

УДК 544.653.3

В.В. Косілов¹, С.І. Чернухін¹, І.В. Романова², С.О. Кириллов^{1,2}

НАНОКОМПОЗИТ LiFePO_4/C ЯК КАТОДНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ ЛІТІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ ВИСОКОЇ ПОТУЖНОСТІ

¹ Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики Національної академії наук України
бульв. Академіка Вернадського, 38а, Київ, 03680, Україна, E-mail: kir@i.kiev.ua

² Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна

З використанням цитратного методу синтезовано прекурсори, з яких термічним обробленням одержано наноккомпозити LiFePO_4/C з розміром частинок близько 20 нм, питомою площею поверхні більше $60 \text{ м}^2/\text{г}$ та регульованим вмістом вуглецю (від 7.6 до 12.5 мас. %). Властивості матеріалів вивчено за допомогою дериватографії, термопрограмованого розкладання, порометрії, рентгенівської дифрактометрії, електронної мікроскопії, отримано електрохімічні характеристики у потенціодинамічному та гальваностатичному режимах. Синтезовані композити мають питому ємність до $134 \text{ мА}\cdot\text{год}/\text{г}$ і виявляють здатність розряджуватись великими струмами. Зокрема, після навантаження струмом $8500 \text{ мА}/\text{г}$ (50 С) зразок, що містить 12.5 % вуглецю, повністю відновлює свою питому ємність. Це свідчить про перспективність його використання в електрохімічних пристроях високої потужності.

Ключові слова: літій-залізо фосфат, літій-іонний акумулятор, високошвидкісне розрядження

ВСТУП

Літій-залізо фосфат LiFePO_4 як катодний матеріал літій-іонного акумулятора було вперше описано у 1997 р. [1]. Він має досить високу теоретичну ємність ($Q = 170 \text{ мА}\cdot\text{год}/\text{г}$) і середню розрядну напругу 3.3–3.4 В відносно літійового електрода. Це менше, ніж у кобальтитів та шпінелей [2, 3], але за такого потенціалу зменшується розкладання електроліту, що забезпечує довший термін експлуатації акумулятора. Крім цього, не відбувається утворення надмірної кількості іонпровідного шару на електроді, що веде до меншої втрати ємності на першому циклі і є особливо важливим для нанодисперсних порошків з високою питомою поверхнею. LiFePO_4 стійкий до вологи і розчинів електролітів навіть за високих температур, не схильний до виділення кисню, під час його нагрівання не спостерігається екзотермічних реакцій, що підвищує безпеку акумулятора. Важливою перевагою LiFePO_4 є його невисока собівартість порівняно з кобальтитами, а також мала токсичність вихідних компонентів. Це робить його

привабливим для виготовлення великогабаритних акумуляторів для гібридних транспортних засобів та електромобілів, де велике значення мають ціна та безпека.

LiFePO_4 має впорядковану структуру олівину. Його кристалічна ґратка характеризується орторомбічною симетрією (просторова група $D_{2h}^{16}-Pnma$, $Z=4$) і утворена щільною гексагональною упаковкою іонів кисню, де іони Fe^{2+} і Li^+ займають половину октаедричних позицій, а іони P^{5+} - 1/8 тетраедричних позицій. Структуру LiFePO_4 можна уявити як ланцюжок із октаєдрів FeO_6 і LiO_6 вздовж осі c , котрі зв'язані тетраедрами PO_4^{3-} і утворюють тривимірний каркас. Октаедри FeO_6 поєднані між собою вершинами, а не гранями, що заважає перенесенню електрона. Октаедри LiO_6 формують лінійні ланцюги вздовж осі b , у напрямку якої й відбувається дифузія іонів літію [1].

Зарядження і розрядження LiFePO_4 відбувається за рахунок окисно-відновної пари $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Фаза, що утворена при зарядженні FePO_4 , має схожу на олівін

орторомбічну структуру; змінення об'єму становить 6.81 % [4].

