

Научная статья

УДК 66.669.2

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-1-141-152>



Разработка технологии получения электродных материалов для литий-ионных батарей из сподуменовой руды казахстанского месторождения

Асем Калдыбеккызы Жанабаева^{*,**}, Гаухар Козыкеевна Бишимбаева^{*},
Динара Сарсеновна Жумабаева^{*}, Арайлым Муратовна Налибаева^{*},
Ерлан Нуржанулы Абдикалыков^{*}

^{*}Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
г. Алматы, Республика Казахстан

^{**}Научно-образовательный центр «Химическая инженерия»,
Казахстанско-Британский технический университет, г. Алматы, Республика Казахстан
Автор, ответственный за переписку: Налибаева Арайлым Муратовна, a.nalibayeva@ifce.kz

Аннотация. Цель исследования – разработка технологии получения инновационных электродных материалов для современных литиевых батарей. Отработана эффективная технология доочистки технического карбоната лития до уровня аккумуляторного качества (99,95%), включающая процессы каустификации технического карбоната лития, ультрафильтрации и ионообменной сорбции раствора гидроксида лития с последующим осаждением карбоната лития карбонатом аммония. Подобраны и исследованы катионообменные смолы марок Purolite S930Plus, Purolite S940, Purolite S950 для сорбционной очистки литийсодержащих растворов от примесей кальция и магния. В качестве наиболее эффективных катионитов рекомендованы Purolite S940 и Purolite S950. Определены и исследованы кинетические параметры сорбции кальция и магния на катионите Purolite S940. Установлен режим проведения бикарбонизации при комнатной температуре и давлении 0,3 атм. Синтезированы и исследованы золь-гель методом образцы литий-железо-фосфата. Методом рентгеновской дифракции исследованы структуры полученных электродных материалов, соответствующих стандартному профилю литий-железо-фосфата. Тестирование синтезированных электродных материалов в структуре литиевых полужеек и в пуговичных ячейках показало хорошие электрохимические свойства, стабильную работу аккумуляторов, высокую интеркаляционную обратимость ионов лития в образцах в пределах потенциалов 2,5–4,3 В. Конечным результатом данной работы являются инновационные катодные и анодные материалы нового поколения для современных литий-ионных аккумуляторов со значительно увеличенной емкостью и стабильностью работы, полученные из литиевых прекурсоров – карбоната лития аккумуляторного сорта на основе отечественного минерального и техногенного сырья.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, электрохимия, очистка карбоната лития, ионообменный процесс, золь-гель метод

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан, проект № AP05135814.

Для цитирования: Жанабаева А. К., Бишимбаева Г. К., Жумабаева Д. С., Налибаева А. М., Абдикалыков Е. Н. Разработка технологии получения электродных материалов для литий-ионных батарей из сподуменовой руды казахстанского месторождения // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2022. Т. 12. N 1. С. 141–152. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-1-141-152>.

A technology for producing electrode materials for lithium-ion batteries from Kazakhstan spodumene raw materials

Assem K. Zhanabayeva^{*,**}, Gaukhar K. Bishimbayeva^{*},
Dinara S. Zhumabayeva^{*}, Arailym M. Nalibayeva^{*}, Yerlan N. Abdikalykov^{*}

^{*}D. V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan

^{**}Department of Chemical Engineering, Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan

Corresponding author: Arailym M. Nalibayeva, a.nalibayeva@ifce.kz

Abstract. This study aims to develop a technology for producing innovative electrode materials for modern lithium batteries. An efficient technology for post-purifying of technical lithium carbonate to reach the level of battery quality (99.95%) was developed. This technology involves causticization of technical lithium carbonate, ultrafiltration and ion-exchange sorption of a lithium hydroxide solution, followed by precipitation of lithium carbonate with ammonium carbonate. Cation-exchange resins of the brands Purolite S930Plus, Purolite S940 and Purolite S950 were studied for sorption purification of lithium-containing solutions from calcium and magnesium impurities. Purolite S940 and Purolite S950 can be recommended as the most effective cation exchangers. The kinetic parameters of calcium and magnesium sorption were determined using a Purolite S940 cation exchanger. The bicarbonation mode was set at room temperature and a pressure of 0.3 atm. The synthesized samples of lithium-iron-phosphate studied by the sol-gel method. The structures of the obtained electrode materials corresponding to the standard profile of lithium-iron-phosphate were investigated by X-ray diffraction. The synthesized electrode materials in the structure of lithium half- and button cells confirmed their good electrochemical properties, stable operation of batteries and a high intercalation reversibility of lithium ions in the samples within the potential range of 2.5–4.3 V. The main research results are innovative cathode and anode materials of a new generation for modern lithium-ion batteries with significantly increased capacity and stability of operation, obtained from lithium precursors – battery grade lithium carbonate based on domestic mineral and technogenic raw materials.

Keywords: lithium-ion battery, electrochemistry, lithium carbonate purification, ion exchange process, sol-gel method

Funding. This research has been funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan, project no. AR05135814.

For citation: Zhanabayeva A. K., Bishimbayeva G. K., Zhumabayeva D. S., Nalibayeva A. M., Abdikalykov Ye. N. A technology for producing electrode materials for lithium-ion batteries from Kazakhstan spodumene raw materials. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2022;12(1):141-152. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-1-141-152>.

ВВЕДЕНИЕ

Еще в прошлом десятилетии литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) использовались при производстве небольшого перечня товаров. Но сегодня при увеличении объема выпуска портативных устройств (видеокамеры, портативные компьютеры, ноутбуки, мобильные телефоны и другая бытовая электронная техника), использовании в качестве источника энергии в электромобилях и накопителях энергии в энергетических системах востребованность ЛИА возрастает с каждым годом. На производство ЛИА уходит большая часть добываемого в мире лития, и потребности в этом

химически активном металле будут расти по мере развития электрического транспорта, чем и обусловлена его высокая цена. Все это ведет к тому, что литий становится новым стратегическим материалом, способным влиять на устойчивое развитие мировой экономики [1–7].

