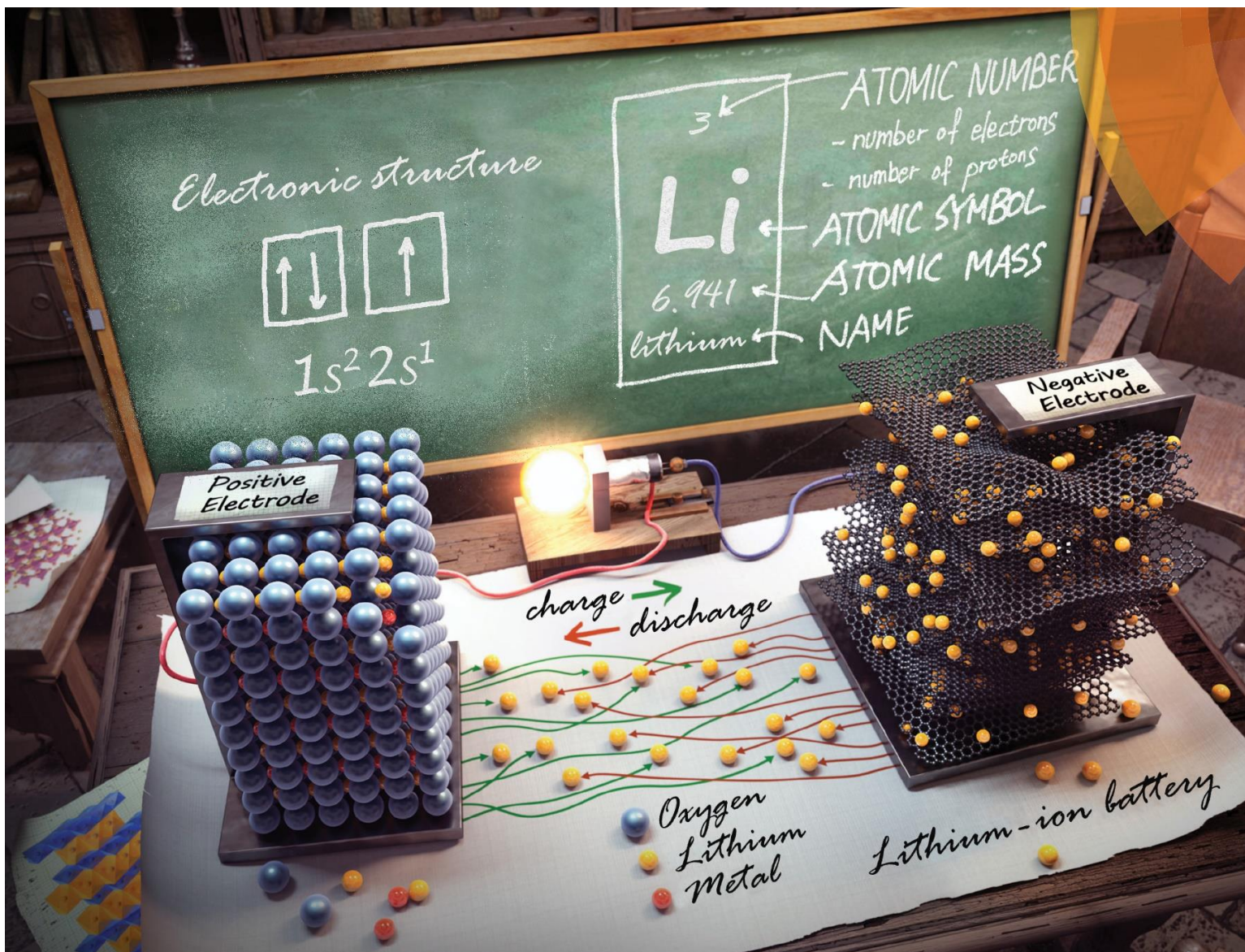

Распылительная сушка в синтезе электродных материалов

Артем М. Абакумов

Центр энергетических технологий, Сколтех

Литий-ионный аккумулятор (ЛИА)



Техническая спецификация катодных материалов

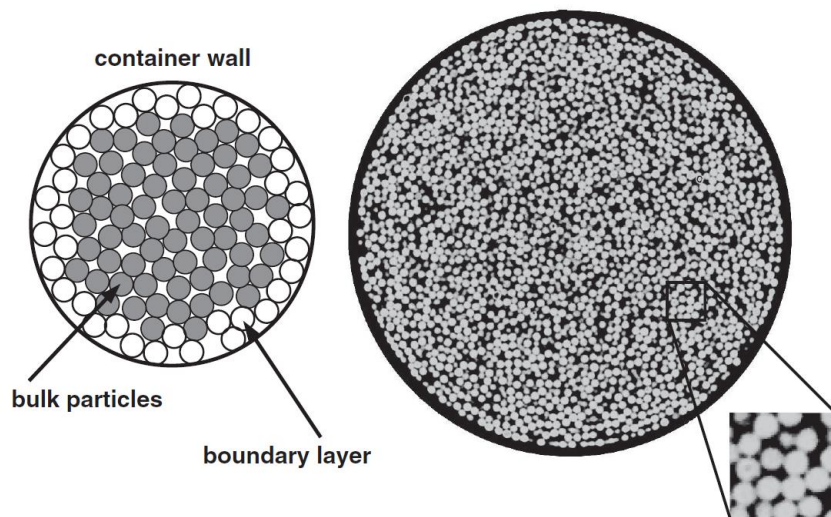
Параметр	Значение	Важно для:	Зависит от:
Внешний вид	Пепельно-черный порошок	← однородность	← химическая гомогенность ← пористость агломератов ← количество структурных дефектов
Удельная разрядная емкость, при токах заряда/разряда 0.1С/0.1С, мАч/г, не менее	180	← удельная энергия	← химическая гомогенность ← пористость агломератов ← количество структурных дефектов
Удельная разрядная емкость, при токах заряда/разряда 0.5С/0.5С, мАч/г, не менее	160	← скорость заряда/разряда	← пористость агломератов ← размер первичных частиц ← распределение по размерам ← форма агломератов (сферичность)
Удельная поверхность, м ² /г, в пределах	0.3–2.5	← кулоновская эффективность ← деградация	← пористость агломератов ← размер первичных частиц ← распределение по размерам ← форма агломератов (сферичность)
Плотность утряски, г/см ³ , в пределах	2.1–2.5	← плотность энергии	← пористость агломератов ← размер первичных частиц ← распределение по размерам ← форма агломератов (сферичность)
Распределение размеров частиц:			
-D ₁₀	≥ 5 мкм;		
-D ₅₀	9 - 15 мкм;	← однородность электродной смеси	← распределение по размерам агломератов
-D ₉₀	≤ 25 мкм;	← дефектность электродного слоя	← распределение по размерам агломератов
-D _{макс}	≤ 50 мкм		
Идентификация порошка рентгенофазовым анализом	Соответствие PDF-4 #056-0147 с отклонением в объеме элементарной ячейки не выше 1%.	← наличие примесей	← элементный состав ← содержание посторонних элементов ← содержание кислорода
Содержание влаги, вес.%, не более	0.2	← смешиваемость с неводным растворителем ← деградация	← контакт с воздухом ← качество упаковки ← условия хранения
pH водной вытяжки, не более	11.7	← пассивация, коррозия Al	← остаточный LiOH
Деградация удельной емкости за 300 циклов, %, не более	15	← циклический ресурс	← множество факторов

Упаковка частиц катодного материала

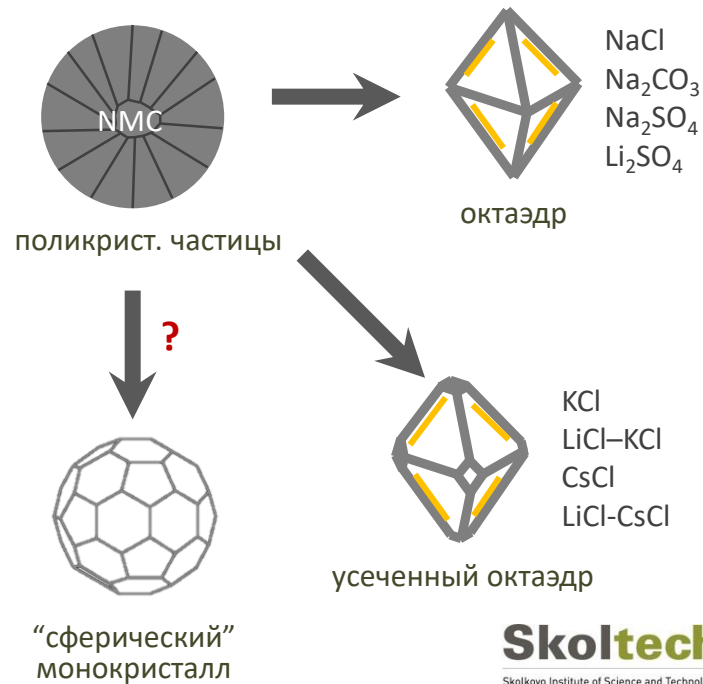
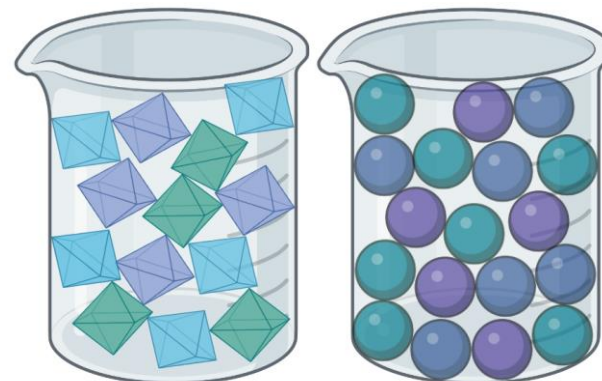
Как повысить насыпную плотность с утряской?

Плотнейшая упаковка одинаковых шаров:
максимальная плотность упаковки 0.7405

Случайная плотная упаковка:
плотность упаковки 0.625 – 0.641



Случайная упаковка октаэдров и сфер



Упаковка частиц катодного материала

Создание полифракционных смесей

Количественное соотношение тонкой и крупной фракций:

$$\frac{m_s}{m_l} = \frac{\rho_s}{\rho_l} \phi_s \left(\frac{1 - \phi_l}{\phi_l} - K \frac{r_s}{r_l} \right)$$

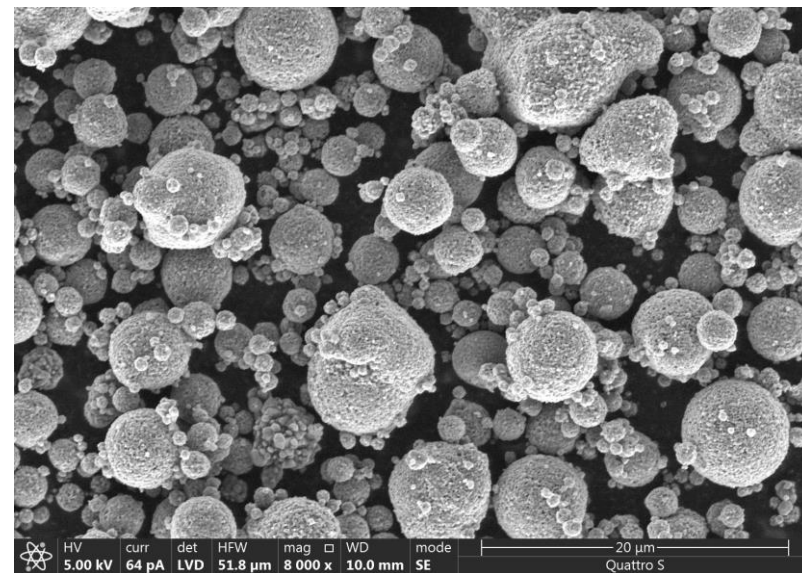
m_s, m_l – массы тонкой и крупной фракций

