

Vodenje reaktorja za sintezo elektrodnih materialov za li-ionske baterije

Janez Križan¹, Gregor Križan²

¹AMI d.o.o., Ptuj, Slovenia

²Maistrova ulica 19A, 2250 Ptuj, Slovenija

janez.krizan@gmail.com, grega.krizan@gmail.com

Reactor control for synthesis of electrode materials for li-ion batteries

Recently we developed an entirely new synthesis procedure for producing nano materials in a reducing atmosphere with the use of pulse combustion. The procedure already shows promising results in terms of synthesizing lithium ion battery cathode materials. Because the conditions of the synthesis have a large impact on the crystal structure, size, carbon coating and electrochemistry of the material, we were forced to develop a unique way of controlling them. This posed a great challenge because the controlled synthesis parameters included temperature, power input, precursor dosage, air to gas ratio, operating frequency and pressure amplitudes inside the pulse combustor, some of these parameters even being directly linked.

Kratek pregled prispevka

Pred kratkim smo razvili popolnoma nov postopek za sintezo nano materialov v redukcijski atmosferi z uporabo termoakustičnega zgorevanja. Postopek je že pokazal obetajoče rezultate sinteze katodnih materialov za litijeve ionske baterije. Kvaliteta takšnih materialov pa je zelo odvisna od pogojev sinteze, saj ti lahko vplivajo na kristalno strukturo, velikost delcev, ogljikovo prevleko in elektrokemijsko aktivnost, kar je pomenilo razvoj edinstvenega načina za vodenje procesa. To se je izkazalo za velik izziv, saj procesni parametri zajemajo temperaturo, vnos moči, hitrost doziranja prekursorja, razmerje med zrakom in gorivom, frekvenco zgorevanja in amplitudo tlakov znotraj zgorevalne komore, s tem da so nekateri parametri tudi neposredno odvisni eden od drugega.

1 Uvod

Zadnja leta je v močnem porastu sinteza katodnih materialov za litijeve ionske baterije za uporabo v akumulatorjih električnih in hibridnih električnih vozil. Kot najbolj perspektiven se je izkazal LiFePO_4 , predvsem zaradi nizke cene surovin (glede na razširjen LiCoO_2), inertnosti do okolja in nizke nevarnosti vžiga. Fizikalne lastnosti čistega LiFePO_4 pa zahtevajo karakteristično sintezo, ki mora zagotoviti majhno velikost delcev in oplaščenje z ogljikom.

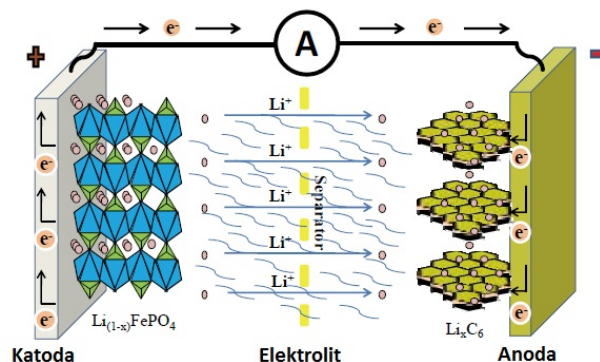
V laboratorijskem merilu obstaja vsaj 9 načinov sinteze LiFePO_4 , ki dajejo različne rezultate. V grobem jih lahko razdelimo na sinteze v trdnem, ki zahtevajo zelo dolgo mletje in žarjenje materiala na visoki temperaturi, in na sinteze iz raztopin, ki jih predstavljajo hidrotermalna sinteza, sol-gel sinteza, precipitacija, sušenje emulzij in razpršilna piroliza, manj uporabna pa je zgorevalna sinteza. [1]

V industriji se največ uporabljajo postopki v trdnem, manj pa hidrotermalna sinteza. Vsi vsaj v enem koraku sinteze potrebujejo večurno mletje, kar precej podaljša proces. Nam pa je na pilotni napravi uspelo v celoti izločiti mletje iz postopka sinteze in s tem močno skrajšati čas sinteze. S pravilnim vodenjem pa je moč izločiti celo postopek žarjenja in s tem omogočiti enostopenjsko sintezo.

