}, О. И. Иванов^{1, 4},
С. А. Бочарова², Ф. С. Напольский², В. А. Кривченко^{5, 6}

¹Объединенный институт ядерных исследований, Лаборатория нейтронной физики
им. И.М. Франка, 141980 Дубна, Московская область, Россия

²Государственный университет “Дубна”, 141982 Дубна, Московская область, Россия

³Министерство энергетики Республики Казахстан, Институт ядерной физики, 050032 Алматы, Казахстан

⁴Институт проблем безопасности атомных электростанций НАН Украины, 07270 Чернобыль, Украина

⁵Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

⁶Московский физико-технический институт (государственный университет),
141701 Долгопрудный, Московская область, Россия

*E-mail: avd@nf.jinr.ru

Поступила в редакцию 05.12.2018 г.

После доработки 14.01.2019 г.

Принята к публикации 17.01.2019 г.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов исследовано влияние проводящих углеродных добавок (сажи, графена, углеродных нанотрубок) на пористую структуру положительных электродов на основе фосфата лития-железа LiFePO_4 . Для разделения рассеяния на закрытых и открытых порах использовано смачивание электрода в дейтерированном электролите, которое позволяет компенсировать рассеяние на открытых порах. Обнаружено, что используемые добавки в разной степени меняют пористость электродов и влияют на смачиваемость материала, как за счет разной эффективности встраивания в поры исходного материала, так и за счет воздействия на матрицу феррофосфата лития.

Ключевые слова: малоугловое рассеяние нейтронов, электродные материалы, пористость, литий-ионные накопители энергии.

DOI: 10.1134/S0207352819070035

ВВЕДЕНИЕ

Эволюция современных электронных устройств требует создания более эффективных и компактных источников/накопителей энергии. Среди химических источников тока наиболее активно используются литий-ионные аккумуляторы. Удельные характеристики аккумуляторов определяются, прежде всего, удельными показателями электродных материалов. На катодные и анодные материалы приходится примерно 40 и 20% массы всей ячейки соответственно. Поэтому основная доля исследований, посвященных улучшению удельного энергозапаса литий-ионных аккумуляторов, нацелена на поиск новых катодных и анодных материалов, способных обеспечить более высокие удельные емкости и большую разность потенциалов, что находит отражение в многочисленных обзорных работах (например, [1]). Учитывая вклад катодного материала в массу

ячейки, можно отметить, что удельная энергия всей литий-ионной ячейки в большей степени определяется удельными показателями катода. Тем не менее, характеристики существующих и разрабатываемых материалов приближаются к теоретическим пределам, а увеличения удельной энергии/мощности аккумуляторов в последние годы, главным образом, достигают путем оптимизации внутренней структуры, уменьшения вклада неактивных компонентов в массу, а также пытаясь контролировать микроструктуру электродных покрытий.

Микроструктура электродного покрытия определяется массовым соотношением между активным материалом, проводящей добавкой и связующим полимером. В промышленности в качестве проводящих добавок, как правило, используют сажи с частицами размером менее 100 нм. В качестве полимерных связующих используют либо растворимый в N-метилпирролидоне поли-

винилиденфторид, либо связки на водной основе (карбоксиметилцеллюлозу и бутадиен-стирольные каучуки). В результате внутри покрытия частую образуются сложные, извилистые поры, приводящие к снижению эффективности ионного транспорта в объеме жидкого электролита, заключенного в этих порах.

В качестве перспективных проводящих добавок пробуют и различные углеродные наноструктуры, такие как соединения графена и углеродные нанотрубки, которые позволяют существенно улучшить удельные показатели электродов в литий-ионных аккумуляторах [2–4]. Данный эффект обеспечивается за счет более высокой электронной проводимости углеродных наноструктур по сравнению с традиционной сажей. Кроме того, внедрение в электрод квазиодномерных (нанотрубок) и квазидвумерных (графена) структур позволяет обеспечить более плотный контакт частиц активного вещества с токосъемником. Это способствует снижению массовой доли проводящей добавки в структуре электрода и повышению его удельных показателей.