ρ_s, ρ_l – плотности материала тонкой и крупной фракций

ϕ_s, ϕ_l – относительные плотности упаковок тонкой и крупной фракций

r_s, r_l – радиусы зерен тонкой и крупной фракций

K - константа



Соотношение размеров зерен тонкой и крупной фракций:

$$D_n = 0.15D_{n-1} = (0.15)^{n-1}D_1$$

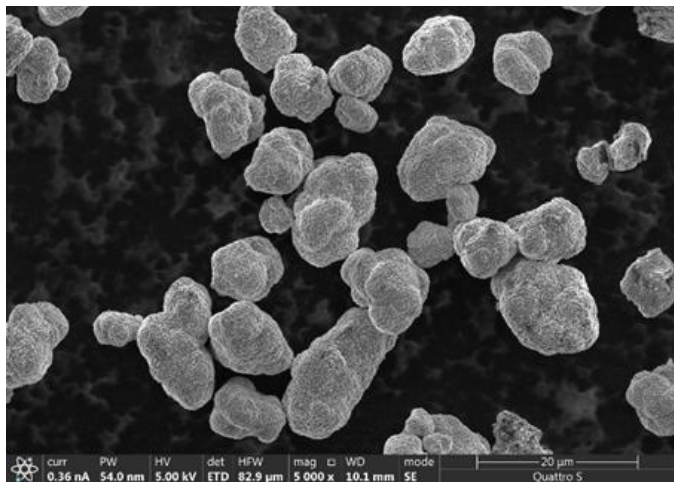
D_n – диаметр зерна фракции с номером n

Типично: 70-30% (двухфракционная смесь), 65-25-10% (трехфракционная смесь)

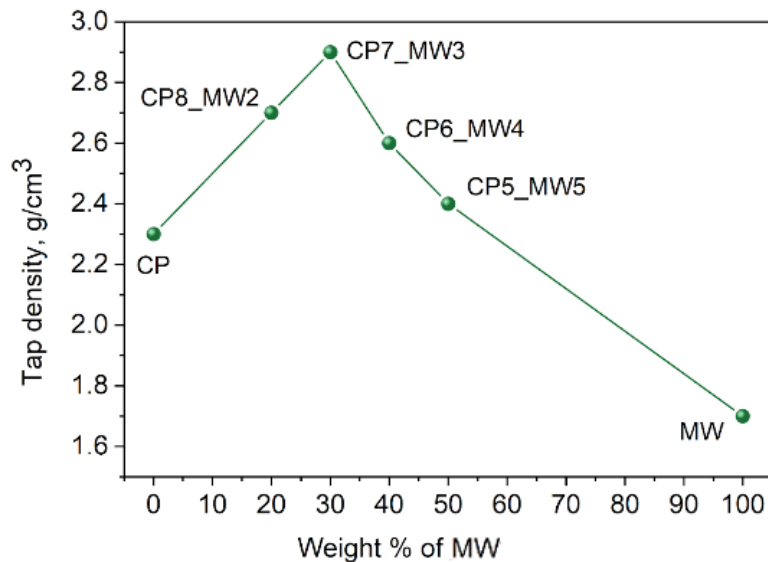
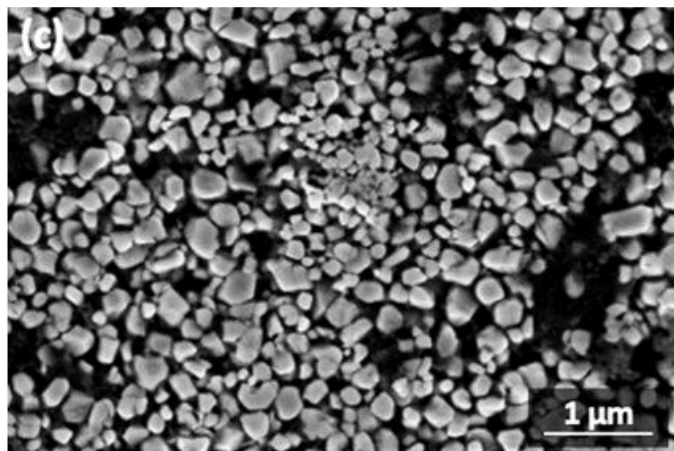
$D_1 \sim 15$ мкм, $D_2 \sim 2.3$ мкм, $D_3 \sim 0.3$ мкм

Упаковка частиц катодного материала

Агломерированный NMC811 (соосаждение)

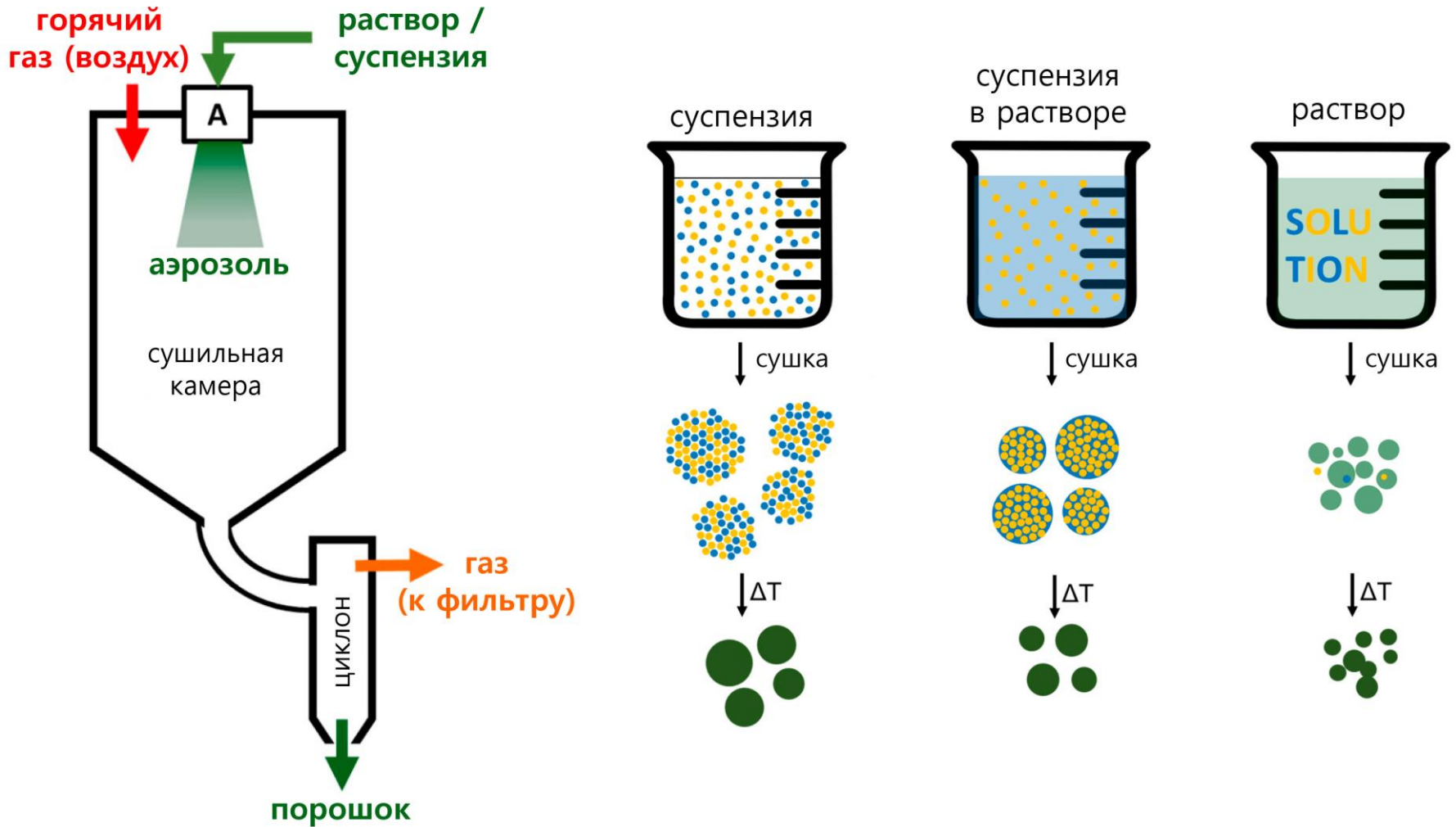


Неагломерированный NMC811
(микроволновой метод)



	Плотн. утряски, г/см ³	Разрядная емкость, мАч/г						Емкость при 1С, %	
		0.1C	0.2C	0.5C	1C	2C	5C	100 циклов	200 циклов
MW	1.7	203	192	178	165	151	130	91	84
CP	2.3	199	192	178	165	156	131	90	77
CP7_MW3	2.9	202	194	182	165	144	120	93	85

Принцип действия распылительной сушки



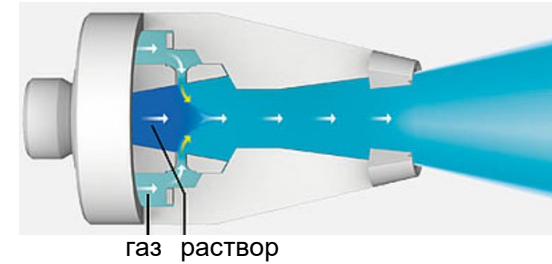
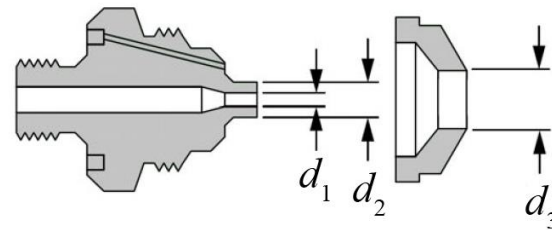
Распылительные сушилки



Распылительные сушилки



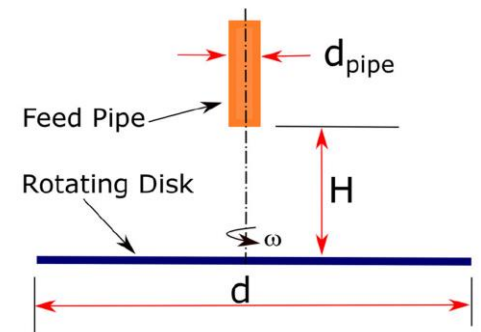
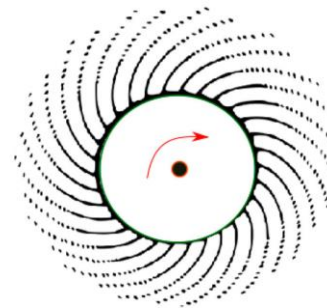
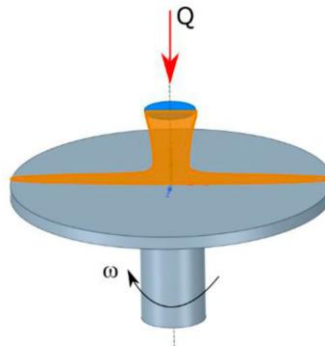
Пневматическая (двухфазная, водовоздушная) форсунка



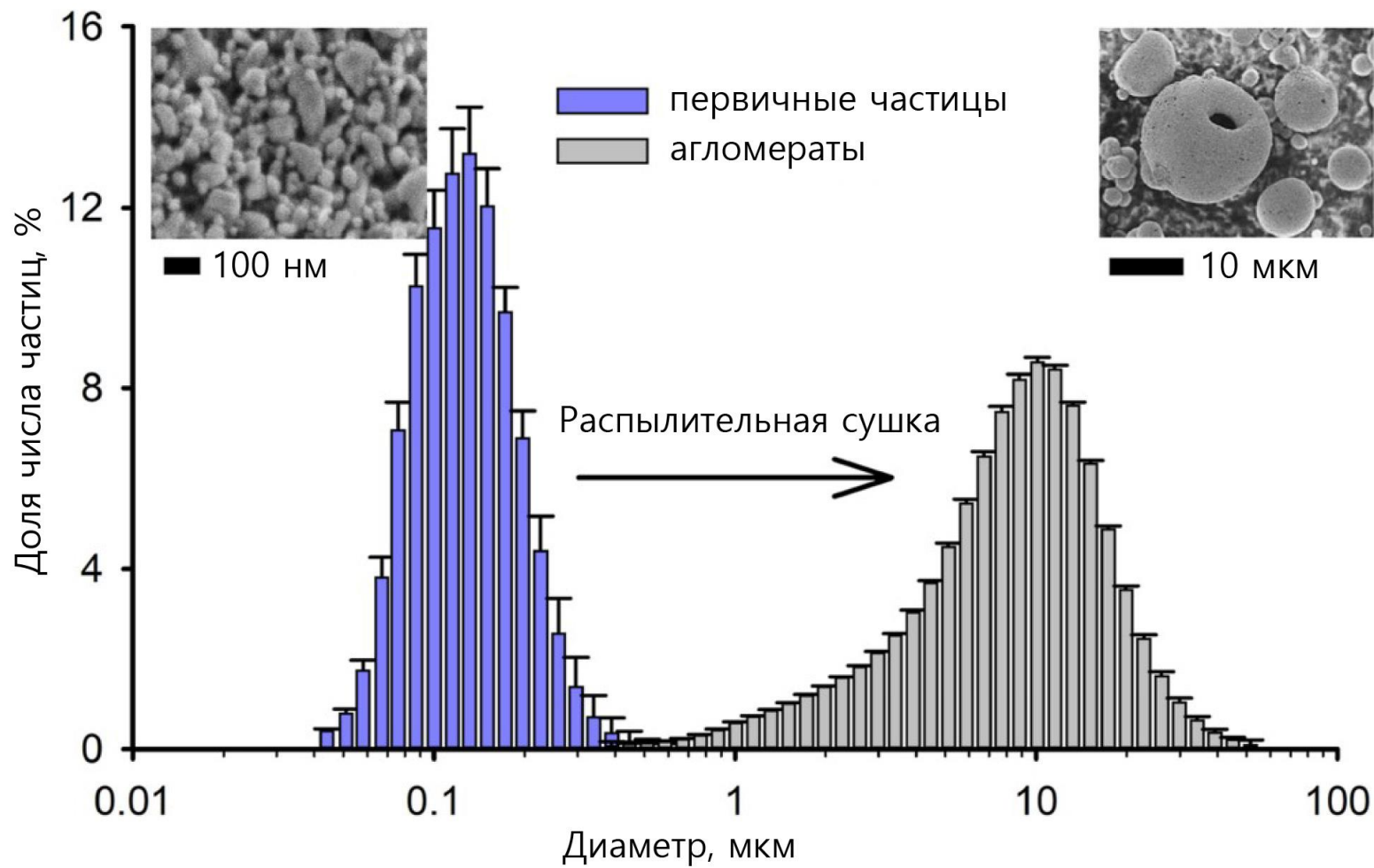
Размеры форсунки	n_1	n_{1A}	n_2	n_{2A}	n_3	n_{3A}	n_4
d_1	406	406	508	508	711	711	1530
d_2	1270	1270	1270	1270	1270	1270	2550
d_3	1626	1778	1626	1778	1626	1778	3060