Технические и эксплуатационные характеристики литий-ионных аккумуляторов определяют входящие в их состав материалы. Повышение спроса на мировом рынке на экологические и экономически выгодные ЛИА стимулирует создание новых литиевых концентратов. Для их получения используются, как правило, основные

минералы (кварц, берил, мусковит и др.), входящие в состав редкометалльных гранитовых пегматитов. Однако известные в настоящее время способы получения материалов для ЛИА из пегматитовых руд не отвечают требованиям, предъявляемым к современным ресурсосберегающим технологиям. В этой связи возникает необходимость в разработке новых, более совершенных методов получения электродных материалов из минерального сырья и в создании на их основе линии производства современных литиевых батарей полного технологического цикла – от извлечения до готового коммерческого продукта [8–11].

Выделение лития, например, из сподумена представляется довольно перспективным способом, но необходимо существенно увеличить результативность научных исследований в данной области. На территории Казахстана находится несколько разведанных месторождений гранитовых пегматитов, из которых наиболее доступным с точки зрения развитой инфраструктуры является месторождение Бакенное, находящееся в Восточно-Казахстанской области. Руды месторождения Бакенное характеризуются очень сложным и изменчивым минеральным составом [12].

Цель настоящей работы – разработать технологию получения литиевых электродных материалов на основе карбоната лития из казахстанского сподуменового сырья.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Отработка технологии очистки технического карбоната лития до уровня аккумуляторного качества.

Объект исследования – карбонат лития, полученный из сподуменового концентрата в условиях заводской лаборатории Научного центра АО «Ульбинский металлургический завод» по сернокислотной технологии из руды месторождения Ахметкино (Восточный Казахстан) [13].

Методы. Содержание примесных ионов (кроме ионов натрия) определяли согласно ГОСТ 31870-2012 на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 8300 DV (PerkinElmer, США). Содержание натрия определяли согласно ГОСТ 26723-85 на пламенном фотометре модели PFP7 (Jenway Limited, Великобритания).

Карбонат лития (с содержанием основного вещества 92,1%), полученный из сподуменового концентрата, по своему химическому составу не соответствует качеству аккумуляторного сорта (табл. 1). Содержание примесей в виде натрия, магния, кальция и железа превышает значения, соответствующие чистому карбонату

лития аккумуляторного сорта.

Таблица 1. Химический состав карбоната лития

Table 1. Chemical composition of lithium carbonate

Состав	Опытная партия карбоната лития	Карбонат лития аккумуляторного сорта (США)
Li ₂ CO ₃ , %	92,1	99,95
Na, ppm	1000	250
Mg, ppm	610	100
Al, ppm	10	50
K, ppm	<10	10
Ca, ppm	1500	50
Fe, ppm	40	20

Очевидно, что для получения карбоната лития аккумуляторного сорта необходима тонкая доочистка технического продукта от примесей щелочных и щелочноземельных металлов, железа и алюминия. Для этого технический карбонат лития перевели в раствор гидроксида лития методом каустификации [14]. Химический состав образовавшегося при этом осадка, декантированного от раствора, приведен в табл. 2.

Таблица 2. Химический состав раствора не растворенного в воде остатка, %

Table 2. Chemical composition of water undissolved residue, %

Li	Na	K	Mg	Ca	Fe	Al
H.o.	0,25	0,12	1,81	1,94	0,93	0,02

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что в процессе получения раствора гидроксида лития имеет место частичная очистка от большинства примесей, обусловленная образованием малорастворимых гидроксидов или карбонатов этих элементов.

Исследование сорбционных свойств ионитов Purolite S930Plus, Purolite S940, Purolite S950 в товарной Na⁺-форме. Для подбора наиболее эффективных ионообменных смол для очистки литийсодержащих растворов от кальция и магния исследована сорбционная способность ионитов Purolite S930Plus, S940, S950 в товарной Na⁺-форме. Иониты каждой марки заливали литийсодержащим раствором в соотношении 1 к 10 удельных объемов и перемешивали в течение 8 ч при комнатной температуре. Исходный раствор гидроксида лития делили на 4 равные части. Три порции раствора подкисляли серной кислотой до достижения значений pH = 7, 8 и 9, а четвертую порцию раствора закислили соляной кислотой до значения pH = 8. Содержание примесей в исходных и маточных растворах приведено в табл. 3.

Таблица 3. Состав исходных и маточных растворов гидроксида лития, мг/л

Table 3. Composition of initial and mother solutions of lithium hydroxide, mg/l

Марка ионита	pH исходных растворов	Li, мг/л	Ca, мг/л	Mg, мг/л	Na, мг/л	Fe, мкг/л	Al, мкг/л	K, мг/л
	Раствор гидроксида лития							
	Незаисленный исходный раствор, pH > 4	10740	46,90	15,30	6,90	0,27	0,24	2,19
	Заисленный раствор, pH = 7	9910	40,30	13,30	6,70	0,11	0,08	3,65
S930Plus		9480	37,90	13,20	4100	0,06	0,08	6,85
S940		9250	24,70	12,20	2360	0,06	0,07	4,12
S950		8160	28,20	11,00	2380	0,03	0,05	4,41
	Заисленный раствор, pH = 8	10070	39,70	14,40	7,80	0,16	0,10	4,91
S930Plus		9280	36,20	13,80	4300	0,06	0,06	5,31
S940		8380	22,10	13,40	3660	0,08	0,08	4,77
S950		8060	21,00	11,20	2060	0,04	0,08	5,35
	Заисленный раствор, pH = 8*	10070	47,10	14,40	6,30	0,12	0,07	4,10
S930Plus		8470	35,50	13,00	3770	0,09	0,06	5,77
S940		7750	22,60	12,70	3290	0,07	0,06	4,30
S950		7730	22,60	11,80	2500	0,03	0,06	4,93
	Заисленный раствор, pH = 9	10140	41,40	13,80	6,10	0,12	0,09	4,28
S930Plus		9860	40,30	13,40	4820	0,09	0,07	5,14
S940		8410	21,80	13,00	3460	0,07	0,05	7,01
S950		7990	21,40	11,10	2500	0,04	0,06	5,78

*Раствор заислен соляной кислотой.

В результате проведенных исследований выявлено, что при значении pH = 8–9 литийсодержащего раствора сорбция ионов магния и кальция протекает лучше, а наиболее эффективными в процессе очистки являются иониты Purolite S940 и Purolite S950 (рис. 1, см. табл. 3).