Основними недоліками літій-залізо фосфату є незначна електронна та іонна провідність, що становить відповідно 10^{-9} [5] і 10^{-10} – 10^{-11} См/см [6]. Покращити електропровідність LiFePO_4 можна кількома шляхами. Перший з них – це допущення іонами Ti, Al, Zr, Nb, Ta, Mg, W, Mn, Fe^{3+} , Cu, V у позиціях Li і Fe [1, 7, 8]. Інший шлях полягає у зменшенні розміру кристалітів до нанорівня [9–11], яке часто комбінують із покриттям частинок LiFePO_4 шаром речовини з високою електронною та іонною провідністю завтовшки у декілька нанометрів. Через те, що синтез LiFePO_4 відбувається у відновній або інертній атмосфері, привабливим є проведення синтезу або термооброблення з одночасним модифікуванням поверхні електропровідним покриттям (ZrO_2 [12], Ti [5], Ag [13], Li_3PO_4 [14]). Найбільш широко вживаним електропровідним покриттям літій-залізо фосфату є вуглець, що утворює композити LiFePO_4/C [15–21]. Вуглецеве покриття отримують під час піролізу шихти, використовуючи для синтезу LiFePO_4 солі органічних кислот або додаючи до вихідної суміші джерело вуглецю, найчастіше цукрозу. Більше того, відновлення частини заліза вуглецем веде до утворення електропровідної фази фосфіду заліза Fe_2P [8, 22]. Кількість вуглецю у нанорозмірному покритті повинна бути оптимальною, оскільки зі збільшенням його вмісту від 0 до 15 % волюметрична густина композиту зменшується на 22 %, а гравіметрична – на 15 %. Чим більший ступень графітизації вуглецю, тим кращі електрохімічні характеристики композиційного катодного матеріалу LiFePO_4/C . Крім цього, присутність вуглецьвмісних сполук у реакційній суміші спричинює гальмування збільшення частинок сполуки під час термооброблення і сприяє отриманню LiFePO_4 у нанорозмірному стані.

Перехід від мікро- до нанорозмірного стану електродних матеріалів веде до значного покращення їх електрохімічних параметрів, зокрема, дає змогу суттєво підвищити потужність електрохімічних пристроїв, у яких використовуються ці матеріали [9, 11]. У синтезі LiFePO_4 та композитів на його основі існують два

напрямки: твердофазні реакції (твердофазний синтез, механохімічна активація, карботермальне відновлення, мікрохвильові методи) та взаємодії у розчинах (метод співосадження, золь-гель метод, гідротермальний метод, спрей-піроліз, емульсійне висушування) [23]. Оскільки рідкофазні методи мають перевагу над твердофазними з огляду на більшу однорідність та менший розмір частинок, завдяки нижчим температурам термічного оброблення отримуваних продуктів, метою цієї роботи було розроблення методів синтезу наноматеріалів на основі літій-залізо фосфату для літій-іонних акумуляторів, виходячи з прекурсорів на основі цитратів, і випробування їх як катодних матеріалів. При цьому ми спиралися на одержані нами дані щодо умов синтезу цитратних прекурсорів, морфології утворюваних з них оксидних матеріалів та їх каталітичних властивостей [24–27]. Більше того, регулюючи кількість органічної кислоти і температуру піролізу прекурсорів, ми планували підібрати умови, за яких поверхня отримуваної сполуки буде вкрита шаром вуглецю, що забезпечило б високу електронну провідність катодного матеріалу.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Синтез літій-залізо фосфату та композитів складу LiFePO_4/C було проведено за такою схемою. Як джерело фосфат-іона використовували гідроксиетилідендифосфонатну кислоту [28]. Розчини гідроксиду літію ($c = 2$ моль/л) і гідроксиетилідендифосфонатної кислоти ($c = 1$ моль/л) змішували і після встановлення рівноваги (15–20 хв) до суміші додавали розчин $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ($c = 2$ моль/л). При цьому утворювався об'ємний світло-жовтий осад сполуки можливого складу $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{L}(\text{OH})_4$, де L – аніон повністю депротонованої кислоти. Одержану суміш нагрівали за температури 80°C до повного розчинення осаду з утворенням темно-коричневого розчину. Після охолодження в розчин додавали цитратну кислоту у мольному співвідношенні суми іонів металів до цитратної кислоти $S_{\text{M}}:S_{\text{ЦК}} = 1:1$; $1:0.5$ або $1:0.25$, після чого розчин упарювали за тієї ж температури. Після зменшення об'єму розчину приблизно на дві третини на поверхні утворювалась плівка, а потім по всьому об'єму формувалася пластичний темно-жовтий осад,

