

УДК 544.6.018.2+544.032

**ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАНИРОВАНИЯ  
МНОГОФАКТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА**

**И. М. Гамаюнова<sup>✉</sup>, А. В. Ушаков**

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»  
410012, Россия, Саратов, ул. Астраханская, 83*

<sup>✉</sup> E-mail: gamay-irina@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.04.2018 г.

Исследовалась возможность использования метода планирования многофакторного эксперимента для оптимизации условий твердофазного синтеза катодного материала  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ . Параметрами оптимизации являлись содержание углерода в образцах, температура и длительность синтеза, функцией отклика – величина начальной разрядной ёмкости электрода. Был получен полином, ограниченный линейными членами. Дальнейшие эксперименты показали, что максимальную ёмкость демонстрировали электроды, синтезированные при значениях параметров, изменённых относительно первоначальных в направлении, согласующемся со знаками коэффициентов уравнения регрессии. Метод планирования многофакторного эксперимента позволил существенно облегчить выбор условий синтеза электродного материала, дав направление изменения значимых параметров для достижения оптимума (максимального значения функции отклика – удельной ёмкости).

*Ключевые слова:* литий-ионный аккумулятор, электродный материал, фосфат железа(II)-лития, планирование многофакторного эксперимента, параметры оптимизации, линейные члены полинома, функция отклика.

**OPTIMIZING OF CONDITIONS FOR THE SOLID-STATE SYNTHESIS OF LITHIUM-ION BATTERY  
ELECTRODE MATERIALS USING THE MULTIFACTORIAL EXPERIMENT PLANNING**

**Irina M. Gamayunova<sup>✉</sup>**, ORCID: 0000-0002-6958-6711, gamay-irina@yandex.ru

**Arseni V. Ushakov**, ORCID: 0000-0003-0495-7750, arsenivushakov@ya.ru

*Saratov State University*

*83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia*

Received 22 April 2018

In this paper we investigated the possibility of using of the planning of the multifactor experiment technique to optimize conditions of the solid phase synthesis of the cathode material  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ . Parameters of optimization were the carbon content in the samples, the temperature and duration of synthesis; response function – the value of the initial discharge capacity of the electrode. A polynom bounded by linear members was obtained. Further experiments showed that the maximum capacity was demonstrated by electrodes which synthesized at parameter values changed relative to the original in the direction consistent with signs of the regression equation coefficients. The technique of the planning of the multifactorial experiment had made it possible to significantly facilitate the choice of electrode material synthesis conditions by giving the direction of the change significant parameters to achieve the optimum (maximum value of the response function – the specific capacitance).

*Key words:* lithium-ion battery, electrode material, iron(II)-lithium phosphate, planning of multifactorial experiment, parameters of optimization, linear polynomial members, response function.

**DOI:** 10.18500/1608-4039-2018-18-2-98-108

## ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) давно и широко используются для питания портативной электроники. Сфера их применения в последнее время непрерывно расширяется: в настоящее время крупногабаритные ЛИА используются в электро-транспорте и системах резервного энерго-обеспечения. С целью повышения характеристик ЛИА непрерывно ведётся поиск новых и совершенствование существующих электродных материалов, создание более совершенных электролитных систем, включающих стабильные растворители и различные функциональные добавки, а также исследования по оптимизации всех возможных составляющих аккумуляторов, включая связующее, сепараторы и даже токовые коллекторы [1]. Доказано, что именно катодный материал часто ограничивает работу литий-ионных батарей. Обзор последних исследований в области 4-вольтовых катодных материалов ЛИА представлен в [2]. Большое количество работ посвящено катодному материалу на основе фосфата железа лития, например [3–11]. В последние два десятилетия  $\text{LiFePO}_4$ , несомненно, стал конкурентным кандидатом на катодный материал ЛИА нового поколения благодаря широкой распространённости и низкой стоимости исходных веществ и соответственно самого материала, низкой токсичности и отличной термической стабильности.

Однако плохая электронная проводимость, а также низкая скорость диффузии ионов лития являются двумя основными недостатками для коммерческого применения  $\text{LiFePO}_4$ , особенно в областях, требующих высоких разрядно-зарядных скоростей. Эти проблемы пытаются решить катионным легированием, покрытием частиц LFP проводящим материалом или добавлением в активную массу соответствующих проводящих добавок, а также путём оптимизации методов и условий синтеза, позволяющих получать материалы с требуемыми свойствами.

В обзоре [9] представлены все современные технологии изготовления LFP в виде порошков и тонких плёнок. Авторы рассматривают различные варианты твердофазных методов (механохимическая активация, карботермическое восстановление, микроволновое воздействие) и методов, основанных на реакциях в растворах (гидротермальный синтез, золь-гель метод, метод соосаждения, спрей-пиролиз, микроэмульсионная сушка). В работе подробно анализируется влияние на физические и электрохимические характеристики синтезируемого материала большого количества параметров: выбранных прекурсоров Li, Fe, P и углерода; природы дисперсионной среды; режимов механохимической активации и отжига (температура, стадийность, длительность, атмосфера).

Часть работ посвящена синтезу и исследованию композитных материалов фосфата железа лития с углеродом ( $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ) [4, 5, 7, 8, 10, 11].

В обзоре Gong с соавторами [8] подробно обсуждаются возможности использования современных углеродных материалов (углеродные нанотрубки, углеродные волокна, графен и оксид графена) для создания  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  композита, рассматривается влияние методик синтеза на структуру и электрохимические характеристики композита  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ .

В работе [4] для снижения поляризационного эффекта и, следовательно, улучшения циклируемости LFP предлагают создавать углеродные покрытия на подложках, причём обсуждается влияние природы источника углерода (использовались графен, углеродные нанотрубки, активированный углерод).