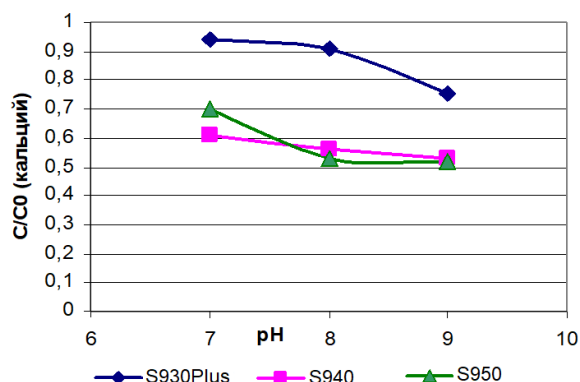


Рис. 1. Влияние pH на сорбируемость кальция

Fig. 1. Influence of pH on calcium sorption

В связи с тем, что литий в значительных количествах переходит в ионообменные смолы, вытесняя ионы натрия в раствор и тем самым загрязняя его (см. табл. 3), целесообразно перевести ионообменные смолы в литиевую форму. Для этого

необходимо предварительно отмыть ионообменные смолы от примесей. С этой целью по 50 г ионита марок Purolite S940 и Purolite S950 замачивали в воде в течение 1 ч, затем отделяли водную фазу от ионита вакуумным фильтрованием. Определение содержания примесей водных вытяжек каждого ионита показало, что из смол в раствор вымываются в значительных количествах примеси натрия, кальция, магния, алюминия и фосфора (табл. 4), что подтверждает необходимость тщательной отмытки новых ионитов во избежание загрязнения примесями растворов, поступающих на сорбционную очистку.

После отмытки иониты Purolite S940 и Purolite S950 перевели в литиевую форму в периодическом (статическом) режиме. К взвешенной порции влажного ионита приливали равный объем 2н раствора хлорида лития (соотношение 1:1), перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 ч при температуре 20 °С, далее маточный раствор сорбции отделяли от ионита фильтрованием. Затем к влажному иониту добавляли следующую порцию 2н раствора хлорида лития, перемешивали 1 ч и фильтровали. Процедуру замачивания и фильтрования ионита проводили 5 раз. Фильтраты после каждой обработки ионита анализировали на содержание натрия, лития и ряда примесей, рассчитывали емкость ионита по литию (табл. 5). Для определения влияния

Таблица 4. Состав водной вытяжки ионитов Purolite S940 и Purolite S950

Table 4. Composition of water extracts of ion exchangers Purolite S940 and Purolite S950

Марка ионита	Содержание, мг/л							
	Li	Mg	K	Al	Na	P	Ca	Fe
Purolite S940	0,17	29,10	0,29	0,05	394,50	1,34	64,90	0,32
Purolite S950	0,59	16,40	0,23	16,70	400	1,56	55,50	0,20

температуры на емкость ионитов Purolite S940 и Purolite S950 все операции по переводу ионитов в литиевую форму повторили при температуре 40 °С.

Сорбционная очистка литийсодержащих растворов ионитами Purolite S940 и Purolite S950 в литиевой форме. Сорбцию гидроксида лития проводили в статическом режиме: воздушно-сухой ионит в литиевой форме (3 г) заливали раствором гидроксида лития, подкисленного серной кислотой до pH = 8,5, перемешивали на магнитной мешалке в течение 6 ч. Затем водные фазы сливали с ионитов и анализировали на содержание лития и примесей (табл. 6).

Таблица 5. Статическая обменная емкость ионитов марки Purolite по литию

Table 5. Static exchange capacity of Purolite ion exchangers for lithium

Марка ионита	Емкость по литию, мг/г, при температуре, °С	
	20	40
Purolite S940	17,20	10,95
Purolite S950	19,00	12,00

По полученным данным анализа маточных растворов сорбции рассчитали статическую обменную емкость и величину объемного коэффициента распределения (табл. 7).

Так как сорбционная способность ионитов Purolite S940 и Purolite S950 по кальцию и магнию примерно одинаковая (см. табл. 7), в дальнейших исследованиях использован только ионит Purolite S940.

Исследование кинетики процесса сорбции проводили в статическом режиме. Для этого 3 г ионита Purolite S940 в литиевой форме помещали в 5 сосудов и заливали в каждый 3 дм³ (л) раствора гидроксида лития, перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение: 1-й сосуд – 0,5 ч; 2-й сосуд – 1 ч; 3-й – 2 ч; 4-й – 3 ч; 5-й – 4 ч. По окончании перемешивания сорбент отделяли от раствора. В растворе определяли содержание кальция и магния. В связи с отсутствием методики измерения содержания элементов в ионитах содержание кальция и магния в смоле определили расчетным путем – по разнице содержания ионов в исходном и маточном растворах. Полученные результаты приведены в табл. 8.

Таблица 6. Состав раствора Li₂SO₄ (pH = 8,5) и маточных растворов сорбции

Table 6. Composition of Li₂SO₄ solution (pH = 8.5) and sorption mother liquors

Марка ионита	Li, г/л	Na, мг/л	Ca, мг/л	Mg, мг/л	Fe, мкг/л	Al, мкг/л
Исходный р-р	9,06	39,72	83,90	18,30	180,90	142,20
Purolite S 940	10,91	70,00	48,90	6,13	52,00	71,30
Purolite S 950	11,93	78,00	47,90	7,72	24,20	37,80

Таблица 7. Статическая обменная емкость сорбентов

Table 7. Static exchange capacity of sorbents

Марка ионита	Ca, мг/г	Mg, мг/г	K _d Ca, см ³ /г	K _d Mg, см ³ /г
Purolite S 940	11,60	4,10	237,80	662,00
Purolite S 950	12,00	3,50	250,50	456,80

Таблица 8. Результаты исследования кинетики сорбции на ионите Purolite S940 в статическом режиме

Table 8. Results of studying the kinetics of sorption on the ion exchanger Purolite S940 in static mode

