

УДК: 66.091.3+661.834:544.6.018.47-039.7

А.В.Потапенко, Э.В.Панов, В.А.Диамант**СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КОМПОЗИТА LiFePO₄/C В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ LiBOB**

Проведен твердофазный синтез композитного электродного материала LiFePO₄/C. Показано, что при данном методе синтеза происходит укрупнение частиц с образованием агрегатов, средний размер которых составляет около 1 мкм, а количество углерода, образовавшегося в процессе синтеза, соответствует 19 %. Удельная емкость LiFePO₄ изменяется от 142 до 70 мА·ч/г при увеличении плотности тока от 0.2 до 5С. Значение коэффициента диффузии лития по данным циклических вольт-амперограмм (ЦВА) в LiFePO₄/C составляет $1.94 \cdot 10^{-13}$ см²/с при катодном и $3.87 \cdot 10^{-13}$ см²/с — при анодном процессе соответственно.

ВВЕДЕНИЕ. Литий-ионные аккумуляторы обрели широкую популярность в связи с тем, что мировые запасы топлива весьма ограничены, а также из-за того, что они являются наиболее энергоемкими среди перезаряжаемых электрохимических систем. В таких аккумуляторах в качестве отрицательного электрода преимущественно используется графит, а положительного — такие материалы, как LiCoO₂, LiMn₂O₄ и замещенные шпинели со структурной формулой Li_xMe_yMe_{2-y}O₄ [1]. Однако LiCoO₂ — дорогой и экологически не безопасный электродный материал [2]. А ключевой проблемой LiMn₂O₄, согласно данным работ [3, 4], является его химическое растворение, приводящее к уменьшению удельной емкости и количества зарядно-разрядных циклов, особенно в электролитах, способных к образованию кислот Льюиса.

В связи с этим большинство исследовательских работ в последнее время сосредоточено на изучении литий железо-фосфата (LiFePO₄) со структурой оливина, который впервые был предложен в работе [5]. К преимуществам LiFePO₄ относится его низкая себестоимость, экологическая безопасность, высокая удельная емкость (теоретическая емкость составляет 170 мА·ч/г). К недостаткам данного материала можно отнести его низкую электронную проводимость и малую величину коэффициента диффузии лития, что существенно ограничивает глубину проработки частиц LiFePO₄. Одним из путей решения этой проблемы является создание электропро-

водящего слоя на поверхности частиц литий железо-фосфата. Причем, согласно работе [6], введение углерода в LiFePO₄ в процессе синтеза не только увеличивает его электронную проводимость, но также препятствует образованию трехвалентного железа и предотвращает агломерацию частиц активного вещества.

Цель настоящей работы — изучение кинетических и диффузионных характеристик композитного материала LiFePO₄/C в электролитах на основе бис(оксалато)бората лития.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исходными компонентами для получения углеродного композита LiFePO₄/C были Li₂CO₃ (х.ч.), (NH₄)₂H₂PO₄ (ч.д.а.) и FeC₂O₄·2H₂O. Источником углерода служила сахароза (C₁₂H₂₂O₁₁), которая является дешевым и широко распространенным веществом. Композит LiFePO₄/C синтезировали в 2 стадии с использованием трубчатой печи в атмосфере аргона (99.997 %). Перед проведением каждой стадии компоненты тщательно перетирались в фарфоровой ступке. На первой стадии осуществляли пиролиз при $t = 400$ °С в течение 4 ч (согласно работе [7] оптимальная температура составляет 350–400 °С). На второй стадии выполняли термообработку при $t = 650$ °С в течение 10 ч (согласно работам [7, 8] оптимальная температура составляет 450–750 °С; при более высокой температуре происходит разложение LiFePO₄/C с образованием Fe₂P и Li₄P₂O₇ [9]). Скорость нагрева/охлаждения при получении прекурсора и композита LiFePO₄/C — 5 °С/мин.

© А.В.Потапенко, Э.В.Панов, В.А.Диамант, 2014

Образец для исследования морфологии готовили путем нанесения порошка композита LiFePO_4/C на латунный столик с последующим напылением слоя золота на ионном распылителе FINE COAT JFC-1100. Изображение образца получали на сканирующем электронном микроскопе JSM-6060 LA (JEOL, Япония) при напряжении 30 кВ. Прибор оснащен энергодисперсионным полупроводниковым спектрометром JED-2300 для микрорентгеноспектрального анализа по всем элементам, начиная с бора. Анализ элементного состава поверхности осуществлялся при ускоряющем напряжении 15 кВ. Время накопления сигнала составляло 120 с.