Авторы [5] синтезируют композит  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  путём твердофазной реакции с предварительной механохимической активацией, используя типичные прекурсоры ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) и поливинилхлорид в качестве источника углерода (2.5 мас.% по закладке). В работе оценивалось влияние температуры отжига

(500, 550, 600, 650 и 700°C), длительность не менялась (8 ч), оптимальной оказалась температура 650°C. Содержание углерода в  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  менялось от 1.76 до 1.09 мас.% с увеличением температуры синтеза.

В работе [7] тем же способом синтезировали  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ , но использовали другие прекурсоры ( $\text{LiF}$  вместо  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и углеродный гель вместо поливинилхлорида), но оптимальным считалось содержание углерода в целевом продукте 10 мас.%, и при той же оптимальной температуре отжига 650°C его длительность составляла 10 часов.

Zang с соавторами [10] также синтезировали композит  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  методом высокотемпературного твёрдого спекания в сочетании с методом механической активации в шаровой мельнице с использованием ацетона в качестве дисперсионной среды, но в качестве источника углерода использовал лимонную кислоту. Исследовалось влияние многих факторов на свойства полученных катодных материалов: температура и время спекания, количество лимонной кислоты, длительность активации в шаровой мельнице, природа инертного газа и скорость его пропускания через печь при отжиге. Оптимальными оказались следующие условия: длительность механической активации 10 ч, отжиг в течение 18 ч при 600°C, 10 мас.% лимонной кислоты, скоростью потока  $\text{Ar}$  0.6 л/мин. Композитные материалы  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ , синтезированные в оптимальных условиях обработки, имеют первую ёмкость 146.2 мАч/г.

Очень интересны результаты, представленные в [11]. Здесь количество углерода в композите  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  было постоянным (2 мас.%), а варьировалось количество проводящей добавки Super-P (SP) уже в самом электродном материале (1, 3, 5, 7 и 9 мас.%), причём материал был двухслойным, общее количество SP в двух слоях составляло 10 мас.%, но соответствующим образом менялось в нижнем (ближайшем к подложке) и верхнем слоях.

Wang с соавторами [6] оценивал влияние разной степени замещения железа на марганец (допирование марганцем) на электрохимические характеристики материала. Отметим, что при том же методе синтеза (твёрдофазная реакция с предварительной механохимической активацией) и тех же прекурсорах, что и в [5] (исключая добавление в качестве источника марганца  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), здесь оптимальными считаются другие условия: отжиг в течение 20 ч при 700°C. Стоит отметить, что помимо указанных параметров в [6] варьировали и длительность механохимической активации.

Обзор даже такого небольшого количества источников показал, насколько широк набор параметров, влияющих на конечный результат. Кроме того, даже точное воспроизведение условий синтеза, предлагаемых в каком-то источнике, может не дать тех же результатов, так как будут влиять чистота прекурсоров, другое имеющееся у исследователя оборудование, например, даже объём трубчатой печи и место расположения термомпары для контроля температуры исказит эти данные.

Существенно облегчить выбор условий синтеза электродных материалов может применение методов математической статистики и планирования эксперимента [12, 13].

Планирование многофакторного эксперимента (ПФЭ) – это процедура выбора числа и условий проведения опытов, необходимых и достаточных для решения поставленной задачи с требуемой точностью. Число опытов  $N$  определяется выражением  $N = 2^n$ , где  $n$  – количество факторов. Планирование эксперимента позволяет разработать алгоритм одновременного изменения всех факторов, оценить степень влияния (значимость) каждого фактора и точность попадания в оптимум. Факторы, резко отличающиеся количественно, в теории ПФЭ кодируются цифрами  $-1$  и  $+1$  для нижнего и верхнего уровней соответственно. Геометрическое отображение плана

ПФЭ  $2^3$  в факторном пространстве представлено на рис. 1.

Функция отклика может быть выражена через кодированные факторы  $y = f(x_1, \dots, x_n)$ , она должна быть непрерывной, поверхность отклика – гладкой и должен существовать единственный экстремум. Этими свойствами обладают степенные функции в виде полинома:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_nx_n + b_{12}x_1x_2 + \dots + b_{n-1}x_{n-1}x_n + b_{11}x_1^2 + \dots + b_{nn}x_n^2 + \dots \quad (1)$$

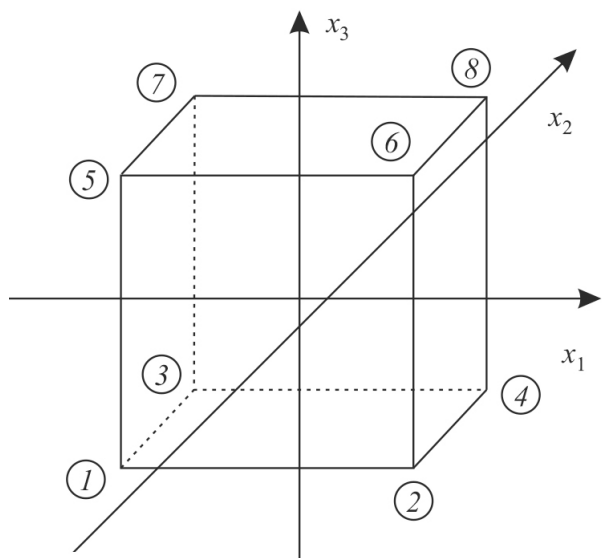


Рис. 1. Геометрическое отображение плана ПФЭ  $2^3$  в факторном пространстве

Fig. 1. Plan FPE  $2^3$  in the factor space

На крутых склонах поверхности отклика вдали от экстремума, т. е. в области восхождения по градиенту, можно ограничиться линейными и смешанными членами полинома:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i \cdot x_i + \sum_{\substack{i=1, \dots, n-1 \\ j=i, \dots, n}} b_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \sum_{\substack{i=1, \dots, n-2 \\ j=1, \dots, n-1 \\ k=j, \dots, n}} b_{ijk} \cdot x_i \cdot x_j \cdot x_k. \quad (2)$$

Абсолютная величина линейного коэффициента характеризует меру влияния соответствующего фактора на величину отклика, знак коэффициента указывает на направление изменения фактора при движении к оптимуму. Вдали от точки экстремума, когда движение происходит по градиенту, основным является направление изменения фактора.