Время, ч	С Mg в растворе, мг/л	С Mg в ионите, мг/см ³	С Ca в растворе, мг/л	С Ca в ионите, мг/см ³
0,5	16,2	1,0	78,3	3,6
1	12,8	2,1	72,0	8,2
2	12,4	4,2	68,5	11,0
3	12,0	4,5	67,6	11,6
4	12,0	4,5	67,0	12,0

По кинетическим кривым (рис. 2, 3), построенным по результатам исследований, рассчитаны основные кинетические характеристики процесса сорбции:

– равновесная емкость:

$$A_{равн} = A_{max} \cdot 0,95, \quad (1)$$

где A_{max} – максимальная емкость сорбируемого элемента в смоле. Время наступления условного равновесия соответствует значению времени при $A_{равн}$ и определяется по графику (см. рис. 2, 3). Время наступления условного равновесия соответствует времени формирования фронта равных концентраций (t_0);

– кинетический коэффициент внешней диффузии:

$$k_{сор} = A_{равн} / t_0 C_{исх}, \quad (2)$$

где $A_{равн}$ – равновесная концентрация элемента в насыщенной смоле; $C_{исх}$ – концентрация элемента в исходном растворе.

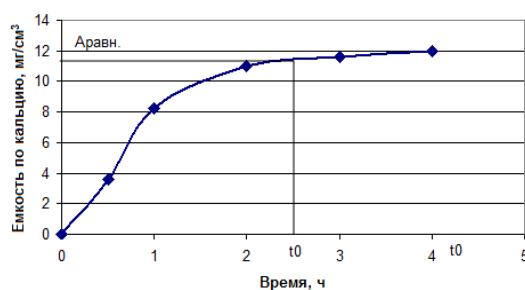


Рис. 2. Кинетическая кривая сорбции кальция

Fig. 2. Kinetic curve of calcium sorption

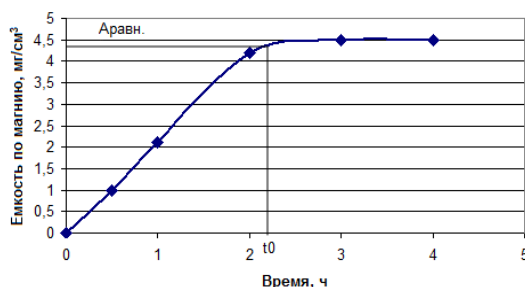


Рис. 3. Кинетическая кривая сорбции магния

Fig. 3. Kinetic curve of magnesium sorption

Для удобства расчетов использовали в дальнейшем величину β – кинетический коэффициент сорбции, который равен обратной величине коэффициента внешней диффузии $k_{сор}$. Физиче-

ский смысл β – это время, в течение которого концентрация элемента в растворе, проходящем через слой сорбента, сокращается в 2,71 раз. Данную величину вычисляем из уравнения:

$$\beta = t_0 \cdot C_{исх} / A_{равн}. \quad (3)$$

Коэффициент концентрирования определили по формуле:

$$K = A_{равн} / C_{исх}. \quad (4)$$

С учетом коэффициента концентрирования кинетический коэффициент можно записать следующим образом:

$$\beta = t_0 / K. \quad (5)$$

Время сорбции складывается из времени достижения условного равновесия (время формирования фронта равных концентраций, t_0) и времени параллельного переноса фронта равных концентраций, Δt :

$$t_{сор} = t_0 + \Delta t; \quad (6)$$

$$\Delta t = t_0 \cdot \ln C_{исх} / C_{сбр}. \quad (7)$$

Результаты исследования кинетики сорбции кальция и магния в статическом режиме приведены в табл. 9.

По окончании процесса сорбционной очистки гидроксида лития от примесей необходимо осадить из него карбонат лития. Для этого колонку промыли дистиллированной водой с расходом 85 мл/мин, всего пропустили 10 уд. объемов воды. К полученному маточному раствору сорбции, нагретому до 40 °С, при небольшом перемешивании добавили сухую углеаммонийную соль (УАС). Полученную суспензию перемешивали в течение 30 мин, затем нагрели до температуры 90 °С и перемешивали еще 30 мин. Далее остывшую до комнатной температуры суспензию карбоната лития бикарбонизировали барботированием углекислым газом. Полученный осадок карбоната лития отфильтровали и просушили. Химический состав полученного карбоната лития приведен в табл. 10, по всем нормируемым примесям карбонат лития соответствует требованиям, предъявляемым к карбонату лития аккумуляторного сорта.

Таким образом, разработан эффективный, не требующий дорогостоящего оборудования метод очистки карбоната лития, полученного из отечественного spodumene сырья, до уровня высокой чистоты, отвечающий качеству аккумуляторного сорта (99,95%).

Таблица 9. Кинетические параметры сорбции кальция и магния на ионите Purolite S940

Table 9. Kinetic parameters of calcium and magnesium sorption on the Purolite S940 cation exchanger

Кинетическая характеристика смолы	Сорбция	
	Ca	Mg
Время достижения условного равновесия, t_0 , ч	2,5	2,2
Емкость ионита при условном равновесии, $A_{равн}$, кг/м ³	11,4	4,3
Коэффициент концентрирования ионита при $A_{равн}$	136	234
Кинетический коэффициент сорбции, β , ч	0,018	0,009
Время параллельного переноса фронта, Δt , ч	9,35	2,75

Таблица 10. Химический состав полученного образца карбоната лития

Table 10. Chemical composition of the obtained lithium carbonate sample

Карбонат лития	Примеси, ppm											
	Na	K	Fe	Ca	Cu	Pb	Ni	Mn	Zn	Al	Mg	Si
Карбонат лития, аккумуляторный сорт (содержание Li_2CO_3 не менее 99,5%)	250	10	20	50	10	10	30	10	10	20	100	50
Карбонат лития, полученный образец (содержание Li_2CO_3 не менее 99,95%)	100	<10	20	45	<10	<10	<10	<10	<10	10	14	26

Исследование электрохимических свойств полученного карбоната лития аккумуляторного качества. Объект исследования – карбонат лития, очищенный до аккумуляторного качества (99,95%).