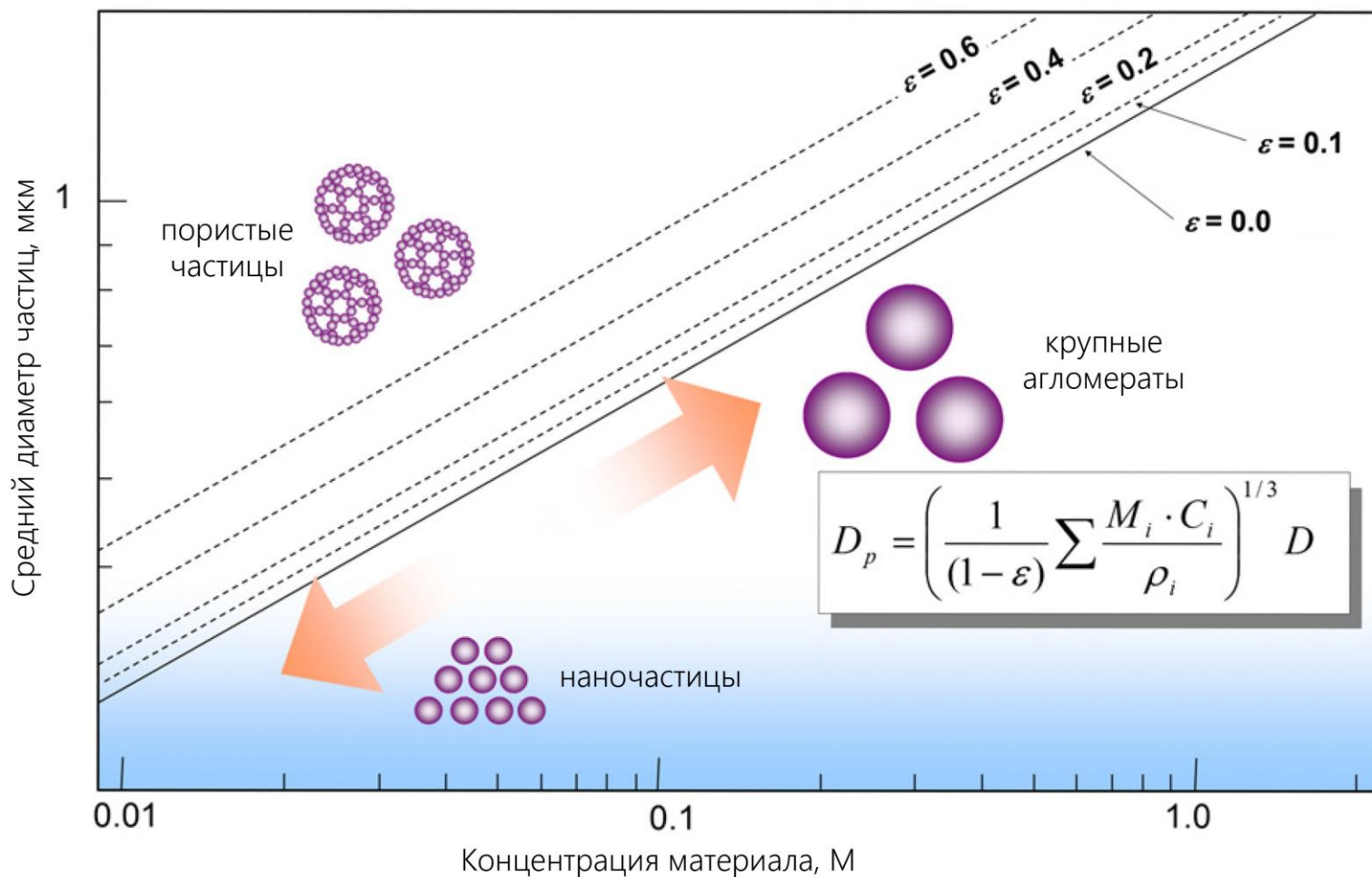
Роторный (центробежный) дисковый распылитель



Агломерация и размеры частиц



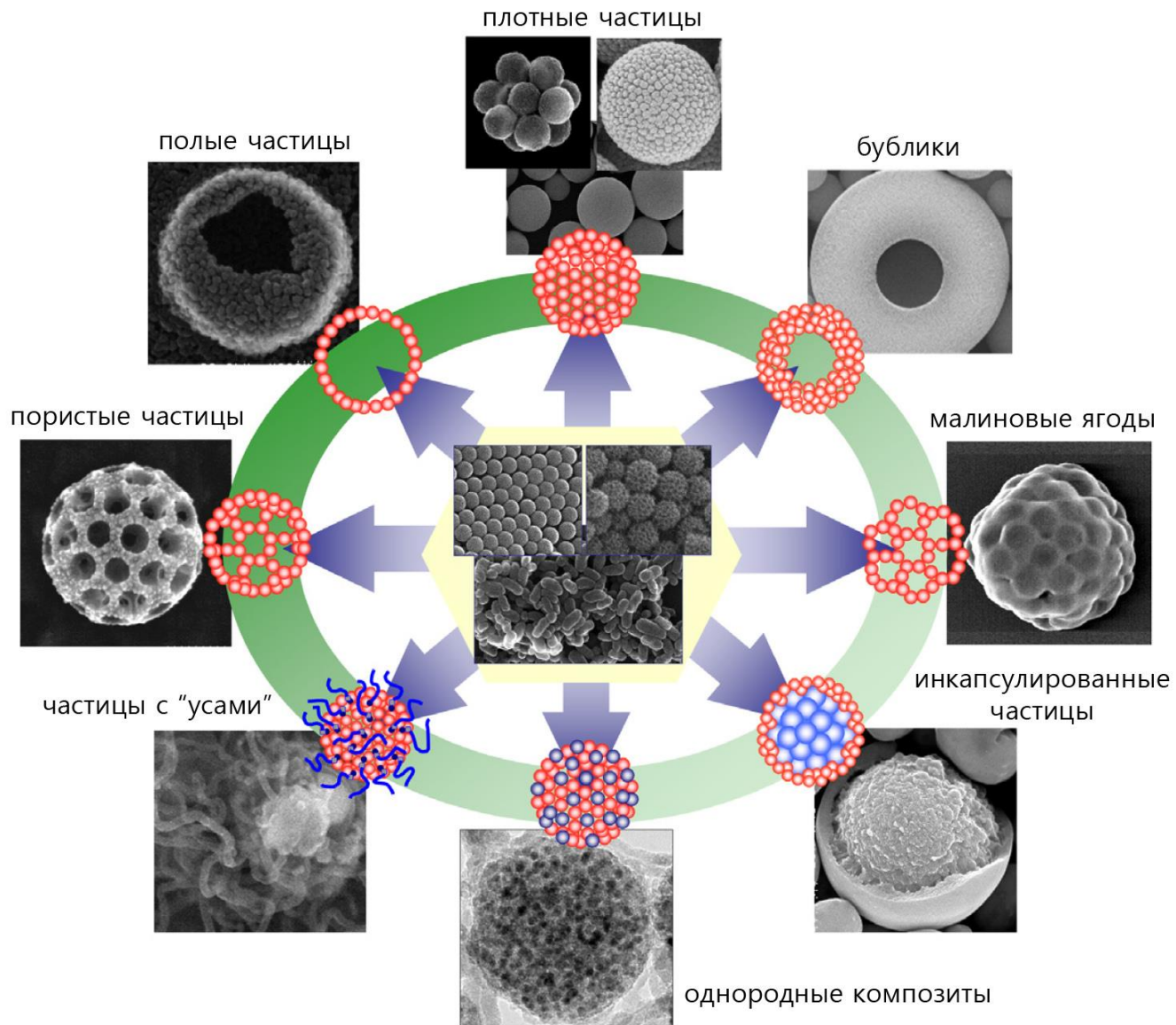
Агломерация и размеры частиц



C_i – концентрация компонента i
 M_i – молярная масса компонента i
 ρ_i – плотность компонента i

D – диаметр капли
 D_p – диаметр частицы
 ϵ - пористость

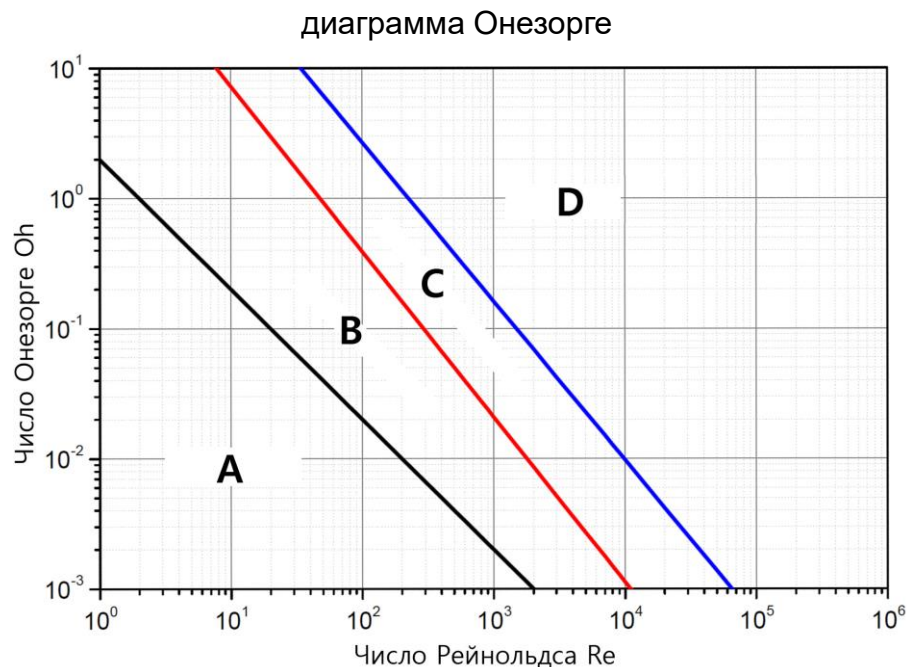
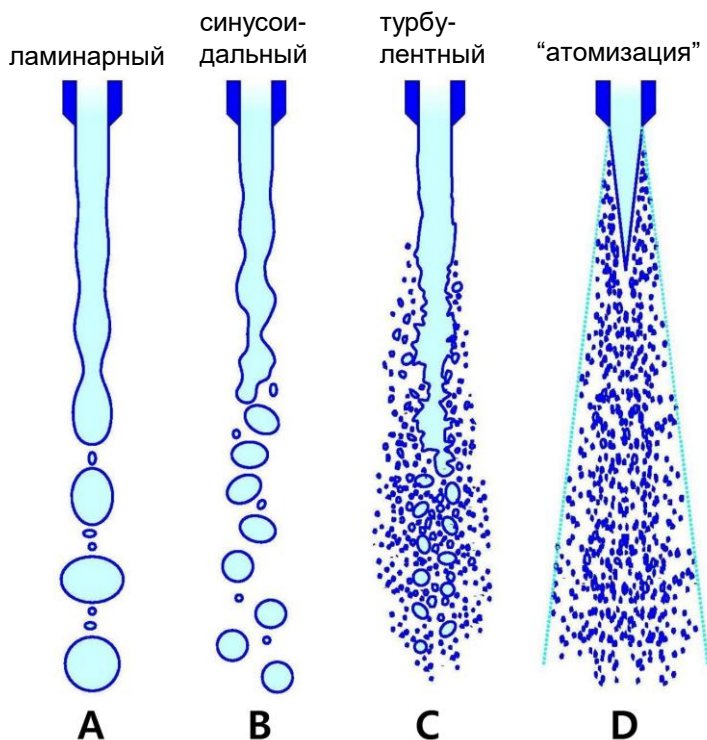
Морфология частиц