який залишали на добу, а потім висушували на повітрі за температури 50–60 °C упродовж декількох днів. В результаті отримували блідо-жовті прекурсори формули $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{L}(\text{OH})_4\text{x}\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ($x = 4, 2$ або 1). Для одержання композитів складу LiFePO_4/C прекурсори піддавали термічному обробленню, під час якого відбувалося відновлення заліза продуктами термічного розкладання органічних аніонів – гідроксиетилідендифосфонату і цитрату.

Дериватографічні дослідження (ДТА) проводили на приладі Q-1500 D (МОМ, Угорщина). Питому поверхню (метод BET) і поруватість (метод Барета-Джойнера-Галенди) визначали з ізотерм адсорбції/десорбції азоту на приладі ASAP 2000 (Micromeritics, США). Фазовий склад зразків, морфологію та розмір частинок вивчали, використовуючи методи рентгенівської дифрактометрії (ДРОН-4-07, ЛОМО, Росія, CoK_α -випромінювання) і сканувальної електронної мікроскопії (JEOL JSM 6700F, Японія). Склад газів, що видаляються з прекурсорів під час термічного оброблення, визначали методом термопрограмованого розкладання з мас-спектрометричною індикацією в Інституті хімії поверхні НАН України з використанням приладу, розробленого в цій установі.

Електрохімічні вимірювання здійснювали на автоматизованому випробувальному стенді власної конструкції в потенціодинамічному та гальваностатичному режимах. Для цього виготовляли макети літій-іонних акумуляторів гудзикового типу в габаритах 2016 з робочими електродами (катадами) з досліджуваних матеріалів і літійсимв електродом порівняння. До складу катодної маси входили власне катодний матеріал, електропровідна добавка (сажа, графіт), а також зв'язуюче – полівінілідендифторид. Площа електрода дорівнювала 2 cm^2 . Кількість катодного матеріалу становила від 5 до 7 mg/cm^2 . Підготовлену належним чином катодну масу привальцьовували на алюмінієві струмовідводи.

Електрохімічні випробування проводили в електролітних розчинах, що містили 1 М розчин LiPF_6 в суміші етиленкарбонату, диетилкарбонату і диметилкарбонату (1:1:1 за масою). Розчини наносили на сепаратори Celgard 2500. Збирання макетів здійснювали в сухих аргонних боксах.

Більшість із наведених нижче потенціодинамічних залежностей є стаціонарними, тобто такими, для яких результати щонайменш трьох послідовних зйомок співпадали. Параметри зарядження і розрядження характеризували з використанням одиниць C, що мають розмірність $\text{mA}\cdot\text{h}^{-1}$. Величина xC являє собою густину струму, за якої питома ємність акумулятора Q розряджається протягом $1/\text{x}$ год. Розрахунки ємності проводили відносно маси LiFePO_4 в композиті.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для одержання LiFePO_4 використовували прекурсори, що потребували видалення органічних компонентів шляхом термічного оброблення. Для оцінювання температури такого оброблення використовували метод термогравіметрії.