Методы. Очищенный до аккумуляторного качества карбонат лития использован в синтезе катодного материала – литий-железо-фосфата (LFP). Образец LFP получен по разработанной нами ранее золь-гель методике [15]. Катодная паста для электрода приготовлена по методике, представленной в работах [16, 17]. В качестве анода электрохимической ячейки использован металлический литий, а в качестве катода – синтезированный образец литий-железо-фосфата. Приготовленную пасту наносили тонким равномерным слоем на алюминиевую фольгу (токовод). 1 М раствор $LiPF_6$ в смеси этиленкарбонат–диэтилкарбонат–метилэтилкарбонат (1:1:1) использован как электролит. Все операции по сборке пуговичных батареек проводили в перчаточном боксе (MBraun) в инертной среде. Содержание паров воды и кислорода в атмосфере бокса не превышало 5 миллионных долей. Катодная и анодная части разделялись сепараторами Celgard (Tmax Battery Equipments Limited, Китай).

Рентгенодифракционный анализ синтезиро-

ванных образцов литий-железо-фосфата выполнен на дифрактометре Smart Lab (Rigaku, Япония).

Электрохимические свойства синтезированных материалов изучены методами циклической вольтамперометрии (обратимость реакции) и гальваностатических заряд-разрядных кривых (определение емкости и циклируемости ячейки) на многоканальном потенциостат-гальваностате VMP3 (Bio-Logic SAS, Франция).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам первого этапа настоящей исследовательской работы (получение карбоната лития аккумуляторного качества) можно сделать ряд заключений. Так, например, в связи с низкой селективностью органических катионитов к литию сорбцию примесей целесообразно проводить на ионитах в литиевой форме, оставляя литий в растворе. Из трех коммерческих ионитов марки Purolite (Purolite S930Plus, S940, S950) наиболее эффективным в процессе сорбционной очистки от ионов кальция и магния оказался Purolite S940. Сорбенты Purolite S940 и S950 имеют примерно одинаковое сродство к кальцию, Purolite S930Plus несколько уступает им. Магний более глубоко сорбируется катионитом Purolite S950. Железо и алюминий также сорбируются на испытываемых сорбентах. Влияние

природы аниона (Cl^- , SO_4^{2-}) на сорбируемость примесей не выявлено, в то время как литий в хлоридной форме сорбируется несколько лучше. В изученном диапазоне значений – $\text{pH} = 7, 8$ и 9 – величина pH не сильно влияет на сорбируемость кальция и магния (оптимальное значение $\text{pH} = 8-9$), тогда как увеличение температуры интенсифицирует процесс. Емкость смол по литию напрямую зависит от температуры: емкость по литию ионита Purolite S940 при температуре 40°C примерно в 1,5 раза превышает емкость Purolite S950.

Согласно предложенной в настоящей работе схеме: 1) перевод технического карбоната лития в гидроксид методом каустификации; 2) сорбционная очистка гидроксида лития от примесей (натрия, кальция, магния, алюминия и железа) коммерческим ионитом марки Purolite S940 (или Purolite S950); 3) получение карбоната лития из очищенного гидроксида (осаждение углеаммонийной солью и бикарбонизация углекислым газом), можно получить карбонат лития аккумуляторного сорта – 95,95%.

На втором этапе работ из очищенного карбоната лития золь-гель методом синтезирован, изучен и успешно протестирован на электрохимические свойства электродный материал.

Существуют разные способы получения катодного материала – литий-железо-фосфата (LFP): твердофазный и гидротермальный синтезы, механическая активация, золь-гель метод, микроволновый метод синтеза, спрей-пиролиз, осаждение из газовой фазы, микроэмульсионные технологии и др. [18–20]. Сложность при синтезе LFP возникает из-за окисления Fe^{2+} кислородом воздуха, поэтому предпочтение отдается одноэтапным методам. Среди перечисленных методов золь-гель метод представляет собой эффективный метод, позволяющий контролировать структуру электродных материалов и обеспечивающий наноструктурный однородный состав частиц продукта.

Рентгенограммы синтезированного LFP и LiFePO_4 (эталон для сравнения) представлены на рис. 4. В спектре синтезированного из очищенного нами карбоната лития образце LFP имеются пики, соответствующие стандартному профилю литий-железо-фосфата. Присутствие шумового фона от дифрактограммы затрудняет определение чистоты продукта. Тем не менее в спектре образца LFP наблюдаются пики в области 30° , связанные с наличием примесей: характерный пик примеси помечен «▼» и может соответствовать оксиду железа. Также по спектру на рентгенограмме можно заключить, что в

образце LFP имеются аморфные включения.

На рис. 5, а показаны кривые циклической вольтамперометрии (ЦВА) ЛИА с катодным материалом (LFP), синтезированным на основе очищенного карбоната лития. Циклическая вольтамперометрия данного ЛИА подтверждает высокую интеркаляционную обратимость ионов лития в образцах при указанных пределах потенциалов.

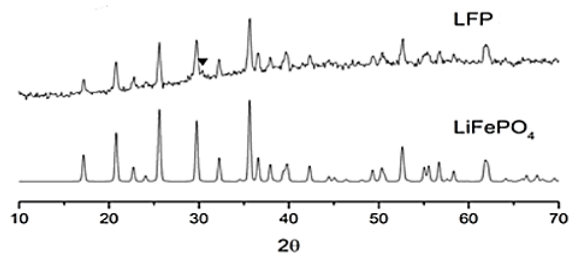


Рис. 4. Рентгенограмма синтезированного литий-железо-фосфата LFP

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of synthesized lithium iron phosphate LFP

Для сравнения были взяты 1-й и 6-й циклы зарядки/разрядки аккумуляторов. Как и ожидалось, ионы лития обратимо интеркалируют/деинтеркалируют из кристаллической решетки, что подтверждается присутствием характерных симметричных пиков при значениях напряжения 3,6 и 3,3 В.

Исходя из полученных данных исследованного ЦВА образца, дальнейшее гальваностатическое тестирование проводили в пределах напряжения 2,5–4,2 В при плотности тока 0,2 С (1 С = 170 мА/г) относительно Li^+/Li (рис. 5, б).