Катодные массы готовили, смешивая композит LiFePO_4/C , карбонизированную сажу и поливинилидендифторид, взятый в соотношениях 0.8:0.1:0.1. Полученную массу наносили на подложку из нержавеющей стали. Electrodes сушили в вакууме при температуре 120–140 °С на протяжении 5–6 ч. Операции по сборке ячейки проводили в сухом боксе, электрохимические измерения образцов — на потенциостате IPC Somarast (Россия). В качестве электролита использовали 0.6 молярный раствор бис(оксалато)бората лития (LiBOB) в эквимольной смеси этиленкарбоната (EC) и диметилкарбоната (DMC). Коэффициенты диффузии ионов лития рассчитывали с применением метода ЦВА. Спектры электрохимического импеданса снимали на электрохимическом модуле Autolab-30 модели PG-STAT 302N Metrohm Autolab, оснащенный модулем FRA (Frequency Response Analyzer) в интервале 10^{-3} – 10^6 Гц. Модулем FRA управляли при помощи программы Autolab 4.9 при амплитуде возмущающего сигнала ± 5 мВ с последующей обработкой полученных результатов в пакете Zview 2.0.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Морфология поверхности композита по данным СЭМ и рентгенофазового анализа LiFePO_4/C показана на рис. 1, 2. Расчет размера кристаллитов по формуле Шеррера [10] составил 18 нм, однако, как можно наблюдать, при температуре отжига 650 °С происходит укрупнение частиц за счет спекания. Средний размер агрегатов, согласно изображениям, полученным с помощью метода СЭМ, составил 1 мкм. Данный факт является одним из препятствий на пути использования классического твердофазного метода. Подтвержде-

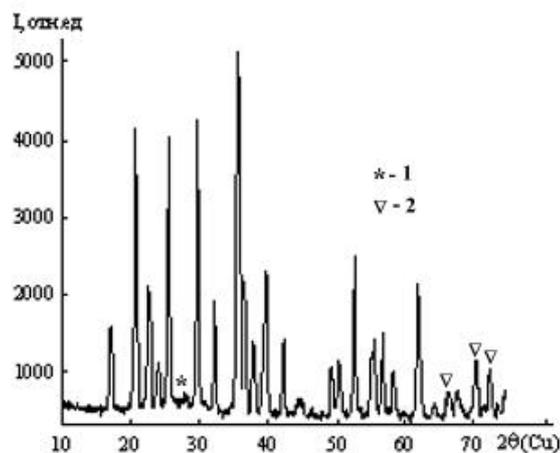


Рис. 1. Дифрактограмма LiFePO_4/C :
1 – $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$; 2 – Fe_2P .

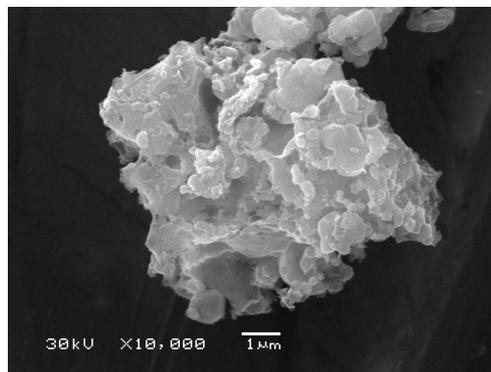


Рис. 2. Микрофотография образца LiFePO_4/C .

ем затруднений, связанных с интеркаляцией/деинтеркаляцией лития в структуру электродного материала, может служить и то, что коэффициенты диффузии, рассчитанные при помощи метода ЦВА, невысоки (см. описание далее).

С помощью локального микроанализа композита LiFePO_4/C установлено стехиометрическое соотношение элементов, входящих в его состав. На рис. 3, 4 показана область определения элементов согласно рентгенофлуоресцентному анализу. Из результатов, представленных в таблице, видно, что содержание углерода в композите превышает его количество, полученное при пиролизе из углеродсодержащей добавки (7.1 %), этот факт свидетельствует о дополнительном образовании углерода при синтезе из оксалата железа. Данный вывод согласуется с результатами авторов работы [11].