Табл. 1 представляет собой матрицу плана 3-факторного эксперимента.

Полином, ограниченный линейными и смешанными членами, имеет вид

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + b_{123} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3. \quad (3)$$

Таблица 1 / Table 1

Матрица плана эксперимента/Matrix of the experiment plan

| $i$                   | 0   | 1     | 2     | 3     | 4         | 5         | 6         | 7             |       |
|-----------------------|-----|-------|-------|-------|-----------|-----------|-----------|---------------|-------|
| $j$                   | $x$ | $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ | $x_1 x_2$ | $x_1 x_3$ | $x_2 x_3$ | $x_1 x_2 x_3$ | $Y$   |
| 1                     | 1   | -1    | -1    | -1    | +1        | +1        | +1        | -1            | $y_1$ |
| 2                     | 1   | +1    | -1    | -1    | -1        | -1        | +1        | +1            | $y_2$ |
| 3                     | 1   | -1    | +1    | -1    | -1        | +1        | -1        | +1            | $y_3$ |
| 4                     | 1   | +1    | +1    | -1    | +1        | -1        | -1        | -1            | $y_4$ |
| 5                     | 1   | -1    | -1    | +1    | +1        | -1        | -1        | +1            | $y_5$ |
| 6                     | 1   | +1    | -1    | +1    | -1        | +1        | -1        | -1            | $y_6$ |
| 7                     | 1   | -1    | +1    | +1    | -1        | -1        | +1        | -1            | $y_7$ |
| 8                     | 1   | +1    | +1    | +1    | +1        | +1        | +1        | +1            | $y_8$ |
| $\sum_{j=1}^N x_{ij}$ | 8   | 0     | 0     | 0     | 0         | 0         | 0         | 0             |       |

Для расчёта любого коэффициента данного полинома необходимо перемножить столбец функции отклика и столбец матрицы, соответствующий данному фактору или сочетанию факторов, а полученную сумму разделить на число опытов (в 3-факторном эксперименте  $N = 8$ ):

$$b_i = \frac{\sum_{j=1}^N x_{ij}y_j}{N}. \quad (4)$$

Значимость любого коэффициента можно проверить по критерию Стьюдента. Коэффициент считается значимым, если значение расчётного критерия оказывается больше, чем значение табличного критерия, определённого для соответствующей доверительной вероятности и степени свободы  $t_i^{\text{расч}} > t_i^{\text{табл}}$ , где  $m$  – число параллель-

ных опытов. После проверки незначимые коэффициенты отбрасывают. Величина расчётного критерия Стьюдента определяется по формуле  $t_i^{\text{расч}} = \frac{|b_i|}{\sigma(b_i)}$ , где  $\sigma(b_i)$  – погрешность определения коэффициента. В ПФЭ все коэффициенты определяются с одинаковой точностью. В зависимости от условий проведения эксперимента величина  $\sigma(b_i)$  определяется двумя способами.

#### 1-й способ

Для каждой комбинации значений параметров оптимизации проводят  $m$  параллельных опытов, определяют дисперсии функции отклика  $S_i^2(y) = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y}_i)^2$  (получим 8 дисперсий), дисперсию воспроиз-

водимости результатов  $S_{\text{воспр}}^2(y) = \frac{\sum_{i=1}^N S_i^2(y)}{N}$ , дисперсию воспроизводимости среднего результата  $S_{\text{воспр}}^2(\bar{y}) = \frac{S_{\text{воспр}}^2(y)}{m}$  и погрешность определения коэффициента  $\sigma(b_i) = \sqrt{\frac{S_{\text{воспр}}^2(\bar{y})}{N}}$ .

#### 2-й способ

Для каждой комбинации значений параметров оптимизации проводят по одному опыту. Затем для значений всех факторов на основном уровне проводят  $m$  параллельных опытов, определяют дисперсию функции отклика и погрешность определения ко-

эффициента  $\sigma(b_i) = \sqrt{\frac{S^2(y)}{N}}$ .

Проверка адекватности полученной модели проводится по критерию Фишера:

$$F_{\text{расч}} = \frac{S_{\text{ад}}^2}{S_{\text{воспр}}^2(\bar{y})} = \sqrt{F^{\text{крит}}}, \quad \text{где}$$

$$f_1 = f_{\text{ад}}, \quad f_2 = f_{\text{воспр}} = N(m-1)$$

$S_{\text{ад}}^2 = \frac{1}{N-l} \sum_{i=1}^N (\bar{y}_i - \hat{y}_i)^2$  – дисперсия адекват-

ности. Модель считается адекватной, если  $F_{\text{расч}} < F^{\text{крит}}$ .

$$f_1 = f_{\text{ад}}, \quad f_2 = f_{\text{воспр}} = N(m-1)$$

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Получение материалов на основе $\text{LiFePO}_4$

Образцы  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  были получены методом высокотемпературного карботермического восстановления в предварительно механически активированной системе [14–16] исходных веществ, взятых в стехиометрическом соотношении:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (хч, «Завод редких металлов», Новосибирск, Россия),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (чда, «Реахим», Москва, Россия),  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (чда, «Реахим», Москва, Россия) – и смешанных с моногидратом лимонной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (хч, ООО «Цитробел», Белгород, Россия). Взвешивание прекурсоров осуществлялось на весах GF-600 (A&D Company Limited, Япония). Смесь подвергалась механической активации в стальных барабанах стальными мелющими телами (шариками диаметром 6 мм) в планетарной мельнице-активаторе АГО-2 (Новиц, Новосибирск, Россия) в течение 20 мин при скорости вращения водила 560 об./мин при комнатной температуре с применением ацетона в качестве дисперсионной среды. Последующая термообра-

ботка осуществлялась в трубчатой печи в атмосфере аргона при заданной температуре и заданной длительности; нагрев до основной температуры осуществлялся со скоростью  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , охлаждение естественное.