2 Li-ionske baterije

Osnova za delovanje litijevih ionskih baterij so insercijski materiali – to so snovi, ki se jim ob vstavljanju litijevega iona v kristalno strukturo bistveno ne spremeni volumen in oblika kristalne rešetke. Največ uporabljen tak material za katode je LiCoO_2 , za anode pa grafit.

Shematsko je polnjenje baterije prikazano na sliki 1. Zunanji vir napetosti poganja elektrone iz katode (LiFePO_4) na anodo, Li^+ pa prehaja skozi elektrolit. Pri tem pride do oksidacije Fe^{2+} in ob popolnoma polni bateriji imamo na katodi samo FePO_4 .



Slika 1: Polnjenje Li-ion baterije s katodo iz LiFePO_4 in anodo iz grafita [1]

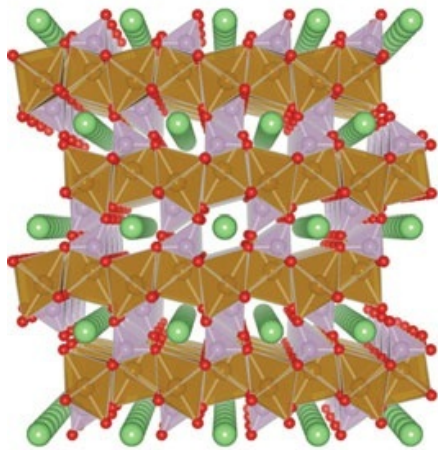
Litijev ion se vgrajuje med grafenske plasti v grafitu, in sicer en litijev ion na šest ogljikovih atomov. Praznjenje poteka v obratni smeri; elektroni tečejo preko porabnika, Li^+ pa prehaja iz anode skozi elektrolit na katodo, kjer se vgradi nazaj v LiFePO_4 , Fe^{3+} se pri tem reducira do Fe^{2+} .

2.1 Lastnosti LiFePO_4

Čist LiFePO_4 je neprimeren za uporabo v baterijah zaradi zelo slabe prevodnosti, ki je velikostnega reda $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ [2]. Zato se k sinteznim spojinam dodaja sledi drugih elementov, med njimi Mg, Cr, Ni, Mn ipd. Ti elementi povečajo število defektov v kristalu in tako povečajo prevodnost. Najbolj razširjena metoda pa je oplaščenje z ogljikom, ki lahko poveča prevodnost tudi za 7 redov velikosti [2].

Druga težava je difuzivnost litija v kristalni strukturi. Ta je sestavljena iz enodimenzionalnih kanalov v katerih so litijevi ioni, in vsaka nepravilnost v kanalu povzroči zelo zmanjšano difuzijo. Difuzija litija med kanali je zanemarljivo majhna [2]. V literaturi so podane precej različne vrednosti za difuzivnost litija, večina jih je v velikostnem razredu $10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [3]. Slabo difuzivnost se lahko zaobide s kratkimi potmi difuzije, to pa pomeni zmanjšanje velikosti delcev.

Teoretična kapaciteta LiFePO_4 je precej visoka in se vrti okrog 170 Ah kg^{-1} , napetost proti litiju (in grafitu) pa je nekoliko nižja od LiCoO_2 in znaša 3,5 V.