Первичная атомизация

размер частиц $\sim f$ (параметры распыления)

свойства суспензии, геометрия форсунки, скорость потока



Oh – число Онезорге

Re – число Рейнольдса

ρ – плотность жидкости, кг/м³

d – диаметр форсунки, м

u – скорость истечения из форсунки, м/с

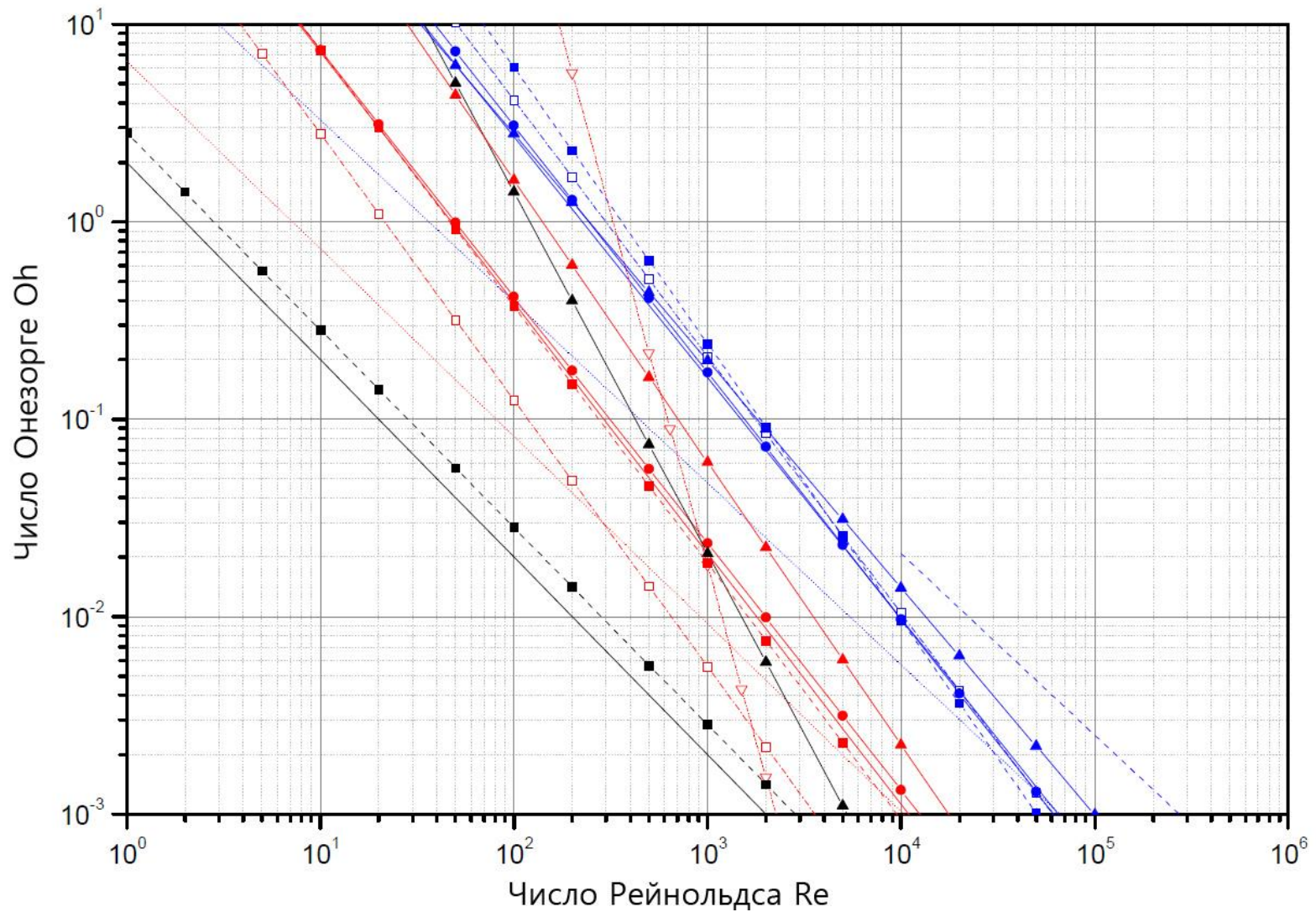
μ – вязкость жидкости, Па·с

σ – коэфф. поверхностного натяжения, Н/м

$$Oh = \frac{\mu}{\sqrt{\rho \sigma d}} \sim \frac{\text{вязкостные силы}}{\sqrt{\text{инерция} \cdot \text{поверхностное натяжение}}}$$

$$Re = \frac{\rho d u}{\mu} \sim \frac{\text{силы инерции}}{\text{вязкостные силы}} - \text{ламинарное/турбулентное течение}$$

Первичная атомизация

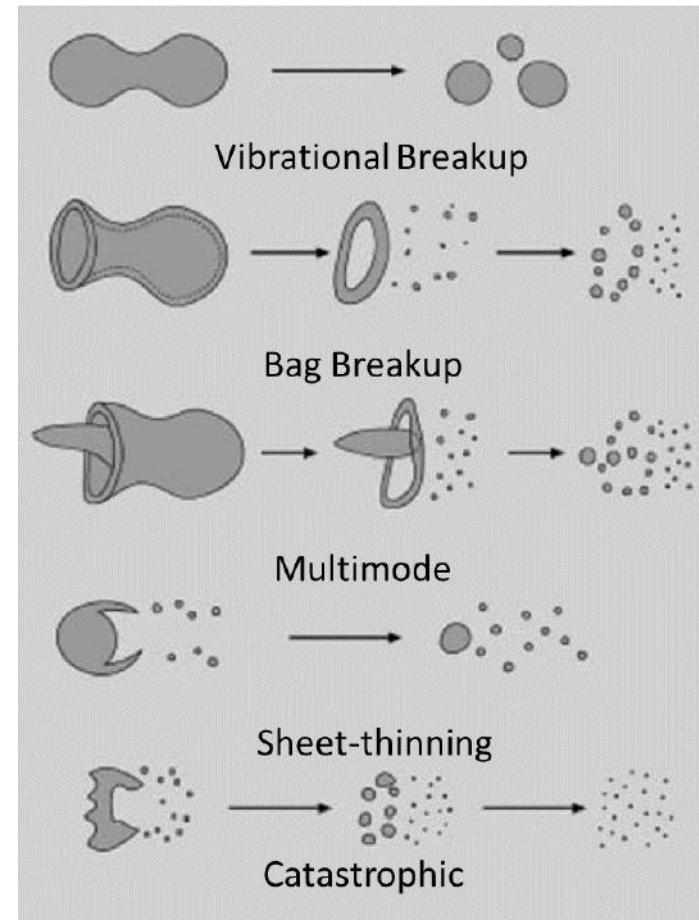
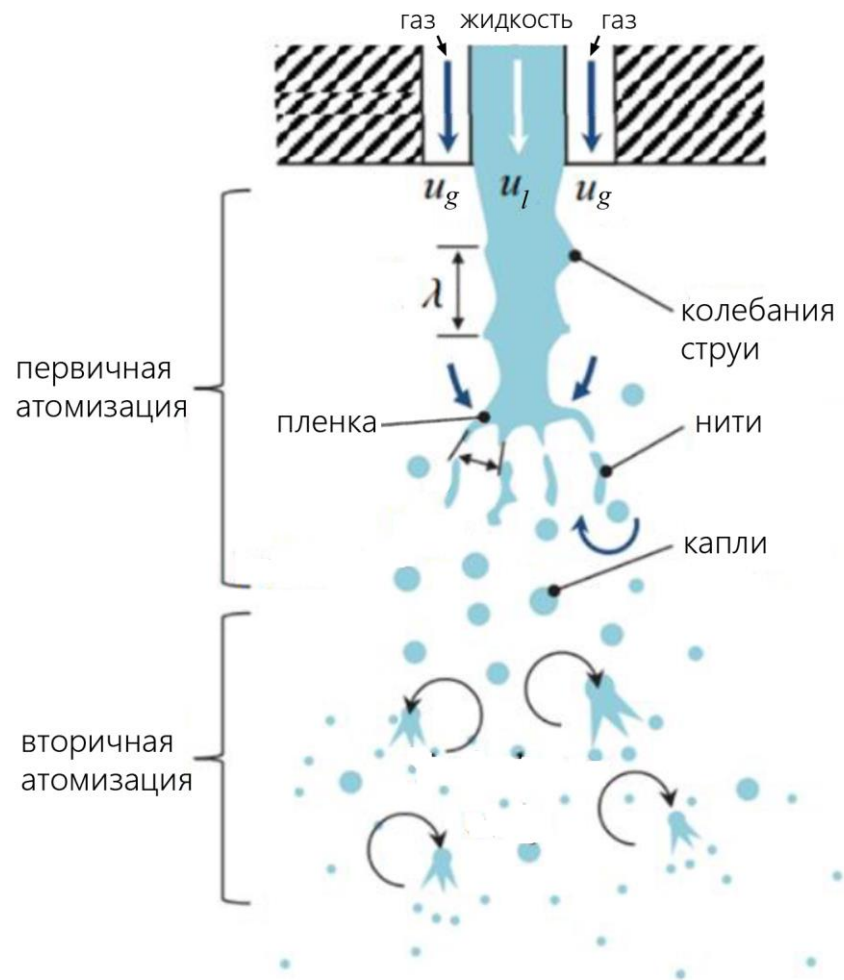


Первичная атомизация

	Oh =		
	A to B	B to C	C to D
Ohnesorge (1936)	-	$135 \text{ Re}^{-1.27}$	$741 \text{ Re}^{-1.22}$
Meisse (1955)	-	-	$100 \text{ Re}^{-0.92}$ $\text{Re} > 10^4$
Meisse's (1955) plot of Ohnesorge (1936)	-	$6.5 \text{ Re}^{-0.95}$	$27.3 \text{ Re}^{-0.92}$
Reitz (1978) cited in Lefebvre (1989)	-	$62.6 \text{ Re}^{-1.35}$	$1650 \text{ Re}^{-1.30}$
Grant and Middleman (1966)	-	$9.35 \times 10^8 \text{ Re}^{-3.57}$ $640 < \text{Re} < 1500$	-
Ohnesorge (1936) cited in Bayvel and Orzechowski (1993)	-	$132 \text{ Re}^{-1.25}$	$970 \text{ Re}^{-1.25}$
Lyshevskii (1963) cited in Bayvel and Orzechowski (1993)	$6465 \text{ Re}^{-1.83}$	$1176 \text{ Re}^{-1.43}$	$557 \text{ Re}^{-1.55}$
ICI	$\sqrt{8} \text{ Re}^{-1}$	$148 \text{ Re}^{-1.30}$	$3820 \text{ Re}^{-1.40}$
Scheele and Meister (1968b)	2 Re^{-1}	-	-

Вторичная атомизация

размер частиц $\sim f$ (взаимодействие потоков жидкости и газа)