В настоящей работе методом малоуглового рассеяния нейтронов исследована пористая структура положительных электродов литий-ионных аккумуляторов на основе различных проводящих добавок (сажи, восстановленного оксида графена, углеродных нанотрубок). В качестве активного материала электродного покрытия использовали коммерческий фосфат лития-железа (LiFePO_4). При учете разрешающей способности метода основной акцент сделан на изучении наноразмерного уровня пор (до 100 нм), образующихся как межзеренное пространство при синтезе и нанесении (прокатке) материала на подложку. Чтобы разделить рассеяние на закрытых и открытых порах, электрод смачивали в дейтерированном электролите, проникновение которого в электрод позволяет компенсировать рассеяние на открытых порах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Сухие компоненты катодной пасты (коммерческий порошок LiFePO_4 (LFP), проводящую добавку и полимерный связующий компонент – коммерческий поливинилиденфторид Solef5130) добавляли в N-метилпирролидон. Далее раствор интенсивно перемешивали в течение 6 ч при температуре 60°C. Доля сухих веществ в растворе составляла 60–80 мг/мл. После этого суспензию с помощью ракеля наносили на алюминиевую фольгу толщиной 20 мкм и сушили при температуре 60°C. В качестве проводящих добавок использовали: коммерческую углеродную сажу Timcal Super C45, многослойный графен, полученный на основе высокорасщепленного фтор-

графита (ООО НПО “Графеновые материалы”, Россия) и углеродные нанотрубки (УНТ) (ООО “ОКСиАл”, Россия). Массовые доли компонентов в исследуемых образцах составляли: (LFP 90%, C45 5%, Solef5130 5%), (LFP 90%, графен 5%, Solef5130 5%), (LFP 94%, УНТ 1%, Solef5130 4%).

В качестве образца сравнения использовали покрытие без проводящей добавки (LFP 95%, Solef5130 5%). Толщина электродных слоев в виде пасты варьировалась от 200 до 800 мкм соответственно, после сушки толщина электродов была 60–200 мкм. Массовая загрузка электродного покрытия составляла примерно 5–9 мг/см².

Образцы смачивали в 1 М растворе перхлората лития (LiClO_4 , Sigma Aldrich) в дейтерированном диметилкарбонате d6-DMC (EQ Laboratories GmbH, Германия). Этот раствор был выбран как близкий по составу к электролиту, используемому в литий-ионных аккумуляторах.

Эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов проводили на времяпролетной малоугловой установке ЮМО импульсного реактора ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ (Дубна, Россия) [5]. Интенсивность рассеяния (дифференциальное сечение рассеяния, приведенное к единичному объему образца), усредненную по радиальному углу ϕ на детекторе большой площади (размер 50 см, разрешение 1 см), измеряли как функцию модуля вектора рассеяния $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$, где θ – угол рассеяния, λ – длина волны нейтронов в диапазоне 0.07–0.4 нм. Для получения кривых рассеяния в диапазоне $q = 0.08$ –4.0 нм⁻¹ использовали два детектора, расположенных за образцом на расстояниях 4.5 и 13 м соответственно. Для калибровки интенсивности на абсолютные единицы применяли ванадиевый стандарт. Для увеличения сигнала электродные образцы на подложке (размер 1 × 1 см) упаковывали в плотные стеки по пять электродов и помещали в плоские кварцевые кюветы. В случае смоченных электродов кюветы запаивали герметичным клеем и хранили до начала нейтронных экспериментов в атмосфере высокочистого аргона в герметично запаянных алюминиевых пакетах. Температуру образца (20°C) во время эксперимента поддерживали с помощью термостата с автоматическим контролем. Первичную обработку данных выполняли с помощью программы SAS [6]. Для получения кривых рассеяния непосредственно на электроде отдельно измеряли и вычитали при коррекции кривую рассеяния на тонкой алюминиевой подложке (стек из пяти подложек), помещенной в кварцевую кювету.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния нейтронов для сухого и смоченного ис-