Полагалось, что соотношение между элементами Li, Fe, P в продукте определяется в соответствии с закладкой. Содержание углерода в материалах  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  определялось как отношение массы остатка, не растворённого в кипящей концентрированной соляной кислоте, к исходной массе пробы анализируемого материала.

#### *Электрохимические измерения*

Электрохимическое поведение материалов рассматривалось с применением циклической хронопотенциометрии (гальваностатического циклирования) посредством устройств заряда-разряда УЗР 0.05–5 и УЗР 0.03–10 (НТЦ Бустер, Санкт-Петербург, Россия). Измерения для рабочих электродов на основе анализируемых материалов проводились в трёхэлектродных ячейках с литиевыми вспомогательным электродом и электродом сравнения, 0.67 М раствором  $\text{LiClO}_4$  в смеси пропиленкарбоната (ПК) и диметоксиэтана (ДМЭ) с объёмным соотношением растворителей 7 : 3 в качестве электролита. Температура во время измерений поддерживалась с помощью суховоздушного термостата ТС-1/80 СПУ (ОАО «Смоленское СКТБ СПУ», Россия) и составляла  $30.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$

Заготовки рабочих электродов представляли собой композит исследуемого материала, ацетиленовой сажи и поливинилиденфторида (ПВДФ) в массовом соотношении 80 : 10 : 10 соответственно, гомогенизированный в N-метилпирролидоне (чда, «Невареактив», Санкт-Петербург, Россия) и нанесённый на алюминиевую подложку, затем высушенный при  $120^{\circ}\text{C}$  в течение 12 ч и подвергнутый прессованию ( $2.5 \text{ т}\cdot\text{см}^{-2}$ ). Плотность нанесения активного вещества составляла  $2.0\text{--}3.0 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ . Определение масс при изготовлении электродов осуществлялось с использованием аналити-

ческих весов HTR-80CE («ViBRA», Япония) с погрешностью  $\pm 0.1 \text{ мг}$ .

Гальваностатическое зарядно-разрядное циклирование осуществлялось в диапазоне потенциалов от 26 до  $4.30 \text{ В vs. Li}^+|\text{Li}$  разными нормированными токами, на первом цикле ток составлял  $0.1 \text{ C}$ , при этом  $1 \text{ C}$  соответствует  $170 \text{ мА}$  на  $1 \text{ г}$  исследуемого материала

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Параметрами оптимизации условий твердофазного синтеза  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  являлись содержание углерода в образцах ( $x_1$ ), температура ( $x_2$ ) и длительность синтеза ( $x_3$ ), функцией отклика – начальная разрядная удельная ёмкость электрода ( $y$ ). Количество факторов равно 3. Области факторного пространства (интервалы варьирования факторов) составляют:  $x_1$  10–15 мас.%;  $x_2$   $775\text{--}800^{\circ}\text{C}$ ;  $x_3$  3–4 ч. Необходимое количество опытов, рассчитанное по формуле  $N = 2^n$ , равно 8. Матрица плана эксперимента в натуральном и кодированном виде и полученные значения начальной удельной разрядной ёмкости для всех синтезированных образцов представлены в табл. 2. Номер опыта совпадает с номером образца.

Качественно зарядно-разрядные кривые для всех восьми образцов совпадают.

На рис. 2 представлены зарядно-разрядные кривые образца № 6. Это гладкие кривые с продолжительным плато, потенциал которого закономерно изменяется при увеличении плотности тока. Влияние условий синтеза на циклируемость электродов представлено на рис. 3, а–г и в табл. 3.

Анализ данных позволил сделать определённые выводы только о режиме синтеза: более высокие результаты по ёмкости продемонстрировали образцы, синтезированные при  $775^{\circ}\text{C}$  и 4-часовой длительности. Влияние содержания углерода в материале не было столь однозначным: при токах разряда  $\leq 1 \text{ C}$  (рис. 3, а) разница в количестве углерода практически не проявлялась, а при  $i = 5 \text{ C}$  разрядная ёмкость образца

Таблица 2 / Table 2

Матрица плана эксперимента для LiFePO<sub>4</sub>/C образцов/Matrix of experiment plan for LiFePO<sub>4</sub>/C samples

| № опыта<br>№ образца | Содержание<br>углерода<br>ω, мас.% | Режим термообработки |                      | x | x <sub>1</sub> | x <sub>2</sub> | x <sub>3</sub> | Начальная<br>удельная разрядная<br>ёмкость LiFePO <sub>4</sub> /C<br>(i = 0.1C)<br>Q, mA·ч/г |
|----------------------|------------------------------------|----------------------|----------------------|---|----------------|----------------|----------------|--|
|                      |                                    | Температура<br>t, °C | Длительность<br>τ, ч |   |                |                |                |  |
| 1                    | 10                                 | 775                  | 3                    | 1 | -1             | -1             | -1             | 137  |
| 2                    | 15                                 | 775                  | 3                    | 1 | +1             | -1             | -1             | 130  |
| 3                    | 10                                 | 800                  | 3                    | 1 | -1             | +1             | -1             | 131  |
| 4                    | 15                                 | 800                  | 3                    | 1 | +1             | +1             | -1             | 131  |
| 5                    | 10                                 | 775                  | 4                    | 1 | -1             | -1             | +1             | 140  |
| 6                    | 15                                 | 775                  | 4                    | 1 | +1             | -1             | +1             | 129  |
| 7                    | 10                                 | 800                  | 4                    | 1 | -1             | +1             | +1             | 137  |
| 8                    | 15                                 | 800                  | 4                    | 1 | +1             | +1             | +1             | 127  |