Кривые заряда/разряда ЛИА с катодами из LFP при 1-м и 50-м циклах показывают, что потенциальные плато сохраняются без отличительных отклонений значений потенциалов при циклировании. Это указывает на стабильную работу аккумуляторов. В исследуемом ЛИА первоначальная разрядная емкость равна 100 мАч/г, что составляет 68% от теоретической емкости (1 С = 160 мАч/г). После 50 циклов разрядная емкость увеличилась до 105 мАч/г.

Тестирование синтезированных электродных материалов в структуре литиевых полужеек и пуговичных ячеек показало хорошие электрохимические свойства, стабильную работу аккумуляторов, высокую интеркаляционную обратимость ионов лития в образцах в пределах потенциалов 2,5–4,3 В.

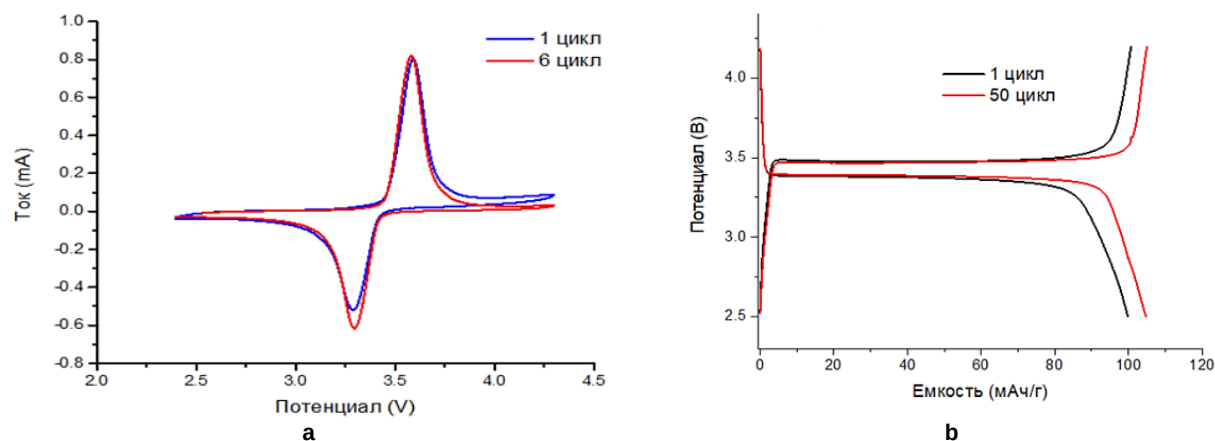


Рис. 5. Электрохимические исследования: а – циклическая вольтамперометрия литий-ионных аккумуляторов с катодом, синтезированным из LFP; б – кривые заряда/разряда литий-ионных аккумуляторов с катодом из LFP

Fig. 5. Electrochemical studies: а – cyclic voltammetry of lithium-ion batteries with a cathode synthesized from LFP; б – charge/discharge curves of lithium-ion batteries with a cathode made of LFP

ВЫВОДЫ

Таким образом, разработана технология получения литиевых электродных материалов на основе карбоната лития из казахстанского сподуменового сырья.

По результатам исследования можно сделать следующие выводы:

- наиболее эффективными для сорбционной очистки литийсодержащих растворов от примесей кальция и магния являются катионообменные смолы марок Purolite S940 и Purolite S950;
- исследование характеристик синтезированного из очищенного до аккумуляторного сорта карбоната лития методом рентгеновской дифракции показало полное соответствие стан-

дартным требованиям, предъявляемым к структуре литий-железо-фосфата, используемого в производстве литий-ионных аккумуляторов;

– при изучении электрохимических свойств синтезированного литий-железо-фосфата методом циклической вольтамперометрии обнаружено, что ионы лития обратимо интеркалируют/деинтеркалируют из кристаллической решетки при значениях напряжения 3,6 и 3,3 В. Кривые заряда/разряда ЛИА с катодом из синтезированного LFP при 1-м и 50-м циклах показывают, что значения потенциального плато сохраняются без существенных отклонений потенциалов при циклировании.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Cho G.-B., Noh J.-P., Sung H.-J., Choi S.-Y., Lee S.-H., Ahn H.-J., et al. Improved electrochemical properties of patterned Si film electrodes // Microelectronic Engineering. 2012. Vol. 89. P. 104–108. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2011.03.141>.
2. Dudney N. J. Thin film micro-batteries // The Electrochemical Society Interface. 2008. Vol. 17, no. 3. P. 44–48. <https://doi.org/10.1149/2.F04083IF>.
3. Bakenov Z., Nakayama M., Wakihara M. A nonflammable lithium polymer battery with high performance for elevated temperature applications // Electrochemical and Solid-State Letters. 2007. Vol. 10, no. 9. P. A208–A211. <https://doi.org/10.1149/1.2750229>.
4. Bakenov Z., Taniguchi I. Electrochemical performance of nanocomposite LiMnPO_4/C cathode materials for lithium batteries // Electrochemistry Communications. 2010. Vol. 12, no. 1. P. 75–78. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.10.039>.
5. Nitta N., Wu F., Lee J. T., Yushin G. Li-ion battery materials: present and future // Materials Today. 2015. Vol. 18, no. 5. P. 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
6. Schmidt O., Hawkes A., Gambhir A., Staffell I. The future cost of electrical energy storage based on experience rates // Nature Energy. 2017. Vol. 6, no. 8. Article number 17110. 8 p. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.110>.
7. Chen J. Recent progress in advanced materials for lithium ion batteries // Materials. 2013. Vol. 6, no. 1. P. 156–183. <https://doi.org/10.3390/ma6010156>.
8. Tarascon J. M., Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // Nature. 2001. Vol. 414. P. 359–367. <https://doi.org/10.1038/35104644>.
9. Yoshino A. The birth of the lithium-ion battery // Angewandte Chemie International Edition. 2012. Vol. 51, no. 24. P. 5798–5800. <https://doi.org/10.1002/anie.201105006>.