ходного (без углеродных добавок) электродного материала (матрица LFP) приведены на рис. 1. Наблюдается преимущественно степенное падение интенсивности при увеличении модуля вектора рассеяния q . Гладкий вид кривых соответствует наличию полидисперсных неоднородностей в образцах. При больших значениях q кривые рассеяния выходят на постоянные значения, связанные с некогерентным фоном. Для смоченного образца фон повышается в сравнении с сухим образцом из-за дополнительного вклада жидкого электролита. Учитывая близость плотностей распределения длин рассеяния в электродном материале ($4.934 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$) и дейтерированном электролите ($5.486 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$), можно считать, что изменение рассеяния при добавлении электролита связано с заполнением открытых пор и соответствующей компенсацией рассеяния на них (квадратичное отношение контрастов 80). Таким образом, рассеяние на смоченном материале приблизительно соответствует рассеянию на закрытых порах, в то время как в сухом состоянии имеет место суммарное рассеяние на пустых открытых и закрытых порах. В обоих случаях рассеяние идет на сравнительно больших (размер свыше $2\pi/q_{\min} \sim 100 \text{ нм}$) полидисперсных порах. Размер пор не определяется из-за конечного разрешения по модулю вектора рассеяния — минимального значения q_{\min} , детектируемого в эксперименте. По этой причине невозможно однозначно определить объемные доли открытых и закрытых пор в образце. Характерное степенное падение интенсивности рассеяния $I \sim q^{-\alpha}$ (линейные зависимости в двойном логарифмическом масштабе на рис. 1) дает показатели степени, связанные с фрактальной поверхностью пор; фрактальная размерность поверхности D_s следует из соотношения $\alpha = 6 - D_s$. Смешанный сигнал в случае сухого образца ($D_s = 2.14$) ближе к закону Порода для гладких поверхностей $I \sim q^{-4}$, чем в случае смоченного образца ($D_s = 2.71$). Таким образом, поверхность закрытых пор менее регулярна, чем поверхность открытых пор. Наличие фрактального типа поверхности и, как следствие, отклонение от закона Порода делают невозможными оценки удельной площади поверхности пор по кривым рассеяния.

Небольшое “плечо” при переходе от степенной зависимости к фоновому рассеянию при больших значениях q на кривых рассеяния (рис. 1) указывает на неоднородное распределение пор по размерам: имеет место слабое смещение в сторону малых (радиус порядка 5 нм) пор (эффективный радиус $R_{\text{eff}} \sim \pi/q$).

На следующем этапе сравнивали рассеяние на исходном материале и материалах с разными углеродными добавками (рис. 2). На рис. 2а приведены экспериментальные кривые малоуглового

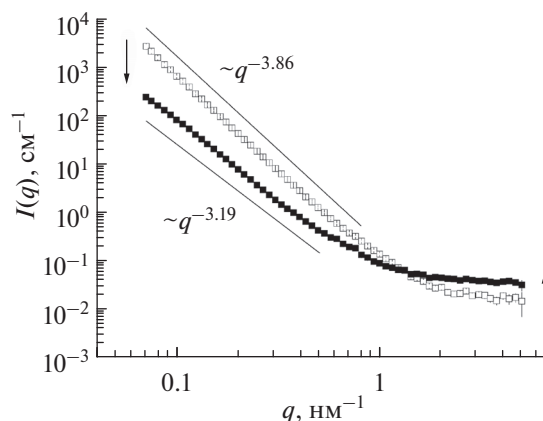


Рис. 1. Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния нейтронов для сухого (пустые символы) и смоченного (закрашенные символы) исходного материала (LFP 95%, Solef5130 5%). Стрелками отмечены основные изменения в рассеянии при смачивании материала дейтерированным электролитом. Сплошными линиями обозначены характерные степенные зависимости падения интенсивности с указанием степенного показателя.

рассеяния нейтронов для сухого и смоченного электродного материала (LFP) с различными углеродными добавками. На рис. 2б, в для сравнения представлены интенсивности рассеяния на характерных участках по оси q : $I(q_{\min})$ — интенсивность рассеяния для минимального значения q в эксперименте, C — фоновое значение интенсивности при больших значениях q (некогерентный фон).