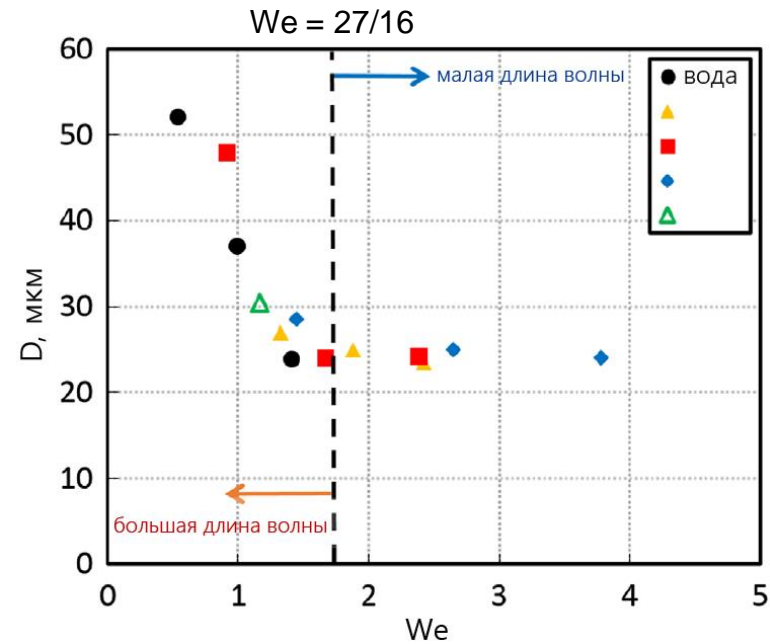
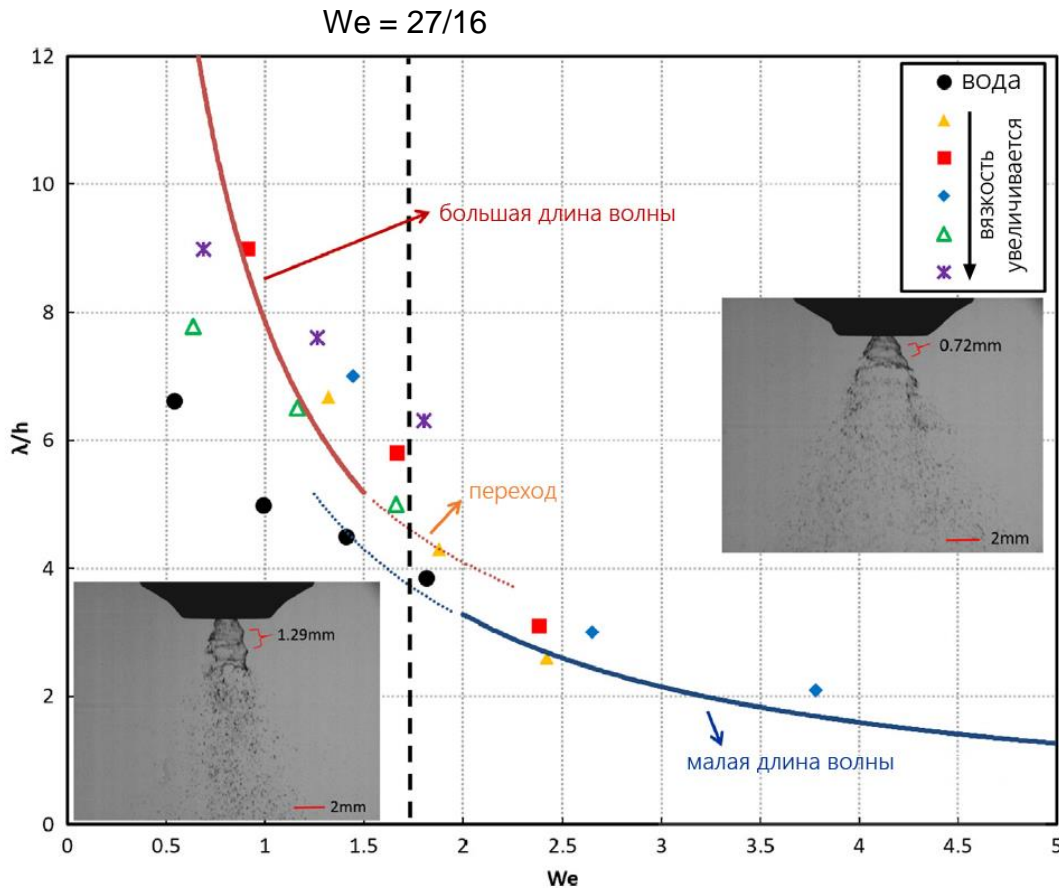


Вторичная атомизация

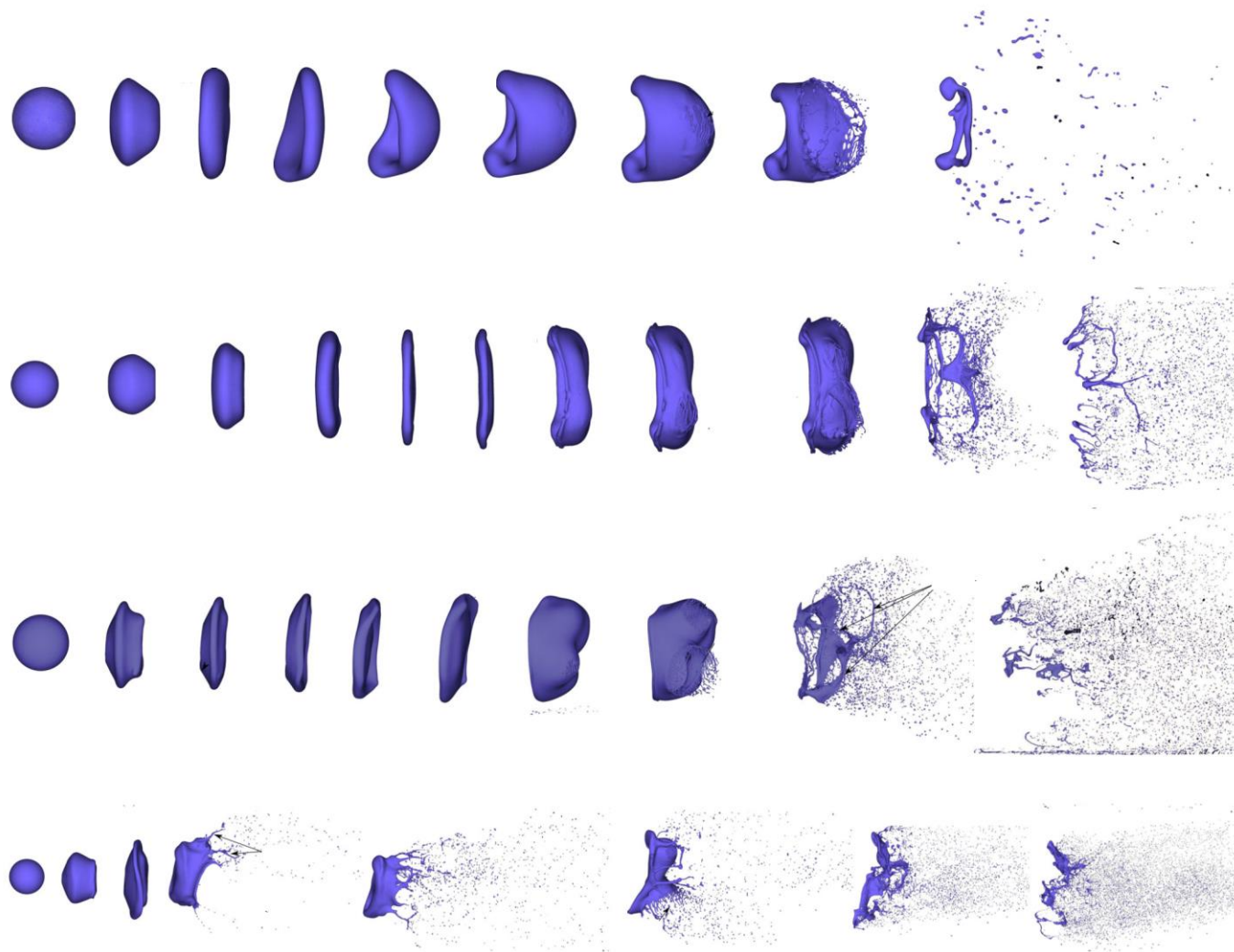
We – число Вебера

$$We = \frac{\rho_g d (u_g - u_l)^2}{\sigma} \sim \frac{\text{силы инерции}}{\text{силы поверхностного натяжения}}$$