10. Armand M., Tarascon J. M. Building better batteries // *Nature*. 2008. Vol. 451. P. 652–657. <https://doi.org/10.1038/451652a>.
11. Zaghib K., Dontigny M., Guerfi A., Charest P., Rodrigues I. R., Mauger A., et al. Safe and fast charging Li-ion battery with long shelf life for power applications // *Journal of Power Sources*. 2011. Vol. 196, no. 8. P. 3949–3954. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.093>.
12. Bishimbayeva G., Zhumabayeva D., Zhan-dayev N., Nalibayeva A., Shestakov K., Levanevsky I., et al. Technological improvement lithium recovery methods from primary resources // *Oriental Journal of Chemistry*. 2018. Vol. 34, no. 6. P. 2762–2769. <https://doi.org/10.13005/ojc/340611>.
13. Жанабаева А. К., Налибаева А. М., Би-шимбаева Г. К., Жумабаева Д. С., Абдикалыков Е. Н. Оптимизация сернокислотного метода переработки сподуменового сырья для получения карбоната лития аккумуляторного сорта // *Инновации в области естественных наук как основа экспортоориентированной индустриализации Казахстана: материалы Международной науч.-практ. конф. (г. Алматы, 04–05 апреля 2019 г.)*. Алматы: Изд-во РГП «НЦ КПМС РК», 2019. С. 354–357.
14. Жумабаева Д. С., Жанабаева А. К., Налибаева А. М., Бишимбаева Г. К. Доочистка технического карбоната лития до аккумуляторного качества // *Фундаментальные и прикладные научные исследования: актуальные вопросы, достижения и инновации: сб. ст. XXVII Междунар. науч.-практ. конф. (г. Пенза, 15 октября 2019 г.)*. Пенза: МЦНС «Наука и Просвещение», 2019. С. 25–28.
15. Bishimbayeva G. K., Zhumabayeva D. S., Zhanabayeva A. K., Nalibayeva A. M., Abdikalykov E. N., Bakenov Zh. B. Prospects for creating a full cycle of lithium production in Kazakhstan – from ore processing to lithium batteries // *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of Chemistry and Technology*. 2020. Vol. 5, no. 443. P. 38–45. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.78>.
16. Bishimbayeva G. K., Zhanabayeva A. K., Kurmanbayeva I., Nalibayeva A. M., Zhumabayeva D. S., Bakenov Zh. B. Synthesis and modification of LiFePO₄ cathode materials for lithium-ion batteries by aerosol pyrolysis method // *Functional Materials*. 2020. Vol. 27, no. 3. P. 581–586. <https://doi.org/10.15407/fm27.03.581>.
17. Zhumabayeva D. S., Bishimbayeva G. K., Zhanabayeva A. K., Nalibayeva A. M., Abdikalykov Y. N. Full cycle technology of lithium electrode materials for lib from domestic raw materials // *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of Geology and Technical Sciences*. 2020. Vol. 3, no. 441. P. 211–214. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-170x.77>.
18. Takahashi M., Tobishima Sh., Takei K., Sakurai Y. Characterization of LiFePO₄ as the cathode material for rechargeable lithium batteries // *Journal of Power Sources*. 2001. Vol. 97-98. P. 508–511. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00728-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00728-5).
19. Fey G. T.-K., Lu T.-L. Morphological characterization of LiFePO₄/C composite cathode materials synthesized via a carboxylic acid route // *Journal of Power Sources*. 2008. Vol. 178, no. 2. P. 807–814. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.09.039>.
20. Satyavani T. V. S. L., Srinivas Kumar A., Subba Rao P. S. V. Methods of synthesis and performance improvement of lithium iron phosphate for high-rate Li-ion batteries: A review // *Engineering Science and Technology, an International Journal*. 2016. Vol. 9, no. 1. P. 178–188. <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2015.06.002>.
1. Cho G.-B., Noh J.-P., Sung H.-J., Choi S.-Y., Lee S.-H., Ahn H.-J., et al. Improved electro-chemical properties of patterned Si film electrodes. *Microelectronic Engineering*. 2012;89:104-108. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2011.03.141>.
2. Dudney N. J. Thin film micro-batteries. *The Electrochemical Society Interface*. 2008;17(3):44-48. <https://doi.org/10.1149/2.F04083IF>.
3. Bakenov Z., Nakayama M., Wakihara M. A nonflammable lithium polymer battery with high performance for elevated temperature applications. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2007;10(9):A208-A211. <https://doi.org/10.1149/1.2750229>.
4. Bakenov Z., Taniguchi I. Electrochemical performance of nanocomposite LiMnPO₄/C cathode materials for lithium batteries. *Electrochemistry Communications*. 2010;12(1):75-78. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.10.039>.
5. Nitta N., Wu F., Lee J. T., Yushin G. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today*. 2015;18(5):252-264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
6. Schmidt O., Hawkes A., Gambhir A., Staffell I. The future cost of electrical energy storage based on experience rates. *Nature Energy*. 2017;6(8). Article number 17110. 8 p. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.110>.
7. Chen J. Recent progress in advanced materials for lithium ion batteries. *Materials*. 2013;6(1):156-183. <https://doi.org/10.3390/ma6010156>.
8. Tarascon J. M., Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*.

2001;414:359-367. <https://doi.org/10.1038/35104644>.

9. Yoshino A. The birth of the lithium-ion battery. *Angewandte Chemie International Edition*. 2012;51(24):5798-5800. <https://doi.org/10.1002/anie.201105006>.

10. Armand M., Tarascon J. M. Building better batteries. *Nature*. 2008;451:652-657. <https://doi.org/10.1038/451652a>.

11. Zaghib K., Dontigny M., Guerfi A., Charest P., Rodrigues I. R., Mauger A., et al. Safe and fast charging Li-ion battery with long shelf life for power applications. *Journal of Power Sources*. 2011;196(8):3949-3954. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.093>.

12. Bishimbayeva G., Zhumabayeva D., Zhandayev N., Nalibayeva A., Shestakov K., Levanevsky I., et al. Technological improvement lithium recovery methods from primary resources. *Oriental Journal of Chemistry*. 2018;34(6):2762-2769. <https://doi.org/10.13005/ojc/340611>.