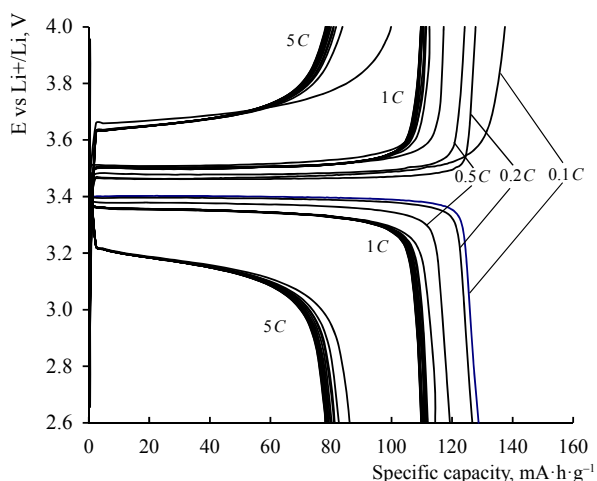


Рис. 2. Результаты гальваностатического циклирования LiFePO<sub>4</sub>/C-электрода в 0.67 М LiClO<sub>4</sub> в смеси ПК + ДМЭ (образец № 6): кривые заряда и разряда. Режимы: плотности тока от 0.1 до 5 С, диапазон потенциалов от 2.6 до 4.0 В отн. Li<sup>+</sup>/Li электрода, температура 30°С

Fig. 2. The results of the galvanostatic cyclining of the LiFePO<sub>4</sub>/C electrode in 0.67M LiClO<sub>4</sub>, PC + DME (sample no. 6): charge and discharge curves. Modes: the specific current from 0.1 to 5 C, the potential range from 2.6 V to 4.0 V vs. Li<sup>+</sup>/Li electrode, temperature 30°С

с 15 мас.% углерода в 1.5 раза превышала разрядную ёмкость образца с 10 мас.% углерода. Для оптимизации условий синтеза был использован метод планирования пол-

ного факторного эксперимента, в качестве функции отклика были приняты значения начальной удельной разрядной ёмкости (см. табл. 2).

Таблица 3 / Table 3

Зависимости удельной разрядной ёмкости электродов на основе LiFePO<sub>4</sub>/C (образцы № 1 – № 8) от плотности тока разряда

Dependences of the specific discharge capacitace of electrodes based on LiFePO<sub>4</sub>/C (samples nos. 1–8) on the discharge current density

| i, ед.<br>C | Удельная разрядная ёмкость электродов<br>на основе LiFePO <sub>4</sub> /C Q, mA·ч/г |     |     |     |     |     |     |     |
|-------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|             | Номер образца   |     |     |     |     |     |     |     |
|             | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   |
| 0.1         | 137   | 130 | 131 | 131 | 140 | 129 | 137 | 127 |
| 0.2         | 133   | 126 | 108 | 120 | 134 | 127 | –   | –   |
| 0.5         | 120   | 117 | 100 | 113 | 125 | 119 | –   | –   |
| 1           | 106   | 105 | 74  | 99  | 114 | 111 | –   | –   |
| 5           | 61  | 61  | –   | 44  | 57  | 86  | –   | –   |

Применение ПФЭ позволило получить полином, ограниченный линейными членами:

$$y = 132.75 - 3.50 \cdot x_1 - 1.25 \cdot x_2 + 0.5 \cdot x_3,$$

$$Q_{LiFePO_4}^{0.1C} = 132.75 - 3.50 \cdot \omega - 1.25 \cdot t + 0.5 \cdot \tau,$$