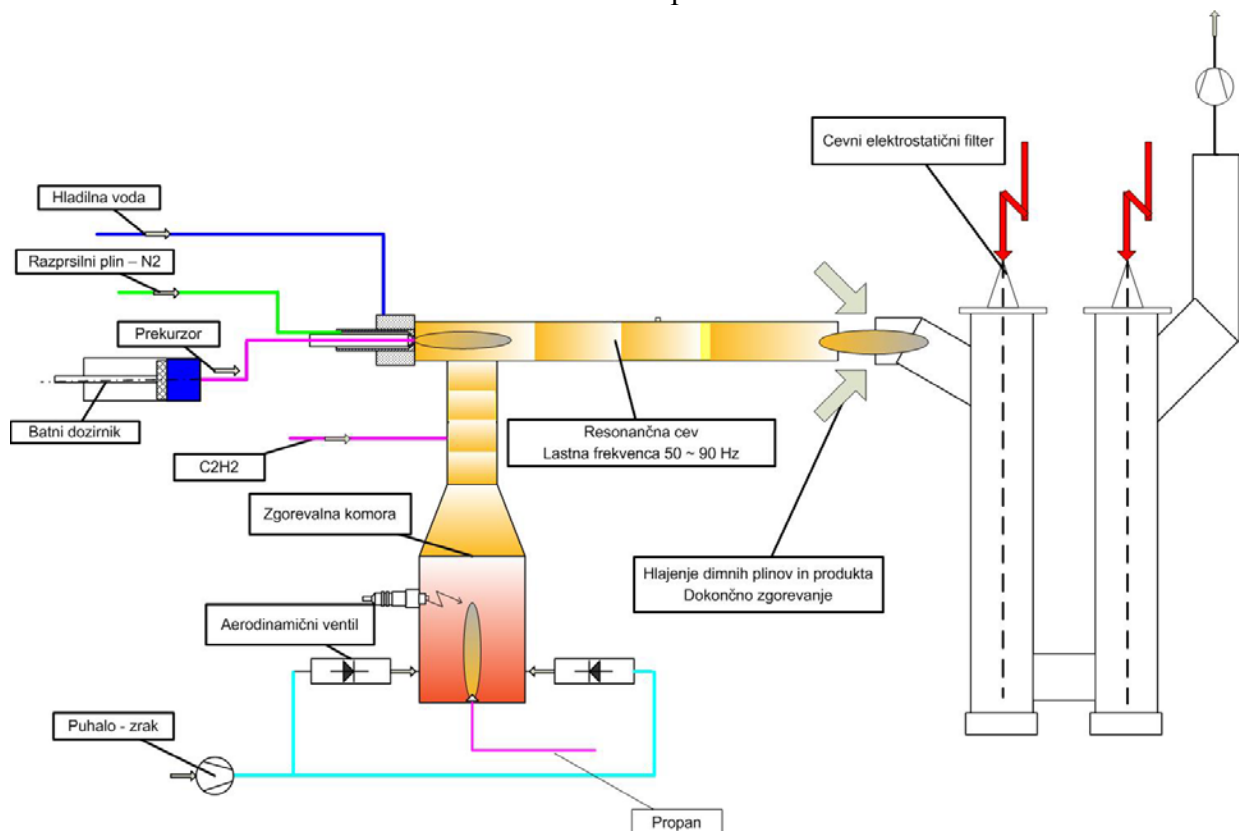
Slika 2: Struktura LiFePO_4 . Zeleni so Li^+ , rdeči O^{2-} , rjavi Fe^{2+} in vijolični P^{5+} . Rjavo so obarvani FeO_6 oktaedri, vijolično pa PO_4 tetraedri [2]

3 Pilotni reaktor

Pilotni reaktor je zgrajen po načelu termoakustičnega gorilnika. Termoakustični gorilnik ima svoje mesto že v nekaterih sintezah submikronskih praškastih materialov. Do sedaj je bil uporabljen predvsem pri sintezi oksidnih materialov [4], [5], zato je poseben izziv sinteza