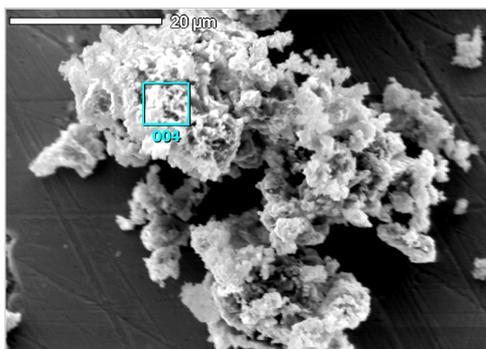


Рис. 3. Микрофотография образца LiFePO_4/C (квадратом отмечен участок проведения РФА).

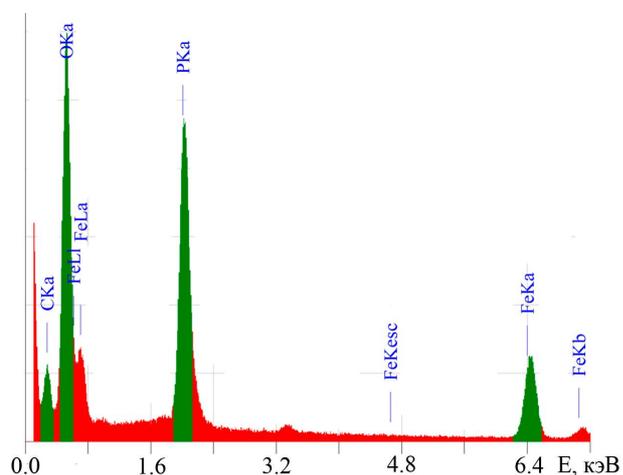


Рис. 4. Спектр композита LiFePO_4/C , полученного с помощью РФА.

Элементный состав композита LiFePO_4/C

Элемент	ω , % мас.	S_r , %
C	19.07	0.42
O	34.61	0.52
P	17.27	0.49
Fe	29.05	2.77

Циклирование композита LiFePO_4/C проводили в области потенциалов 2.2–4.2 В (относительно Li^+/Li) (рис. 5). На зарядно-разрядной кривой наблюдается полка в области потенциалов 3.4–3.5 В (относительно Li^+/Li), отвечающая за интеркаляцию / деинтеркаляцию лития в структуру оливина. Удельная емкость LiFePO_4 при плотности тока 30 мА/г составила 142 мА·ч/г, что

может быть связано с присутствием ионов Fe^{3+} в композите, наличие которых, согласно [12], вызывает уменьшение удельной емкости образца. Увеличение плотности разрядного тока от 30 до 921 мА/г приводит к снижению удельной емкости в 2 раза (рис. 6).

Циклические вольтамперограммы образца LiFePO_4/C в зависимости от скорости развертки потенциала приведены на рис. 7.

Метод ЦВА дает возможность определить кинетические параметры электроактивных частиц. Согласно работе [13], линейная зависимость плотности тока пика (i_p) от корня квадратного из скорости развертки потенциала (v) позволяет рассчитать коэффициент диффузии лития (D) для обратимого процесса (рис. 8). Адаптированное уравнение для расчета интеркаляционных электродов имеет следующий вид [14, 15]:

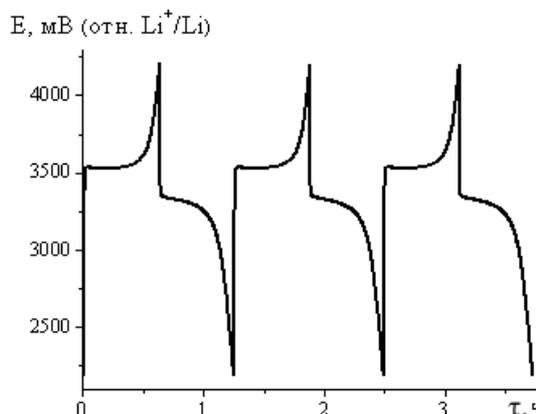


Рис. 5. Стационарные зарядно-разрядные характеристики LiFePO_4/C . $I = 0.6$ мА.