Згідно з роботами [24–27], цитратні прекурсори для одержання оксидів є, головним чином, стехіометричними цитратами металів. Їхне розкладання характеризується кількома термічними ефектами. Спочатку з прекурсорів видаляється кристалізаційна вода. Далі послідовно відбуваються ендотермічні реакції відщеплення газуватих продуктів (CO_2 і H_2O), внаслідок чого утворюються цитраконати металів, що потім розкладаються на оксиди і суміш ізомерних цитраконового та ітаконового ангідридів. Горіння останніх фіксується у вигляді екзотермічного ефекту.

Розкладання гідроксиетилідендифосфонатної кислоти та її солей вивчено недостатньо. Стверджують [29, 30], що гідроксиетилідендифосфонати металів розкладаються у дві стадії. Спочатку з них видаляється кристалізаційна вода, а підвищення температури тягне за собою розкладання органічної частини молекули з утворенням фосфатів і газуватих продуктів невизначеного складу.

Типові результати термогравіметричного дослідження прекурсорів LiFePO_4 наведено на рис. 1. Два піки на диференціальній кривій втрати маси (рис. 1 б) вказують на те, що хімічна реакція розкладання $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{L}(\text{OH})_4\text{x}\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ відбувається у дві стадії за досить низьких температур (145 і 200 °C). Проте залежність втрати маси від температури (рис. 1 а) свідчить, що повний розклад прекурсору закінчується вище 600 °C. З даних ДТА (рис. 1 в) випливає, що на ендотермічні ефекти, що супроводжують процеси розкладання, накладаються екзотер-

мічні ефекти, спричинені займанням і згорянням утворених продуктів. Різкий пік на кривій ДТА за температури 145 °С відповідає швидкому згорянню продуктів розкладання гідроксиетилідендифосфонат-іона, а наявність широкого максимуму за температури ~570 °С вказує на повільне горіння органічних сполук, утворених внаслідок розкладання цитрат-іона.

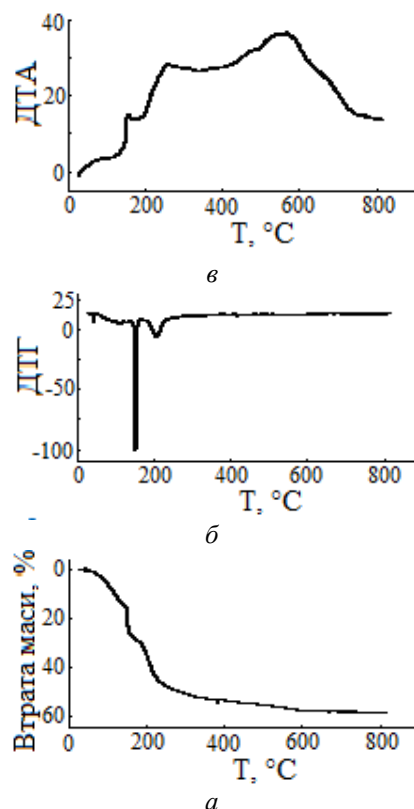


Рис. 1. Термогравіметричний аналіз прекурсорі LiFePO_4/C . Мольне співвідношенні суми іонів металів до цитратної кислоти $\text{C}_M:\text{C}_{\text{ЦК}} = 1:1$

На рис. 2 наведено результати дослідження термічного розкладання прекурсорі методом термопрограмованої деструкції. Хоча, на відміну від термогравіметрії, яка виконується на повітрі, термопрограмована деструкція відбувається у вакуумі, порівняння результатів цих двох методів може бути корисним для встановлення механізму процесу. Як свідчить рис. 2, і на повітрі, і у вакуумі розкладання прекурсорів відбувається у дві стадії. Відповідно до даних мас-спектрометричного аналізу продуктів деструкції, основними газоподібними продуктами на першій стадії є вода, вуглекислий та чадний газ, а побічними – ацетон і кротоновий альдегід. Простіші сполуки утворюються під час розкладання обох