materiala, ki mora nastati v redukcijskem okolju. Pri sintezi LiFePO_4 mora železo zavzeti oksidacijsko stanje Fe^{2+} , pri čemer je železo v prekurzorju v stanju Fe^{3+} , zato ga je potrebno reducirati. Redukcija je mogoča pri temperaturah blizu $800\text{ }^\circ\text{C}$ ob prisotnosti ogljikovega monoksida. To pomeni, da moramo imeti nepopolno zgorevanje, ki generira monoksid in dovolj visoke temperature za sintezo. Delci LFP, ki nastanejo pri sintezi, morajo biti tudi oblečeni v prevleko v obliki ogljika. Za nastanek prevleke sta dva vira ogljika na razpolago. Prvi vir je dodatek prekurzorju v obliki ogljikovodikov, ki ne morejo popolnoma zgoreti (sladkor) in tvorijo zoglenelo snov ter povečujejo poroznost delcev. Drugi vir so saje, ki nastanejo ob nepopolnem zgorevanju acetilena (C_2H_2). Zato je sestavni del pilotnega reaktorja tudi sistem dovoda acetilena. Ogljikova prevleka omogoča dovod električnega toka do vsakega delca. Zato mora biti ogljik v obliki grafita, ki ima višjo prevodnost kot amorfni ogljik.

Na sliki 3 je prikazana shema pilotne naprave.



Slika 3. Shema termoakustičnega resonančnega reaktorja

Sestavljena je iz gorilnika na osnovi Helmholtzovega resonatorja. Reakcijski prostor je v horizontalni cevi, ki ima svojo lastno frekvenco, na katero je uglašen gorilnik. Delci LFP se nabirajo v elektrostatičnem filtru, ki ima sicer zelo slab izkoristek, omogoča pa zelo enostavno čiščenje filtra in pranje s čimer lahko dobimo nekontaminirane vzorce dovolj velike količine za vse analize že iz pol litra prekursorja. To nam je omogočalo sintezo velikega števila variant procesnih parametrov in prekursorjev. Namesto elektrostatičnega filtra je pripravljen vrečasti filter za poskusno proizvodnjo kilogramskih količin. Reaktorski sistem je skalabilen in ga je mogoče povečati za industrijske količine.

4 Merjene količine

Zaradi zagotavljanja redukcijskega okolja je pomembna stehiometrija vseh zgorevalnih komponent in njihovo vodenje in regulacija. Zato smo uporabili za vse plinske komponente masne meritve in regulatorje pretokov. Pretoki plinov so merjeni z merilniki IN-FLOW, ki imajo vgrajen tudi regulacijski ventil. Merilnik in regulator sta kot celota, preko procesnega sistema pa nastavljamo želeni pretok. Za zgorevalni zrak je uporabljen masni termični merilnik SOFTFLOW, regulacija pa je preko frekvenčne regulacije vrtljajev puhal. Preko procesnega sistema se vrši tudi teoretični izračun potrebne količine zraka glede na propan in acetilen, tako da imamo vedno presežek goriva in s tem omogočeno redukcijsko atmosfero. Ostale meritve predstavljajo meritve temperatur v področju do 1200°C s termočleni in v področju do 400°C s Pt100 termometri. Delovanje termoakustičnega gorilnika je kontrolirano z merjenjem frekvence in amplitude tlaka v eksplozijski komori. S temi meritvami lahko kontroliramo ali obratuje sistem na področju lastne frekvence. Korekcija frekvence gorilnika je izvedena z nastavljenim volumnom Helmholtzovega resonatorja, tako da je omogočeno prilagajanje resonance na spremenljive sintezne pogoje.

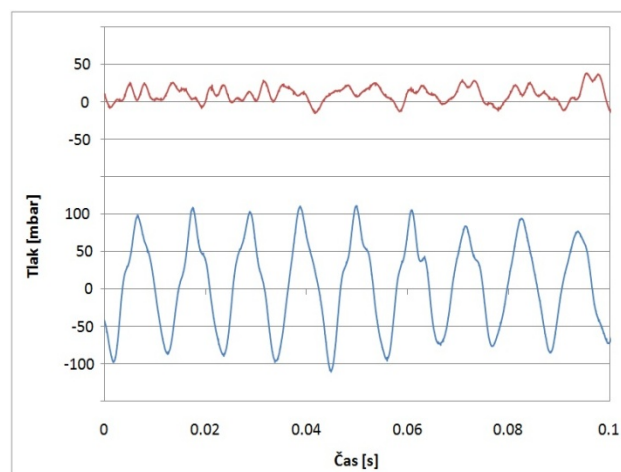
V resonančnem načinu obratovanja je amplituda tlaka najvišja. Taki obratovalni

pogoji imajo velik vpliv na doseganje kristaliničnosti delcev. Glede na izkušnje referenčnih avtorjev [6], [7], je mogoče dosegati višjo stopnjo kristaliničnosti pri nižjih temperaturah kot z običajnimi postopki.