В случае добавки сажи C45 в сухом образце наблюдается превышение сигнала над сигналом в исходном материале по всему диапазону q , связанное с дополнительным рассеянием на углеродных включениях. Разностная кривая (рис. 3), соответствующая рассеянию на включениях сажи, показывает степенное падение (полидисперсные неоднородности) с выходом на режим Гинье при малых значениях q . Кривая хорошо аппроксимируется универсальной зависимостью [7]:

$$I(q) = G \exp(-q^2 R^2 / 3) + B(1/q^*)^P + C, \quad (1)$$

где $q^* = q / [\text{erf}(qkR/6^{1/2})]^3$, $k = 1.1$ — эмпирическая константа, R — эффективный радиус инерции, G — интенсивность рассеяния под нулевым углом, C — остаточный некогерентный фон. Результаты подгонки приведены в подписи к рис. 3. Полученный радиус инерции R соответствует характерному радиусу включений R_{eff} . В сферическом приближении $R_{\text{eff}} \sim (5/3)^{1/2} R = 32.5 \text{ нм}$ (размер $2R_{\text{eff}} = 65 \text{ нм}$), что является эффективным средним, учитывающим распределение по радиусу частиц r ($R_{\text{eff}}^2 = \langle r^2 V^2 \rangle / \langle V^2 \rangle$). Отличие показателя степени P от четырех (закон Порода) в сторону боль-

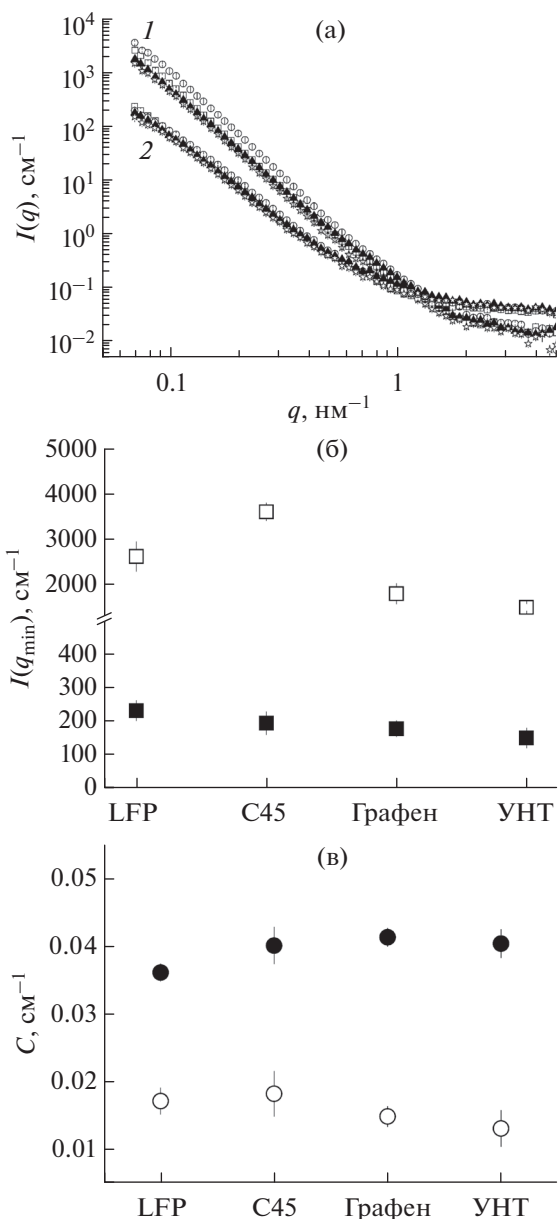


Рис. 2. Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния нейтронов для сухого (1) и смоченного (2) электродного материала (квадраты) с различными углеродными добавками (а): сажи (кружки); графена (треугольники); нанотрубок (звездочки). Параметры $I(q_{\min})$ (б) и некогерентного фона C (в) в зависимости от добавки: открытые символы – сухие электроды; заполненные символы – смоченные электроды.

ших значений указывает на диффузное строение поверхности частиц, аналогичное нанодiamond [8]. При добавлении в систему дейтерированного электролита, как и в случае исходного материала, существенно понижается интенсивность рассеяния при малых q в целом из-за уменьшения контраста между открытыми порами (заполняемыми электролитом) и электродным материалом. Од-