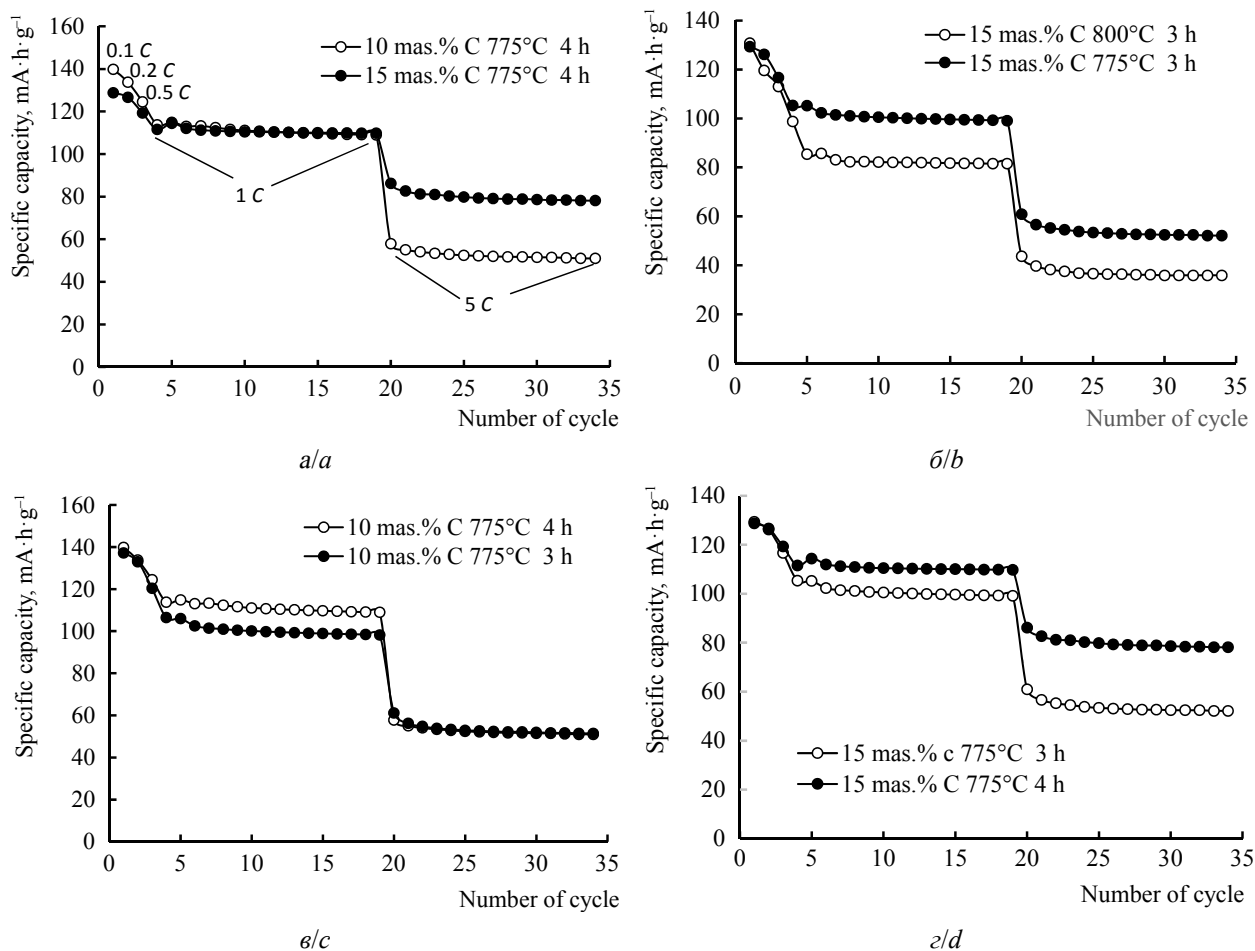


Рис. 3. Влияние условий синтеза на циклируемость электродов на основе LiFePO<sub>4</sub>/C: содержание углерода (а); температура синтеза (б); длительность синтеза (в, г). Режимы: плотности тока от 0.1 до 5 С, диапазон потенциалов от 2.6 до 4.0 В отн. Li<sup>+</sup>/Li электрода, температура 30°C

Fig. 3. Influence of synthesis conditions on cyclization of electrodes based on LiFePO<sub>4</sub>/C: carbon content (a); synthesis temperature (b); duration of synthesis (c, d). Modes: current densities from 0.1 to 5 C, potential range from 2.6 to 4.0 V vs. Li<sup>+</sup>/Li electrode, temperature 30°C

где  $Q_{\text{LiFePO}_4}^{0.1C}$  – начальная разрядная ёмкость в расчёте на LiFePO<sub>4</sub>/C, mA·ч/г,  $\omega$  – целевое содержание углерода в образце, мас.%;  $t$  – температура термообработки, °C;  $\tau$  – длительность термообработки, ч. Коэффициенты полинома рассчитывались по формуле (4).

Из уравнения следует, что удельная ёмкость должна увеличиваться при уменьшении количества углерода, уменьшении температуры и увеличении длительности термообработки при синтезе LiFePO<sub>4</sub>/C, причём значимость параметров оптимизации уменьшается в ряду  $\omega > t > \tau$ . Самое вы-

сокое значение начальной удельной разрядной ёмкости демонстрировал образец № 5 (10 мас.% C, 775°C, 4 ч). Новые значения параметров оптимизации, изменённые относительно первоначальных в направлении, согласующимся со знаками коэффициентов полинома, составляют 4 мас.% C, 750°C, 5 ч.

Результаты электрохимического тестирования электрода на основе LiFePO<sub>4</sub>/C, синтезированного при указанных выше условиях, представлены на рис. 4.

Образец № 9 обладает самыми высокими электрохимическими характеристиками из всех изученных. Сравнение результатов



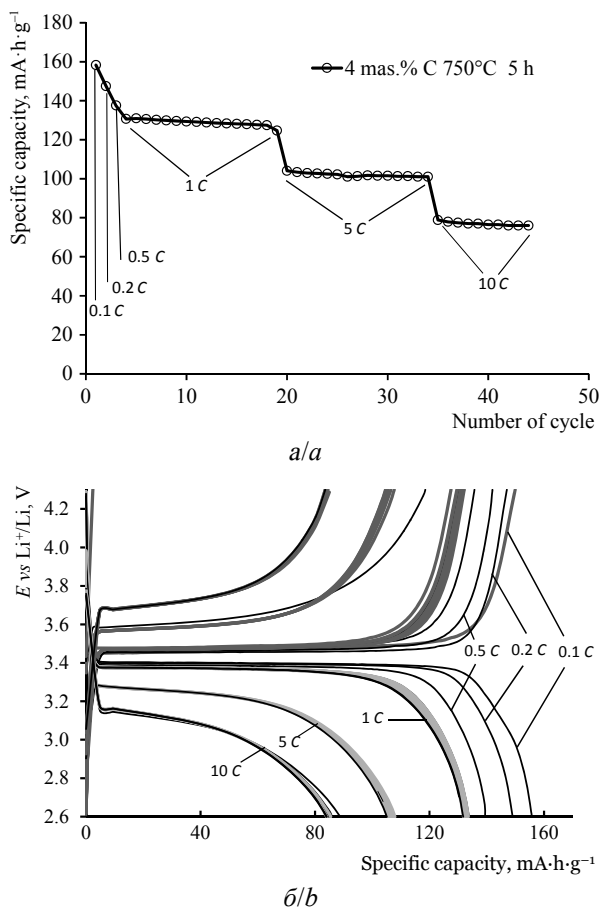


Рис. 4. Результаты гальваностатического циклирования  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ -электрода в 0.67 M  $\text{LiClO}_4$  в смеси ПК + ДМЭ (образец № 9): изменение катодной ёмкости от цикла к циклу (а), кривые заряда и разряда (б). Режимы: плотности тока от 0.1 до 10 C, диапазон потенциалов от 2.6 до 4.3 В отн.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  электрода, температура 30°C