5 Eksperimentalno delo

Tipično obratovanje reaktorja je potekalo pri temperaturah med 800 in 900°C na razdalji 30 cm za razpršilno šobo. Temperatura je po dolžini cevi padala, tako da je pred izstopom (110 cm za razpršilno šobo) dosegla vrednost pod 750°C.

Pomembna razlika je bilo obratovanje reaktorja. Ta lahko obratuje v plamenskem in resonančnem načinu, razlika pa je v frekvenci in amplitudi tlaka znotraj komore gorilnika. Pri plamenskem delovanju namreč ni mogoče izmeriti frekvence delovanja, tlak pa se spreminja v območju 50 mbar. Pri resonančnem načinu je popolnoma drugače, odziv tlaka ima sinusno obliko, amplituda pa presega 150 mbar. Razlika je lepo vidna tudi na sliki 4. Fourierjeva analiza tlačnega signala poda kot rezultat frekvenco nihanja tlaka 90 Hz.



Slika 4. Spremembe tlaka v komori pri plamenskem (zgoraj) in resonančnem (spodaj) načinu delovanja

Za lažjo predstavbo razlik v delovanju bomo primerjali rezultate XRD analiz dveh različno pripravljenih vzorcev. Pri obeh je bila izhodiščna raztopina pripravljena iz enakih kemikalij, razlika je bila le v obratovanju reaktorja. Tako je bil vzorec s plamenskim

načinom delovanja sintetiziran pri temperaturi 850°C s padcem na 700°C pred izstopom, vzorec z resonančnim načinom pa na 830°C s padcem na 690°C pred izstopom. Amplituda je znašala okrog 200 mbar, frekvenca pa na 90 Hz.

Žgane materiale smo preskusili elektrokemijsko na napravi VMP-300 po metodi GCPL (galvanostatsko ciklanje z omejitvijo potenciala). Pripravili smo 2 cm² velike katode s sestavo 80% vzorca, 10% saj in 10% veziva PVdF na aluminijasti foliji. Pripravili smo polcelice z anodo iz litijeve folije, separatorjem iz steklenih vlaken in elektrolita 1M LiPF₆ v EC:DEC (razmerje 1:1).

6 Rezultati in diskusija

6.1 Rezultati analiz XRD

Rezultati so predstavljeni na sliki 5. Opazimo amorfen material in nekarakteristične vrhove za vzorec 1, sintetiziran po plamenskem načinu. Po žarenju na 500°C pa je opaziti čisto fazo LiFePO₄. Sinteza po resonančnem načinu pa pokaže zelo drugačen rezultat, namreč delno kristaliničen produkt takoj po sintezi, čisto fazo LiFePO₄ pa po žarenju na 500°C ali 800°C. Fazno spremembo pri sami sintezi ne moremo pripisati vplivu temperature, ampak le vplivu načina delovanja, saj so bile temperature v reaktorju primerljive, ravno tako sestava