u_g – скорость потока газа
 u_l – скорость потока жидкости
 ρ_g – плотность газа

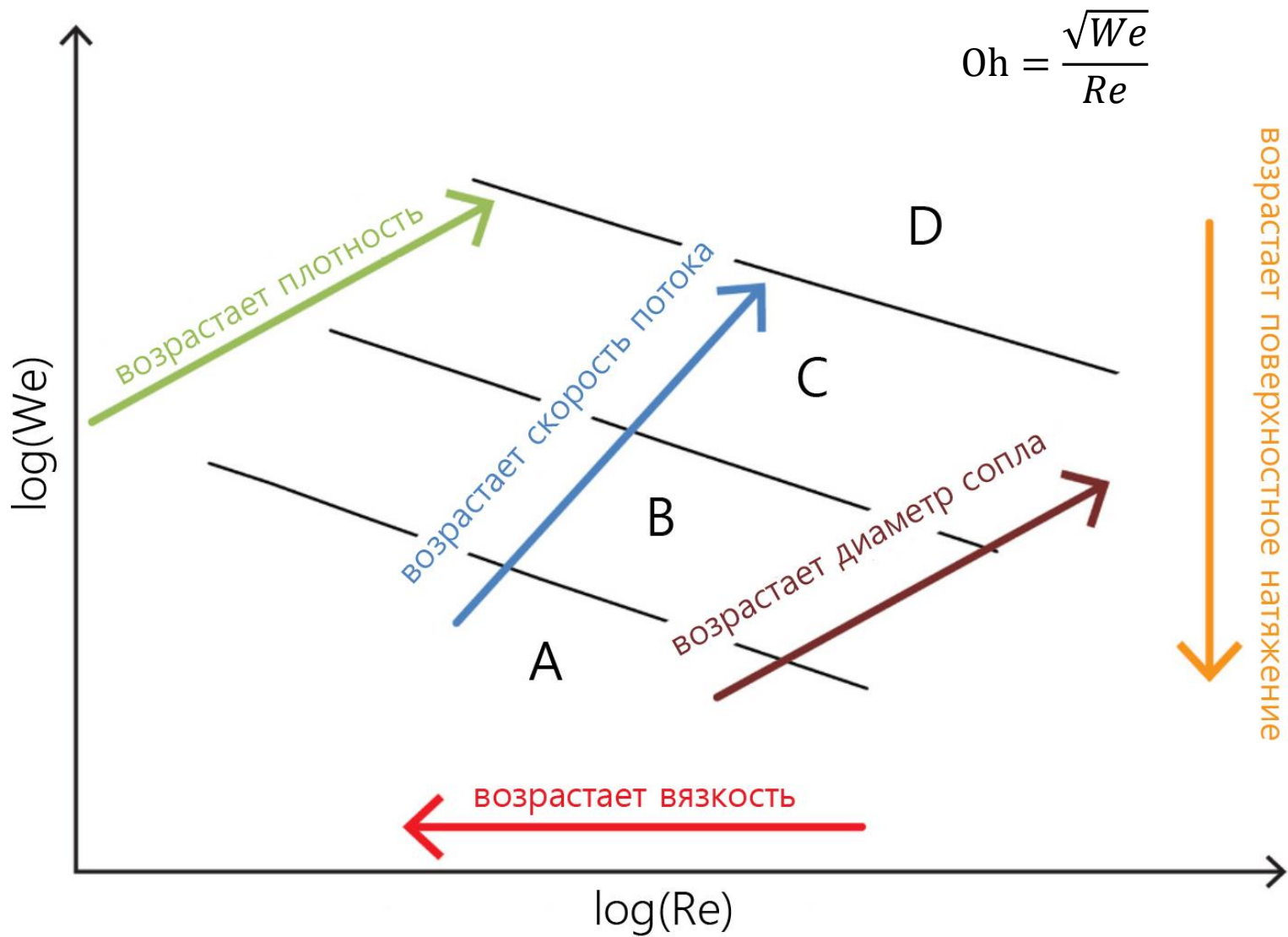


Вторичная атомизация



увеличение
числа Вебера

Влияние всех факторов



Влияние всех факторов

D



C



B



Расчет размера капель

зависимость размеров капель от условий распыления

Internal mixing nozzle subclassification	Equations	External mixing nozzle subclassification	Equations
Air assist	$D_{0.5} = 200v_L^{0.5} m_L^{0.1} \left(1 + \frac{1}{ALR}\right)^{0.5} h^{0.1} \sigma_L^{0.2} \rho_A^{-0.3} u_R^{-1.0}$ $D_{0.5} = \left[200v_L^{0.5} m_L^{0.1} \left(1 + \frac{1}{ALR}\right)^{0.5} h^{0.1} \sigma_L^{0.2} \rho_A^{-0.3} u_R^{-1.0}\right] \left[1 + 2.5\left(\frac{1}{ALR}\right)^{0.6} m_L^{0.1}\right]$ $\frac{MMD}{SMD} = 1.2$ $D_{32} = 14E - 6\left(\frac{d_c}{ALR}\right)^{0.75}$ $D_{32} = 10.26d_c Re^{-0.869} Oh^{-0.769} ALR^{-0.657}$ $Re = \frac{\rho_A u_R d_c}{\mu_A}$ $Oh = \frac{\rho_A}{\sqrt{\rho_A \sigma_A d_c}}$ $D_{32} = \frac{3}{1 + \frac{3\mu_A}{\rho_A (\sigma_A^2 ALR + u_R^2)}}$ $u_L = \sqrt{\frac{2\Delta P}{\rho_A} + \left(\frac{Q}{A_{p,j}}\right)^2}$ $t = \frac{Q}{x_{m,j} d_c u_L}$	Air assist	$D_{32} = K_8 t^{0.375} \left(\frac{\rho_A^{0.25} \mu_A^{0.06} \sigma_A^{0.375}}{\rho_A^{0.25} \mu_A^{0.06} \sigma_A^{0.375}}\right) \left(\frac{m_A}{m_A u_A + m_B u_B}\right)^{0.55}$ $D_{32} = 51d_c Re^{-0.39} We^{-0.18} \left(\frac{1}{ALR}\right)^{0.29}$ $We = \frac{\rho_A u_R^2 d_c}{\sigma_A}$ $D_{32} = t \left[1 + \frac{168500h^{0.53}}{We(\rho_A/\rho_A)}\right] \left[1 + \frac{0.065}{ALR^2}\right]$ $Oh = \frac{\rho_A}{\sqrt{\rho_A \sigma_A}}$ $We = \frac{\rho_A u_R^2 d_c}{\sigma_A}$ $t = \frac{d_c h}{D_m}$
Plain-jet airblast	$D_{32} = \frac{585}{u_R} \sqrt{\frac{\sigma_A}{\rho_A}} + 597 \left(\frac{\mu_A}{\sqrt{\rho_A \rho_L}}\right)^{0.45} \left(\frac{1000Q_A}{Q_A}\right)^{1.5}$ $D_{32} = 0.95 \left(\frac{\sigma_A m_A}{\mu_A \rho_A^{0.25} \rho_A^{0.25}}\right)^{0.33} \left(1 + \frac{1}{ALR}\right)^{1.70} + 0.13 \mu_L \sqrt{\frac{d_c}{\rho_A \rho_L}} \left(1 + \frac{1}{ALR}\right)^{1.70}$ $D_{32} = 0.022 \left(\frac{\sigma_A}{\rho_A u_R^2}\right)^{0.45} \left(1 + \frac{1}{ALR}\right)^{0.5} + 14.3E - 4 \left(\frac{h^2}{\rho_A \rho_L}\right)^{0.4} \left(1 + \frac{1}{ALR}\right)^{0.8}$ $D_{32} = d_0 \left[0.48 \left(\frac{\sigma_A}{\rho_A u_R^2 d_c}\right)^{0.4} \left(1 + \frac{1}{ALR}\right)^{0.4} + 0.15 \left(\frac{h^2}{\rho_A \rho_L d_c}\right)^{0.5} \left(1 + \frac{1}{ALR}\right)\right]$ $D_{0.5} = d_0 \left(1 + \frac{1}{ALR}\right)^{0.28} \left(\frac{\rho_A}{\rho_A}\right)^{0.39} \left[0.010 \left(\frac{\sigma_A}{\rho_A u_R^2 d_c}\right)^{0.5} + 1.22 \left(\frac{h^2}{\rho_A \rho_L d_c}\right)^{0.5}\right]$	Prefilming airblast	$\frac{D_{32}}{t} = A \left(\frac{\sqrt{\rho_A \rho_L}}{\sqrt{\rho_A \rho_L}}\right) \left(1 + \frac{1}{ALR}\right) + B \left(\frac{h^2}{\rho_A \rho_L}\right)^{0.425} \left(1 + \frac{1}{ALR}\right)^2$ $D_{32} = A \left(\frac{\sqrt{\rho_A \rho_L}}{\rho_A \rho_L}\right) \left(1 + \frac{1}{ALR}\right) + B \left(\frac{h^2}{\rho_A \rho_L}\right)^{0.425} \left(1 + \frac{1}{ALR}\right)^2$ $D_{32} = 1E - 3 \left(\frac{\sqrt{\rho_A \rho_L}}{\rho_A \rho_L}\right) \left(1 + \frac{1}{ALR}\right)^{0.5} + 0.6E - 4 \left(\frac{h^2}{\rho_A \rho_L}\right)^{0.425} \left(1 + \frac{1}{ALR}\right)^{0.5}$ $D_{32} = D_h \left(1 + \frac{1}{ALR}\right) \left[0.33 \left(\frac{\rho_A}{\rho_A u_R^2 D_p}\right)^{0.6} \left(\frac{\rho_A}{\rho_A}\right)^{0.1} + 0.068 \left(\frac{h^2}{\rho_A \rho_L D_p}\right)^{0.5}\right]$ $D_{32} = \frac{3}{1 + \frac{0.007u_R^2}{4\sigma_A(1 + \frac{1}{ALR})}}$ $D_{0.5} = d_0 \left(1 + \frac{1}{ALR}\right)^{0.45} \left[7.99 \left(\frac{\sigma_A}{\rho_A u_R^2 d_c}\right)^{0.87} + 144.6 \left(\frac{h^2}{\rho_A \rho_L d_c}\right)^{0.87}\right]$
Effervescent	$D_{32} = \frac{12\sigma_A}{\rho_L \left[V_L^2 + ALRV_{A1}^2 - \frac{V_{L1}^2 + (ALRV_{A1})^2}{1 + ALR}\right]}$ $V_{A1} = \sqrt{2RT_n \ln \frac{P_{atm}}{P_{atm}}}$ $V_{L1} = \sqrt{\frac{2P_{atm} - P_{atm}}{\rho_L}}$ $E = 1E - 4.33(ALR)^{-0.67}$ $E = 1E - 4.21(ALR)^{-0.56}$ $D_{32} = \left[1.5\sqrt{2}\pi d^3 \left(1 + \frac{2\mu_A}{\sqrt{\rho_A \rho_L d_c}}\right)\right]^{\frac{1}{3}}$ $D_{32} = 0.00505 \left[\left(\frac{ALR}{0.12}\right)^{-0.4686} \left(\frac{\Delta P}{546}\right)^{-0.1805} \left(\frac{d_c}{0.2}\right)^{0.6675} \left(\frac{\mu_A}{0.2}\right)^{0.1714} \left(\frac{\sigma_A}{46}\right)^{0.1382}\right]$ $D_{32} = \frac{1}{1E4} \left[1.103 \left(\frac{ALR}{0.12}\right)^{-0.218} + 14.72 \left(\frac{ALR}{0.12}\right)^{-0.3952} \left(\frac{\mu_A}{0.2}\right)^{0.1571} \left(\frac{\sigma_A}{46}\right)^{0.8199}\right]$ $+ 0.00505(1-x) \left[\left(\frac{ALR}{0.12}\right)^{-0.4686} \left(\frac{\Delta P}{546}\right)^{-0.1805} \left(\frac{d_c}{0.2}\right)^{0.6675} \left(\frac{\mu_A}{0.2}\right)^{0.1714} \left(\frac{\sigma_A}{46}\right)^{0.1382}\right]$ $D_{32} = \frac{1}{1E4} \left[1.103 \left(\frac{ALR}{0.12}\right)^{-0.218}\right] + \frac{14.72}{1E4} \left(\frac{ALR}{0.12}\right)^{-0.3952} \left(\frac{\mu_A}{0.2}\right)^{0.1571} \left(\frac{\sigma_A}{46}\right)^{0.8199}$	Convergent airblast	$D_{0.5} = 2600 \left(\frac{\mu_A}{\rho_A \rho_L u_A L}\right)^{0.4}$ $D_{0.5} = 249 \left[\frac{\sigma_A^{0.41} \mu_A^{0.32}}{(u_R^2 \rho_A)^{0.39} A^{0.36} \rho_L^{0.16}}\right] + 1260 \left(\frac{h^2}{\rho_A \rho_L}\right)^{0.17} \frac{ALR^n}{u_R^{0.54}}$ $D_{32} = 9.503 \left(\frac{ALR}{ALR_{ref}}\right) \exp(0.7158d_0)$ $D_{0.5} = 7.398 \left(\frac{ALR}{ALR_{ref}}\right) \exp(0.7235d_0)$

Расчет размера капель

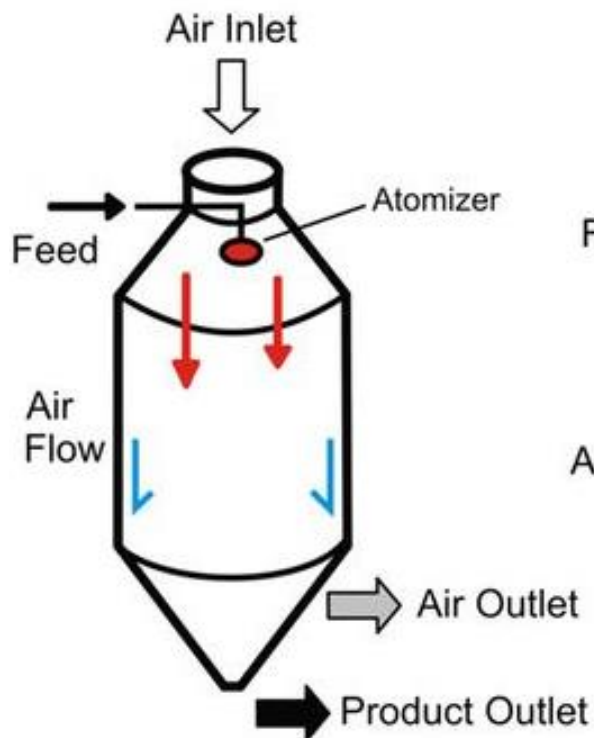
эмпирическое уравнение для диаметра капель D :

$D = K \cdot v^n \cdot [\rho^a \cdot \sigma^b \cdot \mu^c]$, K – константа, зависящая от оборудования
(давление и скорость потока газа, центробежная сила, геометрия форсунки)

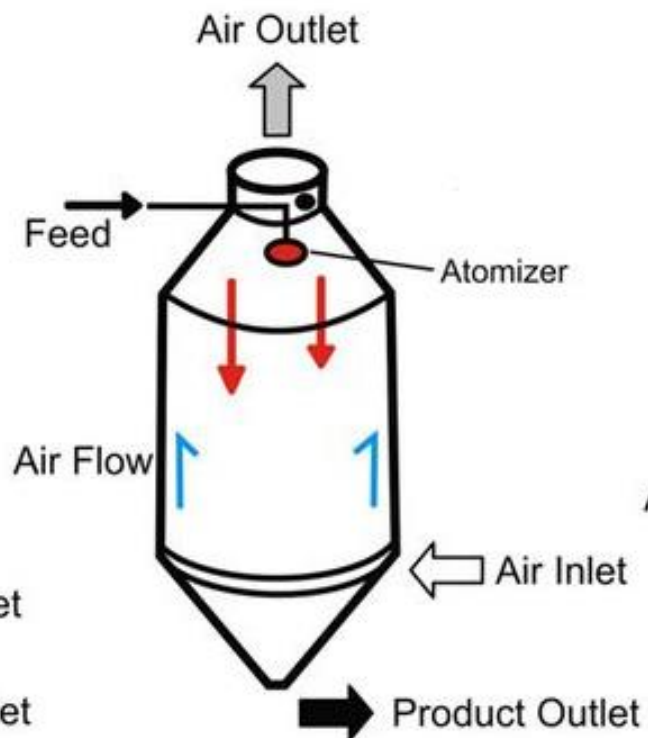
Atomizer types	Refs.	n	a	b	c
Air-shear nozzles	Lorenzetto and Lefebvre [82]	-1.93	-0.37	0.33	-
	Jasuja [83]	0.80	-0.40	0.45	0.80
	Hewitt [14]	0.10	-	2.40	-0.59
Spinning discs	Walton and Prewitt [84]	0.50	-	1.00	0.50
	Oyama et al. [85]	0.50	0.30	0.30	0.30
	Fraser et al. [86]	0.40	-0.30	0.30	0.10
	Ryley [87]	0.66	0.41	-0.88	-1.01
	Dombrowski and Lloyd [88]	1.55	0.93	1.22	0.22
	Kayano and Kamiya [89]	1.01	0.19	0.95	1.34
	Tanasawa et al. [90].	0.60	0.34	1.00	0.50
	Frost [91]	1.24	0.80	0.95	0.82
	Sanderson [14]*	0.33	0.15	0.15	0.15
	Kinnersley [14]*	0.88	0.72	0.72	0.72
Rotary cage atomizers	Hewitt [14]	0.20	-	-	-
	Parkin and Siddiqui [92]	0.85	0.68	0.68	0.68
	Hewitt ($N < 5500$) [14]	0.12	-	-	-
	Hewitt ($N > 5500$) [14]	0.03	-	1.62	0.26
Ultrasonic nebulizer	Lang [93]	-	-0.67	0.33	
	Mochida [94]	0.14	-0.35	0.35	0.30
	Rajian and Pandit [95]	0.21	-0.27	0.11	0.17