кислотних залишків, а складні – під час розкладання кислотного залишку гідроксиетилідендифосфонатної кислоти. Швидкість утворення H_2O , CO_2 і CO стрімко зростає і так само стрімко спадає до температури 200 °С, а їх виділення майже повністю припиняється після нагрівання до 400 °С. Далі, з досягненням температури 450 °С, починається друга стадія розкладання – повільне виділення чадного газу, швидкість якого спадає після 700 °С. Можна вважати, що цей процес свідчить про розкладання циклічних ангідридів, утворених у результаті деструкції цитрат-іона.

Виходячи з цих даних, було обрано таку схему піролізу і відпалювання прекурсорів. Попереднє короткочасне витримання за температури 200 °С в атмосфері аргону уможливило видалення частини органічних компонентів і майже всієї води. Наступним витриманням за температури 450 °С в атмосфері аргону досягали видалення всіх органічних компонентів і води. Нарешті, тривале нагрівання в атмосфері аргону до 700 °С давало змогу досягти більшої однорідності структури LiFePO_4/C .

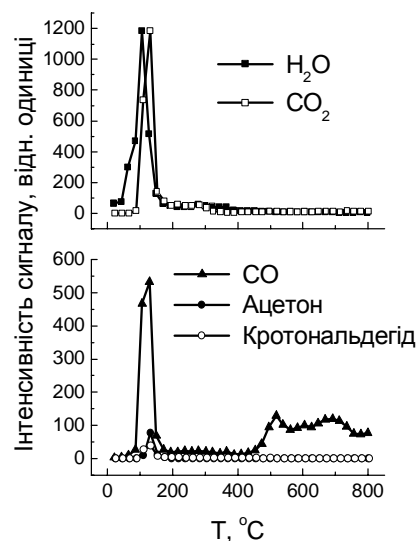


Рис. 2. Температурна залежність кількості продуктів розкладання прекурсорі LiFePO_4/C , $\text{C}_M:\text{C}_{\text{ЦК}}=1:1$

Після термічного оброблення отримані зразки LiFePO_4/C було піддано ідентифікації за допомогою рентгенофазового аналізу (рис. 3). Виявилося, що всі вони мають структуру, що співпадає з літературними даними для LiFePO_4 (JCPDS 81-1173). Піки, які відмічено зірочками,

відповідають домішці Fe_2P (JCPDS 51-0943). Крім цього, розмитий максимум, що спостерігається за значень $2\theta = 20\text{--}30^\circ$, свідчить про наявність у складі зразків досить значної кількості вуглецю.

Для оцінювання морфології зразків скористалися рівнянням Шерера: $d = K\lambda / (B \cos\theta)$, яке пов'язує розмір кристалітів у матеріалі d з шириною піку на рентгенограмі B , що спостерігається за кута θ в разі збудження рентгенівським випромінюванням з довжиною хвилі λ (K – коефіцієнт, близький до 0.9). Виявилось, що всі зразки складаються з кристалітів, середній розмір яких не перевищує 20 нм. Ці дані відповідають лініям за значень $2\theta = 34.6$ і 37.6° .