Fig. 4. The results of the galvanostatic cycling of the  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  electrode in 0.67M  $\text{LiClO}_4$ , PC + DME (sample no. 9): changing of the cathode capacity from cycle to cycle (a), charge and discharge curves (b). Modes: the specific current from 0.1 to 10 C, the potential range from 2.6 V to 4.3 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  electrode, temperature 30°C

тестирования образцов № 9 и № 5 представлено в табл. 4. Удельная разрядная ёмкость образца № 9 при всех скоростях разряда выше: при  $i = 0.1, 0.2, 0.5 \text{ C}$  – на 10%, при  $i = 1 \text{ C}$  – на 15%, а при  $i = 5 \text{ C}$  – на 90%; кроме того, данный электрод стабильно цик-

лируется при повышенной скорости разряда 10 C.

Таблица 4 / Table 4

Зависимости удельной разрядной ёмкости электродов на основе  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  (образцы № 5, 9) от плотности тока разряда

Dependences of the specific discharge capacitance of electrodes based on  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  (samples nos. 5, 9) on the discharge current density

| № образца | Удельная разрядная ёмкость электродов на основе $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ $Q$ , mA·ч/г |     |     |     |     |    |
|-----------|---|-----|-----|-----|-----|----|
|           | $i$ , ед. C   |     |     |     |     |    |
|           | 0.1   | 0.2 | 0.5 | 1   | 5   | 10 |
| 5         | 140   | 134 | 125 | 114 | 57  | –  |
| 9         | 156   | 149 | 139 | 132 | 108 | 89 |

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе исследовалась возможность использования метода планирования многофакторного эксперимента для оптимизации условий твердофазного синтеза катодного материала  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ . Параметрами оптимизации являлись содержание углерода в образцах, температура и длительность синтеза, функцией отклика – величина начальной разрядной ёмкости электрода. Был получен полином, ограниченный линейными членами. Метод планирования многофакторного эксперимента позволил существенно облегчить выбор условий синтеза электродного материала, дав направление изменения значимых параметров для достижения оптимума (максимального значения функции отклика – удельной ёмкости). Дальнейшие эксперименты показали, что максимальную ёмкость демонстрировали электроды, синтезированные при значениях параметров, изменённых относительно первоначальных в направлении, согласующемся со знаками коэффициентов уравнения регрессии.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00023).

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 16-03-00023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hu M., Pang X., Zhou Z. Recent progress in high-voltage lithium ion batteries // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 237. P. 229–242.
2. Xu X., Lee S., Jeong S., Kim Y., Cho J. Recent progress on nanostructured 4 V cathode materials for Li-ion batteries for mobile electronics // *Materials Today*. 2013. Vol. 16. P. 487–495.
3. Zaghbi K., Guerfi A., Hovington P., Vijn A., Trudeau M., Mauger A., Goodenough J. B., Julien C. M. Review and analysis of nanostructured olivine-based lithium rechargeable batteries: Status and trends // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 232. P. 357–369.
4. Liu T., Cao F., Ren L., Li X., Sun S., Sun X., Zang Z., Niu Q., Wu J. A theoretical study of different carbon coatings effect on the depolarization effect and electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub> cathode // *J. Electroanal. Chem.* 2017. Vol. 807. P. 52–58.
5. Liu W. L., Tu J. P., Qiao Y. Q., Zhou J. P., Shi S. J., Wang X. L., Gu C. D. Optimized performances of core-shell structured LiFePO<sub>4</sub>/C nanocomposite // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196. P. 7728–7735.
6. Wang Y., Zhang D., Yu X., Cai R., Shao Z., Liao X.-Z., Ma Z.-F. Mechanoactivation-assisted synthesis and electrochemical characterization of manganese lightly doped LiFePO<sub>4</sub> // *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 492. P. 675–680.
7. Dong Y. Z., Zhao Y. M., Chen Y. H., He Z. F., Kuang Q. Optimized carbon-coated LiFePO<sub>4</sub> cathode material for lithium-ion batteries // *Materials Chemistry and Physics*. 2009. Vol. 115. P. 245–250.
8. Gong C., Xue Z., Wen S., Ye Y., Xie X. Advanced carbon materials/olivine LiFePO<sub>4</sub> composites cathode for lithium ion batteries // *J. Power Sources*. 2016. Vol. 318. P. 93–112.
9. Toprakci O., Toprakci H. A. K., Ji L., Zhang X. Fabrication and Electrochemical Characteristics of LiFePO<sub>4</sub> Powders for Lithium-Ion Batteries // *Powder and Particle Journal*. 2010. № 28. P. 50–73.
10. Zhang D.-Y., Yuan Q.-H., Zhang P.-X., Huang X.-Q., Xu Q.-M., Ren X.-Z., Liu J.-H. Study on the optimum processing conditions of citric acid coated LiFePO<sub>4</sub>/C composite materials // *J. Functional Materials*. 2009. Vol. 40. P. 763–766.
11. Liu T., Li X., Sun S., Sun X., Cao F., Ohsaka T., Wu J. Analysis of the relationship between vertical impurity distribution of conductive additive and electrochemical behaviors in lithium ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2018. Vol. 269. P. 422–428.
12. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высш. шк., 1985. 319 с.
13. Адлер Ю. П., Маркова Е. В., Грановский Ю. В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1976. 280 с.
14. Гридина Н. А., Романова В. О., Чуриков М. А., Чуриков А. В., Иванищева И. А., Запис К. В., Вольнский В. В., Клюев В. В. Исследование катодного материала LiMn<sub>y</sub>Fe<sub>1-y</sub>PO<sub>4</sub> для литий-ионных аккумуляторов // *Электрохим. энергетика*. 2013. Т. 13, № 4. С. 181–186.
15. Kosova N. V., Devyatkina E. T., Petrov S. A. Fast and Low Cost Synthesis of LiFePO<sub>4</sub> Using Fe<sup>3+</sup> Precursor // *J. Electrochem. Soc.* 2010. Vol. 157, № 11. P. A1247–A1252.
16. Jugović D., Uskoković D. A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 190, № 2. P. 538–544.