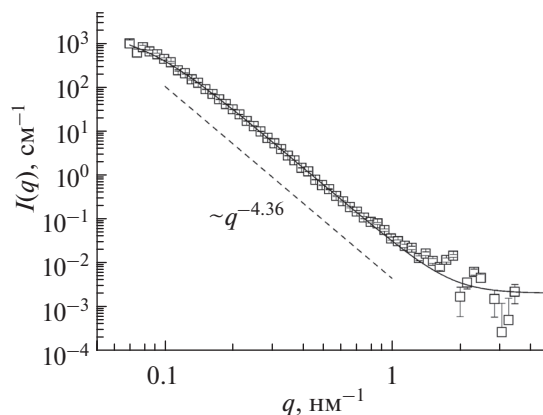


Рис. 3. Разность кривых рассеяния нейтронов в материале с добавкой сажи С45 (массовая доля 5%) и исходном материале. Сплошной линией обозначена лучшая подгонка универсальной степенной функцией вида (1) с остаточным фоном. Результаты подгонки: $G = 2700 \pm 400 \text{ cm}^{-1}$, $R = 24.5 \pm 1.4 \text{ nm}$, $P = 4.36 \pm \pm 0.02$. Пунктирная линия показывает степенную зависимость в (1), указан показатель степени.

нако интенсивность рассеяния на образцах с добавками ведет себя более сложным образом, чем кривая, полученная для смоченного исходного материала. При малых q наблюдается более существенное понижение интенсивности, и кривая рассеяния лежит ниже кривой, соответствующей исходному материалу. Это свидетельствует о том, что заполнение пор электролитом идет по-разному, и в данном случае вычитать рассеяние на исходном материале как фон от матрицы не представляется возможным. При добавлении С45 в случае смоченного образца возрастает некогерентный фон при больших значениях q , что свидетельствует об увеличении доли растворителя. Другими словами, в образце усиливается процесс заполнения пор электролитом. Можно утверждать, что добавка сажи С45 приводит к лучшему проникновению электролита в материал: уровень заполнения пор выше в диапазоне размеров порядка 100 нм и более.

Добавка графена приводит к схожим, в сравнении с добавкой С45, эффектам на кривых рассеяния. В то же время можно отметить важную отличительную особенность. Если добавка С45 не влияет на структуру исходного катодного покрытия на наноуровне (она лишь делает поры более доступными для жидкого электролита на субмикронном уровне), то добавка графена сама частично заполняет субмикронные поры, т.е. более эффективно перемешивается с компонентами катодного покрытия. Это проявляется в том, что уже при малых значениях q рассеяние на сухом образце с добавкой ниже, чем рассеяние на исходном материале, т.е. происходит частичная компенсация рассеяния на больших порах из-за заполнения их графеном, также близким по плот-

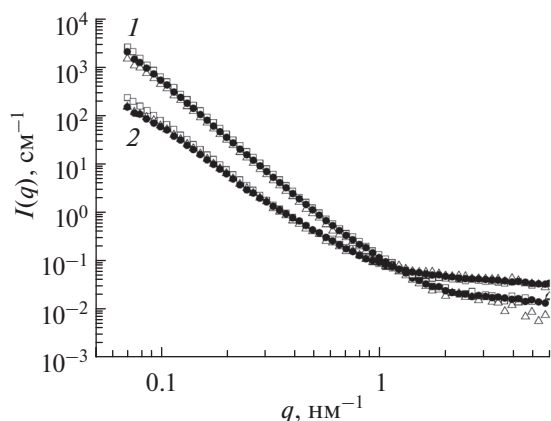


Рис. 4. Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния нейтронов для сухого (1) и смоченного (2) электрода LFP толщиной 60 мкм (квадраты) и LFP с добавкой 1% УНТ толщиной: 55 (треугольники); 190 мкм (кружки).

ности длины рассеяния (менее $7.0 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$) к исходному электродному материалу. При добавлении дейтерированного электролита рассеяние в рассматриваемом диапазоне равномерно падает в случае образцов двух типов (без добавки и с добавкой) из-за заполнения субмикронных пор. Соотношение сигналов не меняется, как в случае образцов с добавкой С45. Значит, дополнительное смачивание матрицы не происходит. При больших значениях q эффект малых закрытых пор повторяется, как и в случае добавки С45.