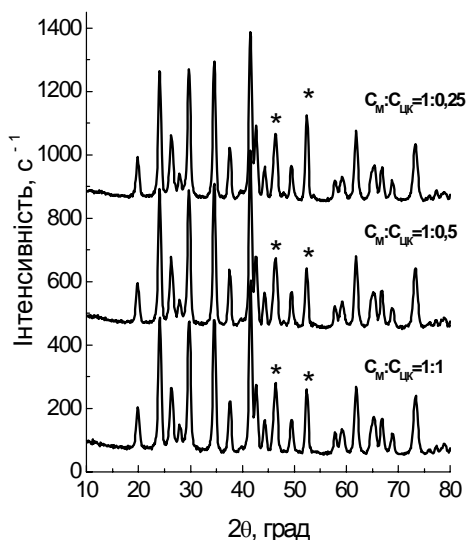


Рис. 3. Рентгенограми зразків LiFePO_4/C з різним вмістом цитратної кислоти

Кількість вуглецю в зразках оцінювали гравіметрично після випалювання на повітрі. Вважають [17], що втрата маси може досить точно характеризувати вміст вуглецю в зразках. Визначено, що за співвідношення $C_M:C_{\text{ЦК}}=1:1$; $1:0.5$; $1:0.25$ вміст вуглецю в композитах становить відповідно 12.5, 9.2 і 7.6 %.

Подальше оцінювання морфології зразків здійснювали за допомогою порометричної методики. Виявилось, що питома площа поверхні та розподіл пор за радіусами зі збільшенням вмісту вуглецю в кінцевому продукті практично не змінюються. Це вказує на те, що виміряна поверхня та параметри пор властиві саме LiFePO_4 , а не вуглецю. На рис. 4 наведено криву адсорбції та десорбції азоту на композиті LiFePO_4/C з максимальним вмістом

вуглецю. Середні значення питомої площі поверхні за методом БЕТ становлять $60 \text{ м}^2/\text{г}$, радіуси пор за методом ВДН дорівнюють 21 та 61 \AA .

На рис. 5 подано мікрофотографії композиту LiFePO_4/C із вмістом вуглецю 12.5 %. Він складається з агломерованих частинок з перетином близько $100\text{--}120 \text{ нм}$ (рис. 5, фото 1). Форма частинок свідчить про їх невелику щільність. Тому можна припустити, що ці частинки являють собою агрегати кристалітів, середній розмір яких становить $\sim 17 \text{ нм}$, як випливає з результатів рентгенівської дифрактометрії. Це припущення доцільно було б підтвердити даними трансмісійної електронної мікроскопії. Проте навіть з наявних даних можна зробити висновок про присутність таких кристалітів у зразку. Дійсно, серед агломератів LiFePO_4 зустрічаються частинки іншої природи, складені з аморфного матеріалу (вуглецю) з округлими порами (рис. 5, фото 2, відмічені стрілками). В цьому аморфному матеріалі рівномірно розподілені частинки фази з більшою густиною (на зображенні світліші, LiFePO_4), розмір яких не перевищує 20 нм.



Рис. 4. Адсорбція (\circ) та десорбція (\square) азоту на зразку літій-залізо фосфату, отриманому цитратним методом, з найбільшим вмістом вуглецю (а) та розподіл пор за радіусами (б)

Під час потенціодинамічного циклування джерел струму з електродами, виготовленими з композитів LiFePO_4/C з різним вмістом вуглецю, за швидкості розгортання потенціалу 0.1 мВ/с виявлено, що вигляд кривих у процесах інтеркаляції-деінтеркаляції значно змінюється. Типовий приклад подано на рис. 6 а. Стабілізація характеристик відбувається після третього-четвертого циклу, про що свідчить збільшення крутизни кривих, зменшення ширини піків і збільшення пікових значень струму. Це вказує на перебудову і стабілізацію структури матеріалу у процесі циклування, внаслідок чого швидкість дифузії іонів літію в композиті зростає.