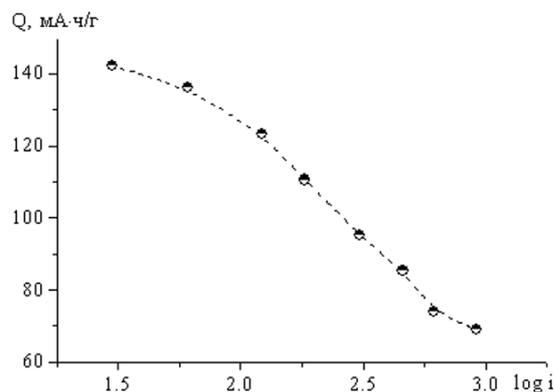


Рис. 6. Зависимость емкости образца от плотности разрядного тока.

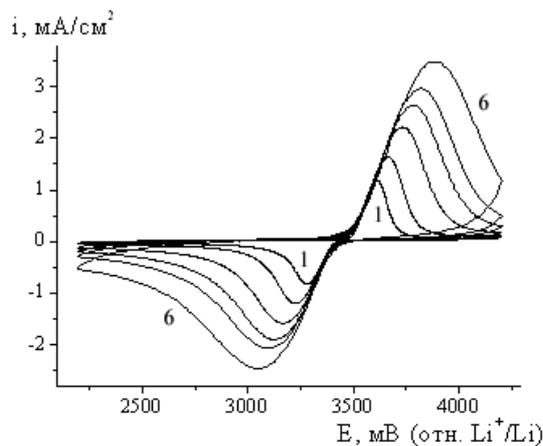


Рис. 7. Вольтамперограмма образца LiFePO_4/C . Скорость развертки потенциала — 0.1 (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 0.8 (5) и 1.2 (6) мВ/с соответственно.

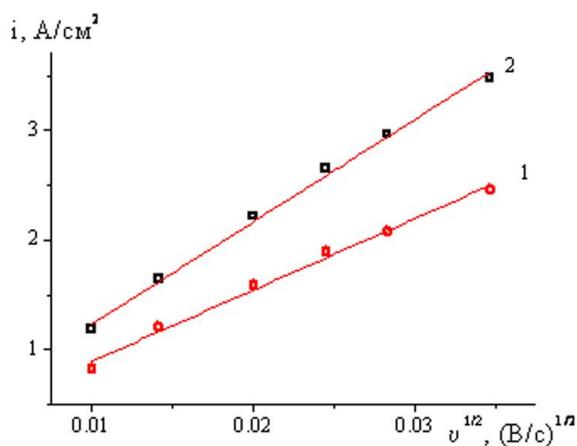


Рис. 8. Зависимость плотности тока в пике вольтамперограммы от скорости развертки потенциала катодного (1) и анодного (2) процессов.

$$i_p = 2.99 \cdot 10^5 \cdot (\alpha \cdot n)^{1/2} \cdot A \cdot \Delta C \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2}, \quad (1)$$

где α — коэффициент переноса заряда; n — число электронов; ΔC — начальная концентрация вакантных мест в интеркаляте для катодного процесса и исходная концентрация лития в интеркаляте — для анодного; A — площадь электрода.

Усредненный коэффициент переноса заряда (α) для композита LiFePO_4/C составляет 0.11 и, согласно [14], может быть получен из наклона зависимости $(E - E^0) - \log v$ (рис. 9). Выражение (1) справедливо для оценки величины коэффициента диффузии одноэлектронного процесса при температуре 25 °С. Рассчитанная по вышеприведен-

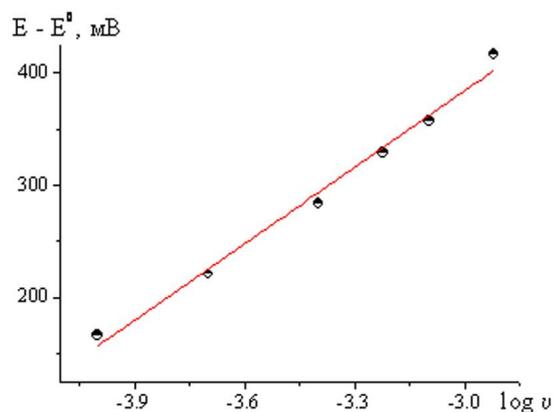


Рис. 9. Зависимость $(E_p - E^0) - \log v$ для LiFePO_4/C -электродов.