Сушка

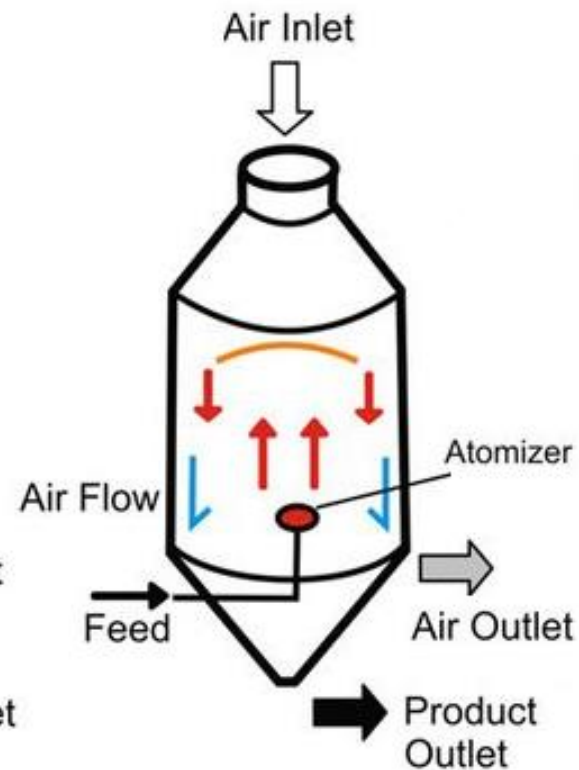
прямоточный



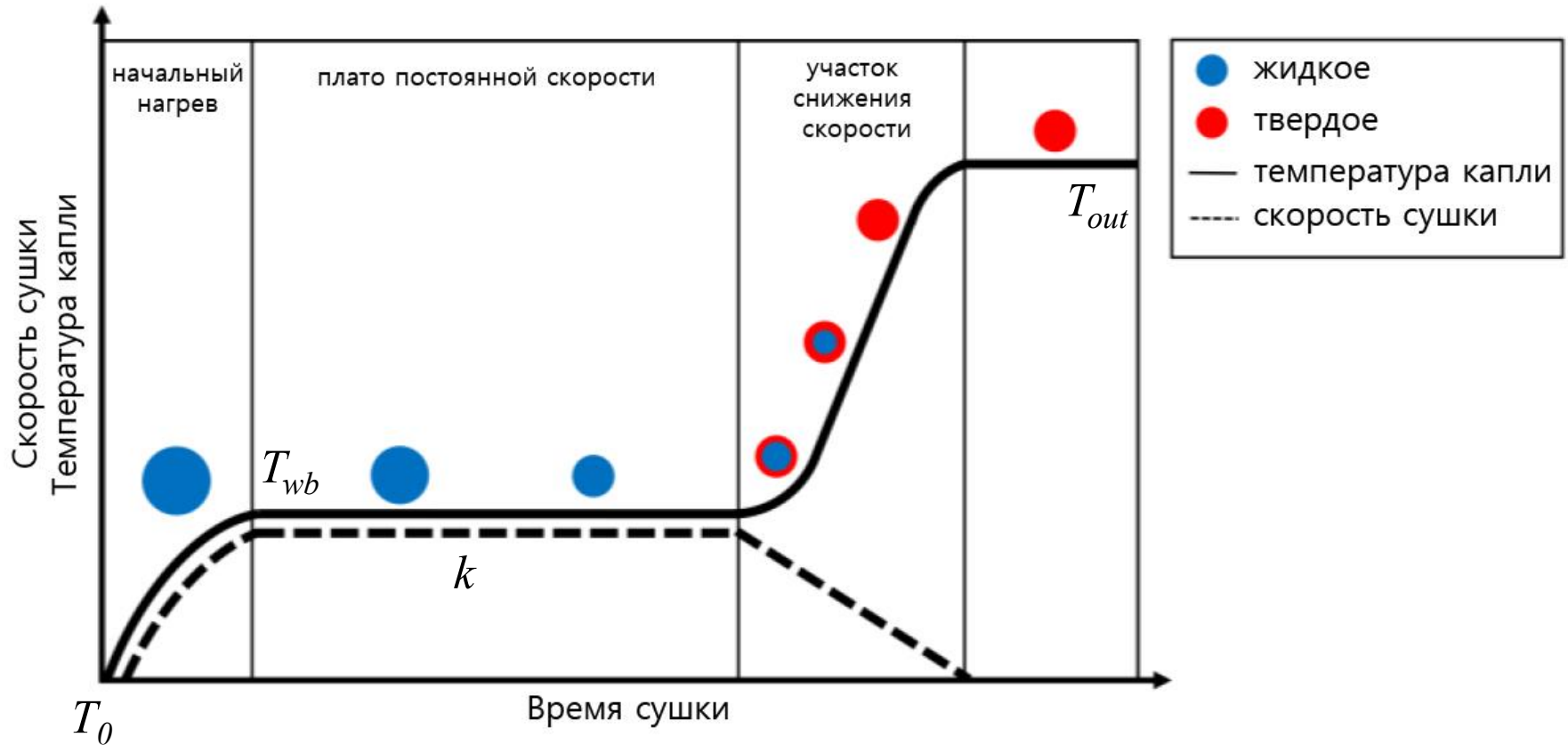
противоточный



смешанный



Скорость сушки



T_0 – начальная температура капель

T_{wb} – температура насыщенного паром газа (wet bulb temperature)

T_{out} – температура выходящего газа

k – скорость сушки, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

Параметры сушки

критические параметры сушки:

- температура входящего газа/воздуха T_{in}

$$T_{wb} = K_1 \left(\frac{T_b}{K_2} \right)^m \log(T_{in}) + K_3$$

T_b – температура кипения растворителя

T_{wb} – температура насыщенного паром газа (wet bulb temperature)

K_1, K_2, K_3, m – константы

- минимальное время сушки t

$$C_m = C_0 \left(1 - \frac{t}{\tau_D} \right)^{-3/2}$$

C_m – требуемая концентрация целевого компонента

C_0 – начальная концентрация целевого компонента

τ_D – максимальное время сушки капли

$$\tau_D = D^2 / k$$

D – диаметр капли

k – скорость сушки

Форма частиц

форма частиц $\sim f$ (параметры сушки)

$$\frac{dC}{dr} = Pe \cdot C - \text{уравнение сушки капли}$$

C – концентрация растворенного вещества

r – радиус капли

Pe – число Пекле

$$Pe = \frac{k}{8D_d}$$

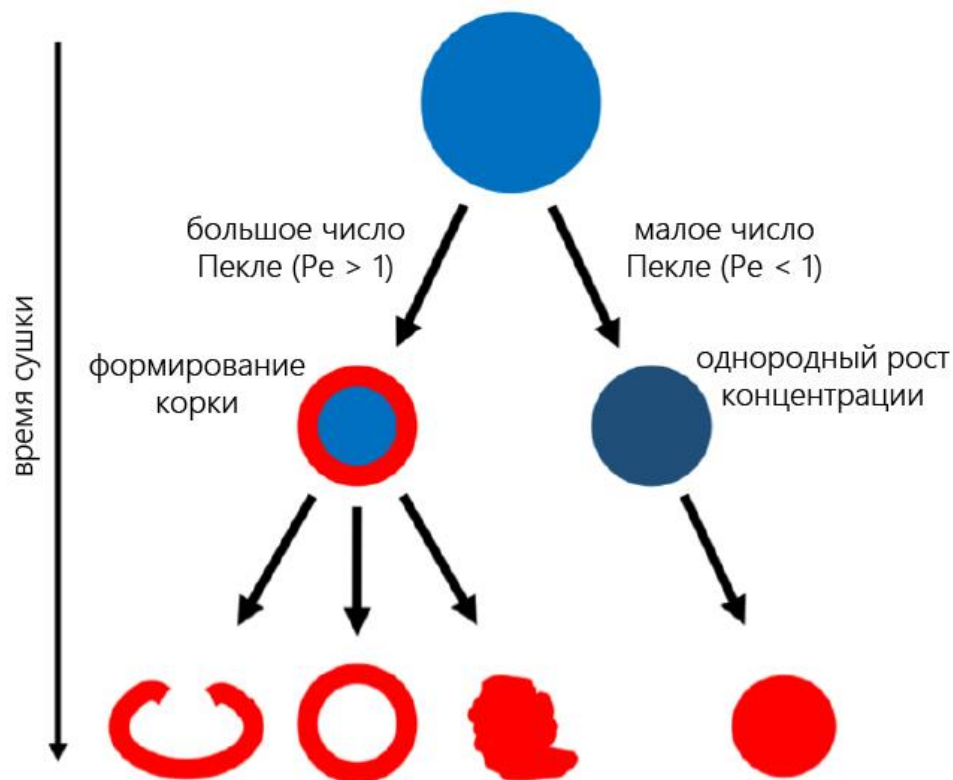
k – скорость сушки

D_d – коэффициент диффузии растворенного вещества

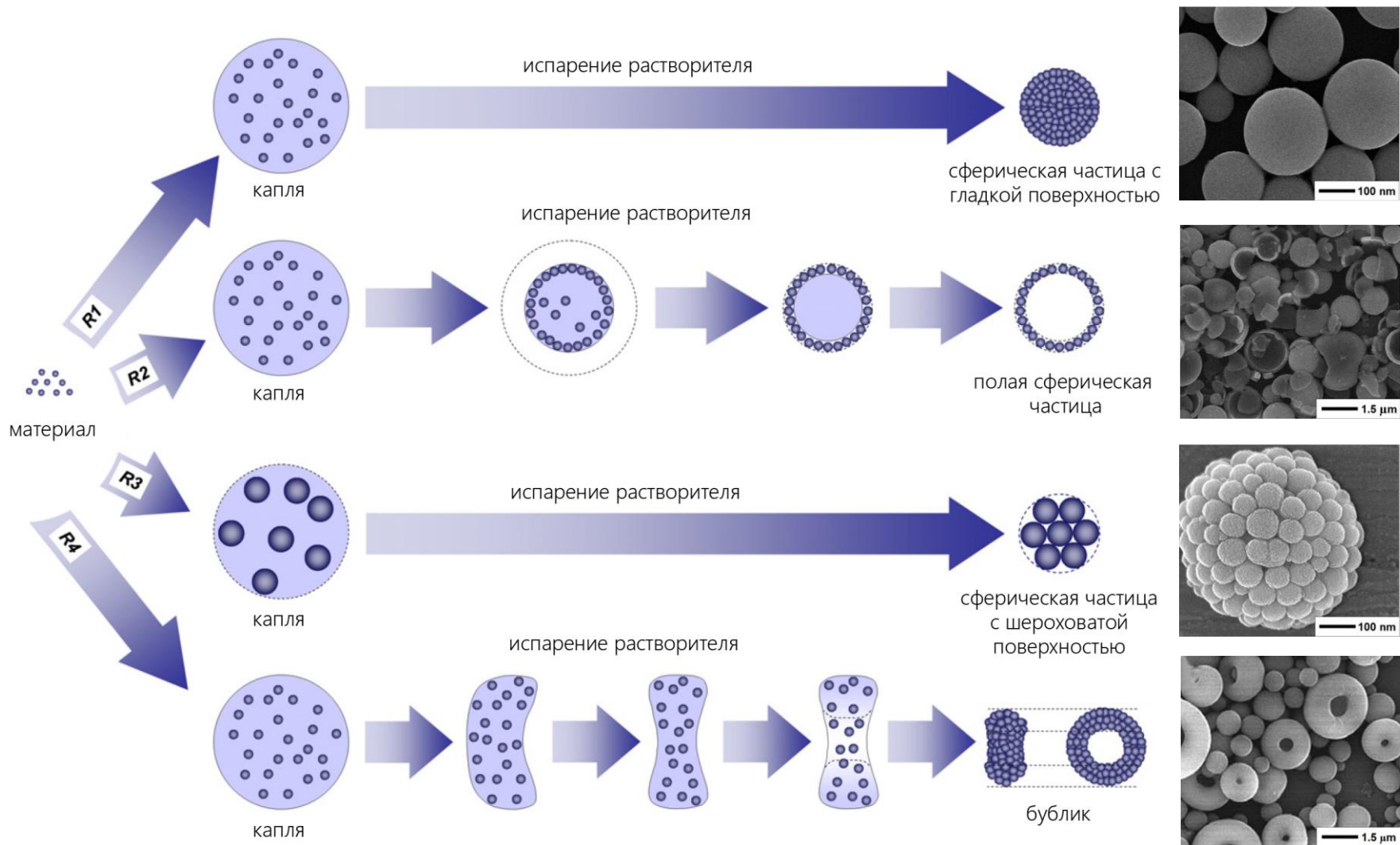
$$Pe > \frac{\phi_0 - \phi_c}{(1 - \phi_0)\phi_0}$$