Наконец, при добавлении УНТ оба эффекта добавки, наблюдаемые в случае сажи и графена по отдельности, проявляются одновременно, причем они значительно сильнее, так как уже наблюдаются при существенно меньших концентрациях добавки. Действительно, кривая рассеяния сухого материала с добавкой ниже при малых q , чем кривая исходного материала, т.е. происходит встраивание УНТ в поры. При хорошем смачивании можно видеть дополнительное уменьшение рассеяния при малых q . Это также подтверждается при сравнении некогерентного фона при заполнении пор электролитом: он максимальный в случае добавки УНТ.

Так же, как и в исходном материале, на кривых образцов с добавками наблюдается небольшое «плечо» при больших q (при переходе к фоновому рассеянию), которое естественным образом повторяет рассеяние на исходном материале (вычитание в данном случае не проводилось). Такая особенность несколько лучше проявляется на кривых рассеяния смоченных образцов при максимальном заполнении и компенсации открытых пор электролитом.

Для всех материалов проверяли чувствительность рассеяния к толщине электродов. Из трех рассмотренных видов электродов с добавками из-

менение интенсивности рассеяния (нормированной на толщину) в зависимости от толщины электрода обнаруживают только образцы с добавкой УНТ (рис. 4). Это касается только сухих образцов. При увеличении толщины электрода эффекты, описанные выше, уменьшаются, т.е. встраивание УНТ в матрицу происходит менее эффективно. Проникновение электролита в открытые поры остается примерно таким же, так как кривые рассеяния на смоченных электродах с разными толщинами практически повторяют друг друга. Обнаруженная зависимость указывает на технологические особенности при растворении добавки УНТ в матрице LFP и требует дальнейшего изучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод малоуглового рассеяния нейтронов с применением вариации контраста (использование дейтерированного жидкого электролита) позволяет качественно оценить эффективность встраивания углеродных добавок разного типа в матрицу LFP электрода вместе с влиянием добавки на смачиваемость материала на наноразмерном уровне (менее 100 нм). Из рассмотренных добавок (сажа, графен, углеродные нанотрубки) наибольшие эффекты показывают нанотрубки: они встраиваются в матрицу LFP электрода наилучшим образом и увеличивают проникновение электролита в электрод. В отличие от других видов добавок наблюдается зависимость их свойств от толщины электрода: увеличение толщины наносимого на подложку слоя электрода приводит к менее эффективному встраиванию добавки в межзеренное пространство электродной матрицы. Смачиваемость электрода при этом не меняется.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансировании Российским научным фондом (проект № 17-12-01540).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nitta N., Wu F., Lee J.T., Yushin G. // *Mater. Today*. 2015. V. 18. P. 252.
2. Liu X.-M., Huang Z.D., Oh S. et al. // *Composites Sci. Tech.* 2012. V. 72. P. 121.
3. Claye A., Fischer J., Huffman C. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 147. P. 2845.
4. Liu Y., Li X., Guo H. et al. // *J. Power Sources*. 2008. V. 184. P. 522.
5. Kuklin A.I., Ivankov A.I., Soloviev D.V. et al. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2018. V. 994. P. 1.
6. Soloviev A.G., Solovjeva T.M., Ivankov O.I. et al. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2017. V. 848. P. 012020.
7. Beaucage G. // *J. Appl. Crystallogr.* 1996. V. 29. P. 134.
8. Tomchuk O.V., Volkov D.S., Bulavin L.A. et al. // *J. Phys. Chem. C* 2015. V. 119. P. 794.

About the Influence of Carbon Additives on the Porosity of Positive Electrodes Based on LiFePO_4 for Lithium-Ion Batteries

M. V. Avdeev, M. S. Yerdauletov, O. I. Ivankov, S. A. Bocharova, F. S. Napolsky, V. A. Krivchenko

The effect of conducting carbon additives (soot, graphene, and carbon nanotubes) on the porous structure of positive electrodes based on lithium ferrophosphate LiFePO_4 has been studied by small-angle neutron scattering. To separate the scattering in closed and open pores, wetting of the electrode in a deuterated electrolyte is used, which makes it possible to cancel the scattering in open pores. The additives are found to change the electrode porosity in different ways and to affect the wettability of the material, both due to the different efficiency of the embedding into the pores of the initial material and due to the change in the matrix of lithium ferrophosphate.

Keywords: small-angle neutron scattering, electrode materials, porosity, lithium-ion energy storage devices.