ному уравнению величина усредненного коэффициента диффузии лития в LiFePO_4/C составила $1.94 \cdot 10^{-13}$ в катодном и $3.87 \cdot 10^{-13}$ cm^2/s — в анодном процессе соответственно. Полученная нами величина коэффициента диффузии хорошо согласуется с литературными данными [16–20].

РЕЗЮМЕ. Проведено твердофазный синтез композитного электродного материала LiFePO_4/C . Показано, что при данном методе синтеза відбувається збільшення частинок з утворенням агрегатів, середній розмір яких складає близько 1 мкм, а кількість вуглецю, що утворюється в процесі синтезу, відповідає 19 %. Питома ємність LiFePO_4 змінюється від 142 до 70 мА·год/г при збільшенні густини струму з 0.2 до 5 С. Значення коефіцієнту дифузії літію за даними ЦВА в LiFePO_4/C складає $1.94 \cdot 10^{-13}$ при катодному і $3.87 \cdot 10^{-13}$ cm^2/c — при анодному процесі відповідно.

SUMMARY. LiFePO_4/C cathode materials were synthesized through to solid-state reaction using FeC_2O_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Li_2CO_3 , as a raw materials. It is shown that the particles are formed by aggregates with an average size about of 1 micron. The amount of carbon formed during the synthesis corresponding to 19 %. Specific capacity of LiFePO_4 is changed from 142 to 70 mA·h/g at the current density increases from 0.2 to 5 C. The average D_{Li} values calculated from the cyclic voltammetry results were about of $10^{-13} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ohzuku T., Takeda S., Iwanaga M. // J. Power Soc. -1999. -**81-82**, № 1. -P. 90—94.
2. Каневский Л.С., Дубасова В.С. // Электрохимия. -2005. -**41**, № 1. -С. 3—19.

3. Vetter J., Novak P., Wagner M.R. et. al. // J. Power Soc. -2005. -**147**, №1-2. -P. 269—281.
4. Wang X., Nakamura H., Yoshio M. // J. Ibid. -2002. -**110**, № 1. -P. 19—26.
5. Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Masquelier C. et. al. // J. Electrochem. Soc. -1997. -**144**, № 5. -P. 1609—1613.
6. Yamada A., Hosoya M., Chung S.-C. et. al. // J. Power Soc. -2003. -**119-121**, № 1. -P. 232—238.
7. Wang Y., Feng Z.-S., Chen J.-J. et. al. // Mater. Lett. -2012. -**71**, № 1. -P. 54—56.
8. Shi Z., Huang M., Yang K. et. al. // J. Solid State Electrochem. -2012. -**16**, № 2. -P. 811—818.
9. Yu F., Zhang J., Yang Y. et. al. // Electrochem. Acta. -2009. -**54**, № 28. -P. 7389—7395.
10. Sadjadi M.S., Pourahmad A., Sohrabnezhad Sh. et. al. // Mater. Lett. -2007. -**61**, №19-20. -P. 2923—2926.
11. Herle P.S., Ellis B., Coombs N. et. al. // Nature Mater. -2004. -**3**, № 3. -P. 147—152.
12. Камзин А.С., Бобыль А.В., Еришенко Е.М. и др. // Физика тв. тела. -2013. -**55**. -Вып. 7. -С. 1288—1297.
13. Галлюс З. // Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.
14. Zhao D., Feng Y.-L., Wang Y.-G. et. al. // Electrochim. Acta. -2013. -**88**, № 1. -P. 632—638.
15. He P., Zhang X., Wang Y.-G. et. al. // J. Electrochem. Soc. -2008. -**155**, № 3. -P. 144—150.
16. Tang K., Yu X., Sun J. et. al. // Electrochim. Acta. -2011. -**56**, № 13. -P. 4869—4875.
17. Churikov A.V., Ivanishchev A.V., Ivanishcheva I.A. et. al. // Ibid. -2010. -**55**, № 8. -P. 2939—2950.
18. Gao F., Tang Z. // Ibid. -2008. -**53**, № 15. -P. 5071—5075.
19. Tang X.-C., Li L.-X., Lai Q.-L. et. al. // Ibid. -2009. -**54**, № 8. -P. 2329—2334.
20. Zhang P., Zhang D., Yuan Q. et. al. // Solid State Sci. -2011. -**13**, № 8. -P. 1510—1515.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 30.01.2014