ϕ_c – критическая концентрация р-рителя для образования корки

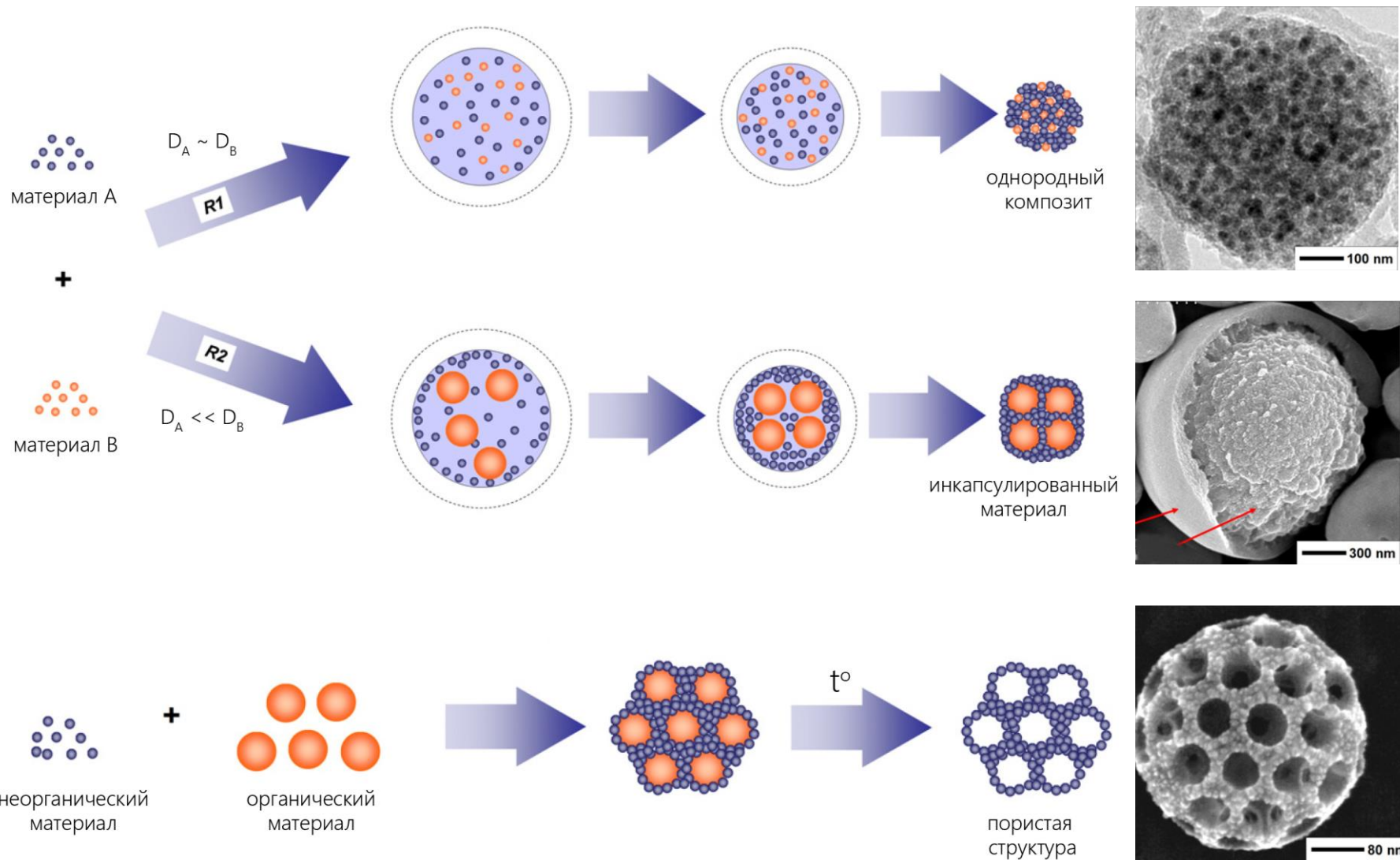
ϕ_0 – начальная концентрация р-рителя



Форма частиц












Форма частиц



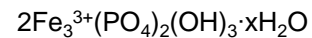
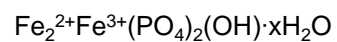
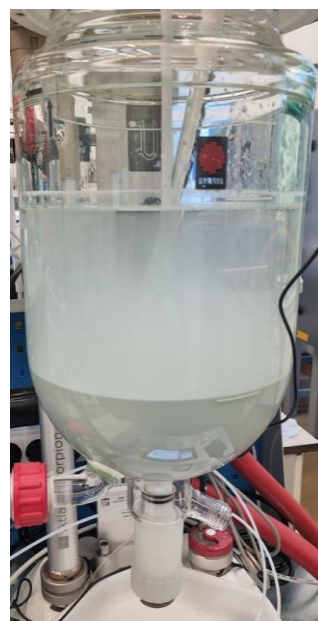
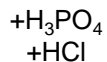
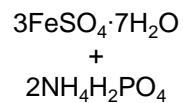
Форма частиц

Correlation of particle morphology with material properties.

Particle morphology	Precursor	Density	Porosity
 Completely spherical dense particle	Solution type (e.g. alkoxide)	$\rho_p = \rho_{app}$	$\varepsilon = 0$
 Small rough spherical dense particle	Nanoparticles ($d_{p1} \ll D_d$)	$\rho_p \sim \rho_{app}$	$\varepsilon \sim 0$
 Highly rough spherical dense particle	Nanoparticles ($d_{p1} < D_d$)	$\rho_p < \rho_{app}$	$\varepsilon > 0$
 Hollow particle	Effect of fast evaporation rate	$\rho_p < 0.1 \rho_{app}$	$\varepsilon > 30\%$
 Doughnut particle	Effect of hydrodynamic	$\rho_p \ll \rho_{app}$	$\varepsilon > 30\%$
 Porous particle	Additional template component	0.3 $\rho_{app} < \rho_p < \rho_{app}$	$0 < \varepsilon < 70\%$
 Encapsulated particle	Multi component ($d_{p1} > 3d_{p2}$)	$\rho_p \sim \rho_{app}$	$\varepsilon \sim 0$
 Mixed particle	Multi component ($d_{p1} \sim d_{p2}$)	$\rho_p \sim \rho_{app}$	$\varepsilon \sim 0$
 Hairy particle	Multi component ($d_{p1} \sim d_{p2}$) + additional CNT catalyst component	$\rho_p \ll \rho_{app}^*$	$\varepsilon \gg^*$

Note: * depend on the CNT population and tube size; ρ_p = particle density; ρ_{app} = densed particle density; ε = porosity; d_{p2} = size of component 2; D_p = size of droplet; d_p = size of component; d_{p1} = size of component 1

Пример: агломерирование LiFePO_4



90°C

15 ч

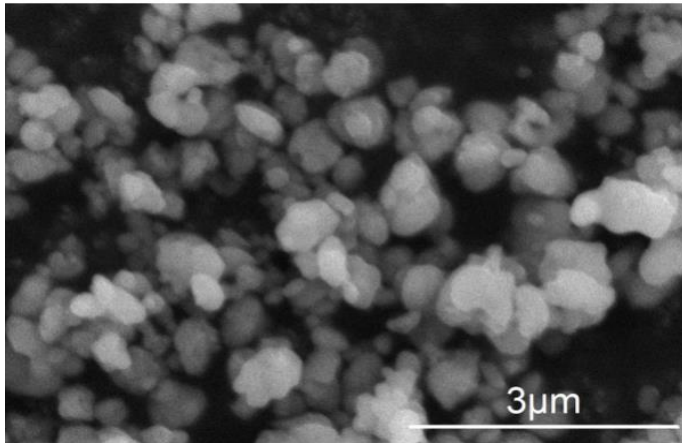


650°C
10 ч



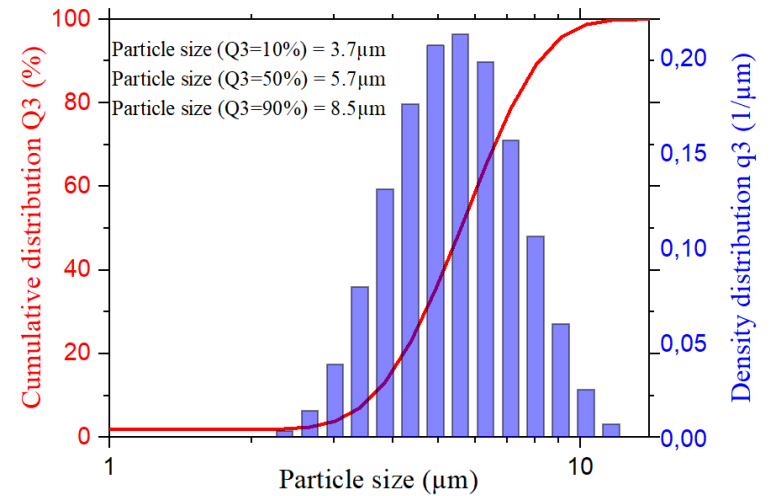
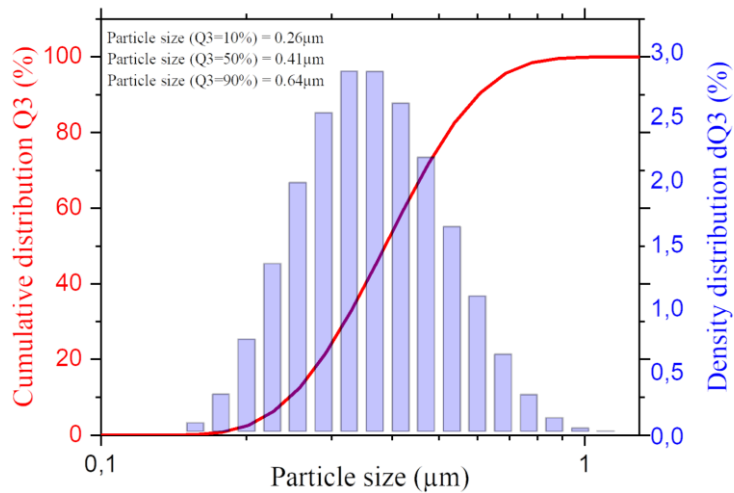
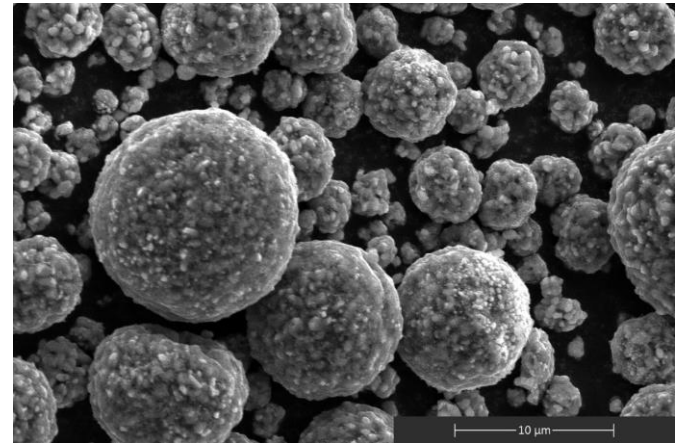
Пример: агломерирование LiFePO_4

FePO_4



1 M FePO_4
+
1.04 M $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
→
0.18 M глюкозы
+
0.045 M
ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

LiFePO_4



Спасибо за внимание!