REFERENCES

1. Hu M., Pang X., Zhou Z. Recent progress in high-voltage lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2013, vol. 237, pp. 229–242.
2. Xu X., Lee S., Jeong S., Kim Y., Cho J. Recent progress on nanostructured 4 V cathode materials for Li-ion batteries for mobile electronics. *Materials Today*, 2013, vol. 16, pp. 487–495.
3. Zaghbi K., Guerfi A., Hovington P., Vijn A., Trudeau M., Mauger A., Goodenough J. B., Julien C. M. Review and analysis of nanostructured olivine-based lithium rechargeable batteries: Status and trends. *J. Power Sources*, 2013, vol. 232, pp. 357–369.
4. Liu T., Cao F., Ren L., Li X., Sun S., Sun X., Zang Z., Niu Q., Wu J. A theoretical study of different carbon coatings effect on the depolarization effect and electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub> cathode. *J. Electroanal. Chem.*, 2017, vol. 807, pp. 52–58.
5. Liu W. L., Tu J. P., Qiao Y. Q., Zhou J. P., Shi S. J., Wang X. L., Gu C. D. Optimized performances of core-shell structured LiFePO<sub>4</sub>/C nanocomposite. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 7728–7735.
6. Wang Y., Zhang D., Yu X., Cai R., Shao Z., Liao X.-Z., Ma Z.-F. Mechanoactivation-assisted synthesis and electrochemical characterization of manganese lightly doped LiFePO<sub>4</sub>. *J. Alloys Compd.*, 2010, vol. 492, pp. 675–680.
7. Dong Y. Z., Zhao Y. M., Chen Y. H., He Z. F., Kuang Q. Optimized carbon-coated LiFePO<sub>4</sub> cathode material for lithium-ion batteries. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, vol. 115, pp. 245–250.
8. Gong C., Xue Z., Wen S., Ye Y., Xie X. Advanced carbon materials/olivine LiFePO<sub>4</sub> composites cathode for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2016, vol. 318, pp. 93–112.

9. Toprakci O., Toprakci H. A. K., Ji L., Zhang X. Fabrication and Electrochemical Characteristics of LiFePO<sub>4</sub> Powders for Lithium-Ion Batteries. *Powder and Particle Journal*, 2010, no. 28, pp. 50–73.

10. Zhang D.-Y., Yuan Q.-H., Zhang P.-X., Huang X.-Q., Xu Q.-M., Ren X.-Z., Liu J.-H. Study on the optimum processing conditions of citric acid coated LiFePO<sub>4</sub>/C composite materials. *J. Functional Materials*, 2009, vol. 40, pp. 763–766.

11. Liu T., Li X., Sun S., Sun X., Cao F., Oh-saka T., Wu J. Analysis of the relationship between vertical impurity distribution of conductive additive and electrochemical behaviors in lithium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 269, pp. 422–428.

12. Ahnazarova S. L., Kafarov V. V. *Optimizatsiya ehksperimenta v himii i himicheskoy tekhnologii* [Optimizing of the experiment in chemistry and chemical technology]. Moscow, Vyssh. Shkola, 1985. 319 p. (in Russian).

13. Adler Yu. P., Markova E. V., Granovskij Yu. V. *Planirovanie ehksperimenta pri poiske optimal'nyh uslovij* [Planning of the experiment at searching for the optimal conditions]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 280 p. (in Russian).

14. Gridina N. A., Romanova V. O., Churikov M. A., Churikov A. V., Ivanishcheva I. A., Zapis K. V., Volynskiy V. V., Klyuyev V. V. *Issledovaniye katodnogo materiala LiMn<sub>y</sub>Fe<sub>1-y</sub>PO<sub>4</sub> dlya litiy-ionnykh akkumulyatorov* [Investigation of cathode material LiMn<sub>y</sub>Fe<sub>1-y</sub>PO<sub>4</sub> for lithium-ionbatteries]. *Elektrokhimicheskaya Energetika* [Electrochemical Energetics], 2013, vol. 13, no. 4, pp. 181–186. (in Russian).

15. Kosova N. V., Devyatkina E. T., Petrov S. A. Fast and Low Cost Synthesis of LiFePO<sub>4</sub> Using Fe<sup>3+</sup> Precursor. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, no. 11, pp. A1247–A1252.

16. Jugović D., Uskoković D. A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders. *J. Power Sources*, 2009, vol. 190, no. 2, pp. 538–544.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Гамаюнова Ирина Михайловна** – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Института химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный тел.: +7 (8452) 51-64-13, e-mail: gamay-irina@yandex.ru

**Ушаков Арсений Владимирович** – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Института химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный тел.: +7 (8452) 51-64-13, e-mail: arsenivushakov@ya.ru

#### Библиографическое описание статьи

Гамаюнова И. М., Ушаков А. В. Оптимизация условий твердофазного синтеза электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов с использованием планирования многофакторного эксперимента // Электрохимическая энергетика. 2018. Т. 18, № 2. С. 98–108. DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-2-98-108

#### For citation

Gamayunova I. M., Ushakov A. V. Optimizing of Conditions for the Solid-State Synthesis of Lithium-Ion Battery Electrode Materials Using the Multifactorial Experiment Planning. *Electrochemical Energetics*, 2018, vol. 18, no. 2, pp. 98–108. DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-2-98-108