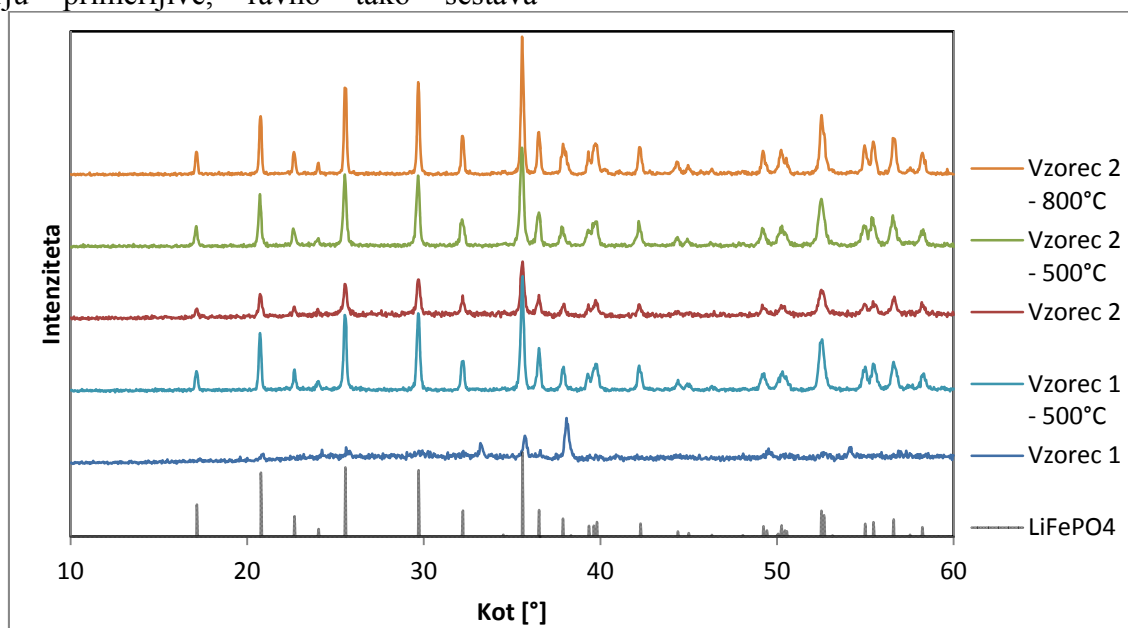
raztopine. Predpostavljamo dva različna mehanizma, po katerih bi lahko prišlo do hitrejše fazne spremembe.

Prvi mehanizem je povezan z opaznim znižanjem aktivacijske energije pri faznih spremembah v nanodelcih, opisan na primeru rutilizacije v [7].

Model predpostavlja fazno spremembo na stičišču dveh delcev, podobno kot modeli reakcij v plinski fazi (uspešni trki dveh molekul). To preprosto pomeni da več kot imamo delcev v nekem volumnu, večja je možnost za uspešni trk in zato se zdi kot da je aktivacijska energija manjša. Število delcev pa lahko povečamo z zmanjševanjem velikosti delcev.

Drugi mehanizem je posredno povezan s prvim. Če je uspešna fazna sprememba odvisna od stikov delcev, potem je verjetnost trka odvisna tudi od hitrosti gibanja delcev.

Podobno kot pri reakcijah v plinu temperatura povečuje hitrost gibanja molekul in s tem poveča verjetnost za trke, tako v resonančnem reaktorju močna turbulenca zaradi eksplozijske narave zgorevanja pripomore k večjim hitrostim gibanja delcev.

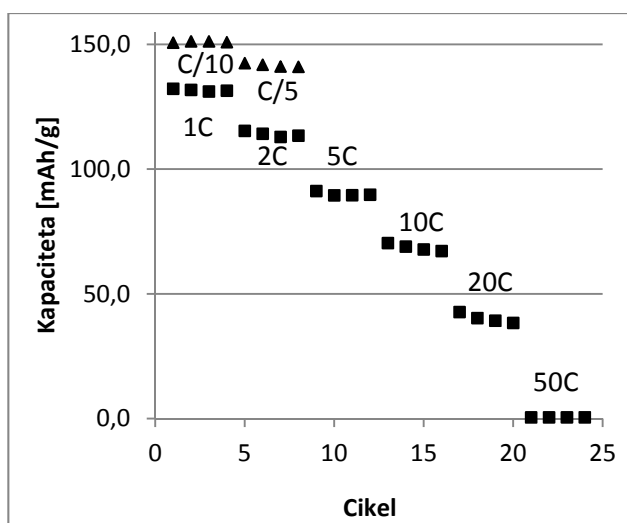


Slika 5: XRD spektri sintetiziranih in žarjenih materialov

6.2 Rezultati analiz GCPL

Analize elektrokemijske aktivnosti so bile napravljene na vzorcih, žarjenih na 500°C ali 800°C. Tako je na sliki 6 prikazana kapaciteta materiala, sintetiziranega po plamenskem postopku in žarjenega pod argonom na 800°C. Pri nizkih hitrostih praznjenja je kapaciteta blizu 90% teoretične (170 mAh/g), kar je pa najbolj zaželeno pa je dobra kapaciteta tudi pri hitrem praznjenju (5C – izpraznjena v 12 minutah), kar je posebej pomembno v aplikacijah z veliko močjo (električna vozila in hibridna električna vozila).