13. Zhanabaeva A. K., Nalibaeva A. M., Bishimbayev G. K., Zhumabaeva D. S., Abdikalykov Y. N. Optimization of the sulfuric acid method for processing spodumene raw materials to obtain battery-grade lithium carbonate. In: *Innovatsii v oblasti estestvennykh nauk kak osnova eksportoorientirovannoi industrializatsii Kazakhstana: materialy Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii = Innovations in the field of natural sciences as the basis of export-oriented industrialization of Kazakhstan: Proceedings of the International Scientific and Practical Conference, 04–05 April 2019, Almaty. Almaty; 2019, p. 354-357. (In Russian).*

14. Zhumabaeva D. S., Zhanabaeva A. K., Nalibaeva A. M., Bishimbayev G. K. Final purification of industrial lithium carbonate to battery quality. In: *Fundamental'nye i prikladnye nauchnye issledovaniya: aktual'nye voprosy, dostizheniya i innovatsii: sbornik statei XXVII Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii = Basic and applied scientific research: current issues, achievements and innovations: Proceedings of XXVII International*

Scientific and Practical Conference, 15 October 2019, Penza. Penza; MTsNS "Nauka i Prosveshchenie", 2019, p. 25-28. (In Russian).

15. Bishimbayeva G. K., Zhumabayeva D. S., Zhanabayeva A. K., Nalibayeva A. M., Abdikalykov E. N., Bakenov Zh. B. Prospects for creating a full cycle of lithium production in Kazakhstan – from ore processing to lithium batteries. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of Chemistry and Technology*. 2020;5(443):38-45. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-1491.78>.

16. Bishimbayeva G. K., Zhanabayeva A. K., Kurmanbayeva I., Nalibayeva A. M., Zhumabayeva D. S., Bakenov Zh. B. Synthesis and modification of LiFePO₄ cathode materials for lithium-ion batteries by aerosol pyrolysis method. *Functional Materials*. 2020;27(3):581-586. <https://doi.org/10.15407/fm27.03.581>.

17. Zhumabayeva D. S., Bishimbayeva G. K., Zhanabaeva A. K., Nalibayeva A. M., Abdikalykov Y. N. Full cycle technology of lithium electrode materials for lib from domestic raw materials. *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of Geology and Technical Sciences*. 2020;3(441):211-214. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-170x.77>.

18. Takahashi M., Tobishima Sh., Takei K., Sakurai Y. Characterization of LiFePO₄ as the cathode material for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*. 2001;97-98:508-511. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00728-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00728-5).

19. Fey G. T.-K., Lu T.-L. Morphological characterization of LiFePO₄/C composite cathode materials synthesized via a carboxylic acid route. *Journal of Power Sources*. 2008;178(2):807-814. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.09.039>.

20. Satyavani T. V. S. L., Srinivas Kumar A., Subba Rao P. S. V. Methods of synthesis and performance improvement of lithium iron phosphate for high-rate Li-ion batteries: A review. *Engineering Science and Technology, an International Journal*. 2016;9(1):178-188. <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2015.06.002>.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

А. К. Жанабаева,
докторант PhD,
Казахстанско-Британский технический
университет,
050000, г. Алматы, ул. Валиханова, 106,
Казахстан;
ведущий инженер,
Институт топлива, катализа и электрохимии
им. Д. В. Сокольского,
050010, г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142,
Республика Казахстан,
a.zhanabayeva@ifce.kz

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Assem K. Zhanabayeva,
PhD Student,
Kazakh-British Technical University,
106, Valikhanov St., Almaty, 050000,
Kazakhstan;
Leading Engineer,
D. V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis
and Electrochemistry,
142, Kunaev St., Almaty, 050010,
Kazakhstan,
a.zhanabayeva@ifce.kz
<https://orcid.org/0000-0002-4738-9012>

<https://orcid.org/0000-0002-4738-9012>

Г. К. Бишимбаева,

д.т.н., профессор, главный научный сотрудник,
Институт топлива, катализа
и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
050010, г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142,
Республика Казахстан,
g.bishimbayeva@ifce.kz
<https://orcid.org/0000-0002-8243-1124>

Д. С. Жумабаева,

доктор философии по химической инженерии,
старший научный сотрудник,
Институт топлива, катализа
и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
050010, г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142,
Республика Казахстан,
d.zhumabayeva@ifce.kz
<https://orcid.org/0000-0002-6843-1056>

А. М. Налибаева,

к.х.н., научный сотрудник,
Институт топлива, катализа и электрохимии
им. Д. В. Сокольского,
050010, г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142,
Республика Казахстан,
a.nalibayeva@ifce.kz
<https://orcid.org/0000-0003-3976-5134>

Е. Н. Абдикалыков,

ведущий инженер,
Институт топлива, катализа
и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
050010, г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142,
Республика Казахстан,
y.abdikalykov@ifce.kz
<https://orcid.org/0000-0003-0502-942X>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад
в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта
интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили оконча-
тельный вариант рукописи.*

Информация о статье

*Поступила в редакцию 14.11.2021.
Одобрена после рецензирования 15.02.2022.
Принята к публикации 28.02.2022.*

Gaukhar K. Bishimbayeva,

Dr. Sci. (Engineering), Professor,
Chief Researcher,
D. V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis
and Electrochemistry,
142, Kunaev St., Almaty, 050010,
Kazakhstan,
g.bishimbayeva@ifce.kz
<https://orcid.org/0000-0002-8243-1124>

Dinara S. Zhumabayeva,

Doctor of Philosophy
on speciality Chemical Engineering,
Senior Researcher,
D. V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis
and Electrochemistry,
142, Kunaev St., Almaty, 050010,
Kazakhstan,
d.zhumabayeva@ifce.kz
<https://orcid.org/0000-0002-6843-1056>

Arailym M. Nalibayeva,

Cand. Sci. (Chemistry), Researcher,
D. V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis
and Electrochemistry,
142, Kunaev St., Almaty, 050010,
Kazakhstan,
a.nalibayeva@ifce.kz
<https://orcid.org/0000-0003-3976-5134>

Yerlan N. Abdikalykov,

Leading Engineer,
D. V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis
and Electrochemistry,
142, Kunaev St., Almaty, 050010,
Kazakhstan,
y.abdikalykov@ifce.kz
<https://orcid.org/0000-0003-0502-942X>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests re-
garding the publication of this article.

*The final manuscript has been read and approved
by all the co-authors.*

Information about the article

*The article was submitted 14.11.2021.
Approved after reviewing 15.02.2022.
Accepted for publication 28.02.2022.*