Posebej velja omeniti, da rezultati analize GCPL niso odvisni le od kvalitete LiFePO₄, ampak tudi od ogljikovega plašča, ki mora čim bolj pokrivati vse delce in biti v obliki grafita. Drugi vplivi na rezultat so lahko tudi debelina katodnega nanosa, količina elektrolita, razmerje v sestavi katodne paste itd.



Slika 6. Kapaciteta katodnega materiala, sinteza s plamenskim načinom. S trikotniki je označena 1. katoda, s kvadrati pa 2

7 Zaključki

Pokazali smo, da je možno samo s pravilnim načinom obratovanja doseči želeno kristalno fazo. Na videz pospešeno transformacijo amorfnega v fazno čist material smo pripisali dvema mehanizmoma, povečanju števila delcev zaradi zmanjšanja velikosti in večjemu številu

trkov med delci zaradi močnega turbulentnega toka povezanega z eksplozijskim zgorevanjem.

LiFePO₄ sintetiziran na taki napravi je tudi primeren kot katodni material. Še vedno so sicer potrebne nadaljnje raziskave o vzrokih za zmanjšano kapaciteto na resonančni način pripravljenega vzorca. Pokazalo pa se je tudi, da znamo sintetizirati komercialno zanimiv LiFePO₄. Na tej napravi smo uspešno opravili tudi sintezo LiMnPO₄, LiMnBO₃, Li₄Ti₅O₁₂ ter tudi drugih keramičnih materialov za rabo izven Li-ionskih baterij.

Cilj nadaljnjega dela je povezati prednosti enega in drugega načina obratovanja. S tem bi teoretično lahko dosegli fazno čist LiFePO₄ samo s sintezo v termoakustičnem reaktorju, in tak material bi bil primeren za vgradnjo v komercialne Li-ionske baterije. S tem bi neprimerno skrajšali in poenostavili do danes poznane industrijske postopke priprave LiFePO₄.

8 Literatura

- [1] O. Toprakci, H. A. K. Toprakci, L. Ji, and X. Zhang, "Fabrication and Electrochemical Characteristics of LiFePO₄ Powders for Lithium-Ion Batteries," *KONA Powder and Particle Journal*, vol. 28, pp. 50–73, 2010.
- [2] H. Duncan, K. Zaghbi, A. Abouimrane, A. Mauger, Y. Abu-Lebdeh, J. B. Goodenough, and C. M. Julien, *Nanotechnology for Lithium-Ion Batteries*. Boston, MA: Springer US, 2013, pp. 163–220.
- [3] C.-K. Park, S.-B. Park, S.-H. Oh, H. Jang, and W.-I. Cho, "Li Ion Diffusivity and Improved Electrochemical Performances of the Carbon Coated LiFePO₄," *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 32, no. 3, pp. 836–840, Mar. 2011.
- [4] H. J. Wölk, "US20100015446A1 Process for preparing Nanocrystalline Mixed Metall Oxides," 2010.
- [5] A. S. Leidolph Lars, "EP1927394A1 Verfahren und thermischer Reaktor zur Herstellung von Partikeln," 2007.
- [6] H. J. Wölk, "US20090162658A1 Process for the Preparation of Nanocrystalline Hydroxalcite Compounds," 2009.
- [7] J. I. F. B. Anfield, "New kinetic model for the nanocrystalline anatase-to-rutile transformation revealing rate dependence on number of particles," vol. 84, pp. 528–535, 1999.