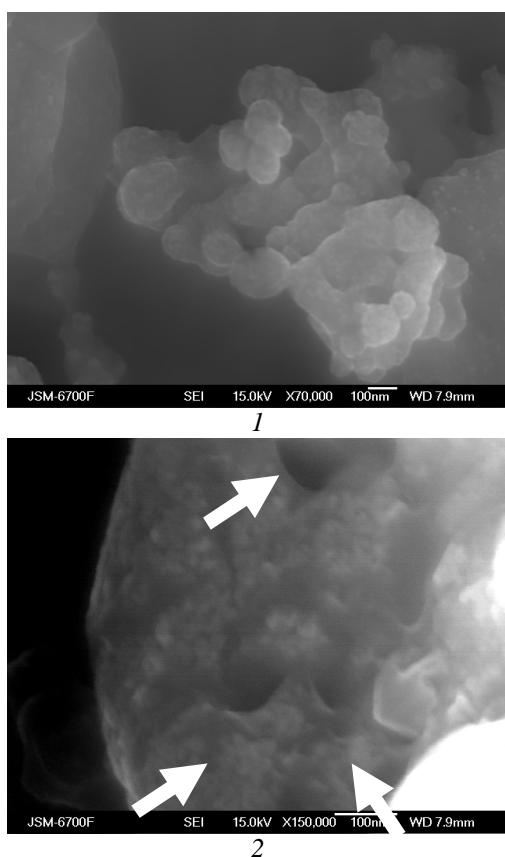


Рис. 5. Мікрофотографії композиту LiFePO_4/C із вмістом вуглецю 12.5 % (1 – $\times 70000$, 2 – $\times 150000$)

На рис. 6 б представлено порівняння шостих циклів потенціодинамічного циклування зразків з різним вмістом вуглецю за швидкості розгортки потенціалів 0.1 мВ/с . З рисунку видно, що пікове значення струмів збільшується зі зростанням вмісту вуглецю в композиті. Це може бути пов'язане з покращенням електропровідності матеріалу та

підвищенням швидкості дифузії літію в ньому зі збільшенням вмісту вуглецю.

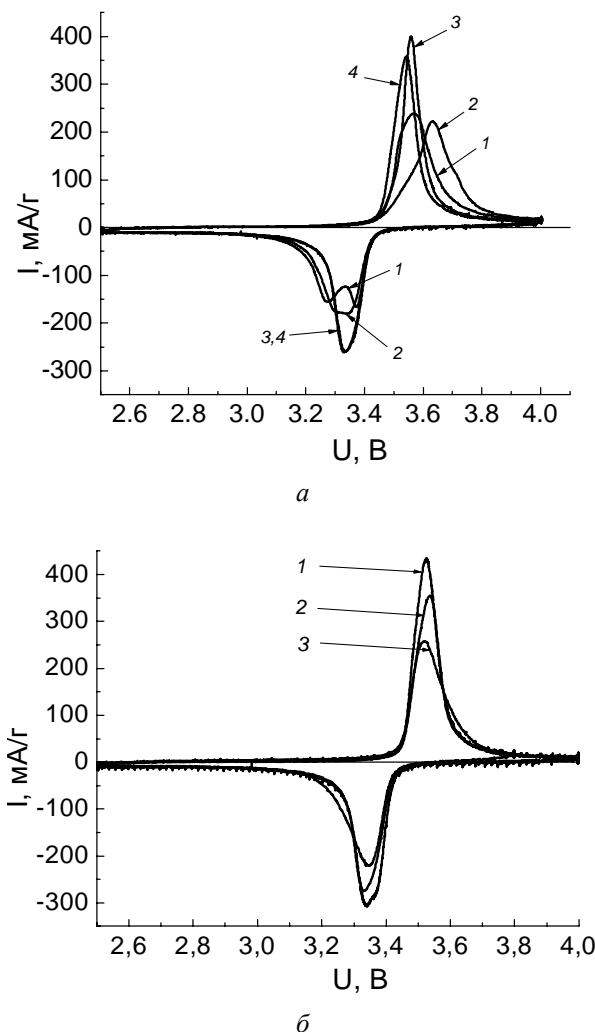


Рис. 6. Вольтамперна характеристика електрода з LiFePO_4/C з вмістом вуглецю 9.2 мас. % на першому-четвертому циклах (а) та порівняльна стаціонарна вольтамперна характеристика електродів (б) з різним вмістом вуглецю: 12.5 (1), 9.2 (2) і 7.6 мас. % (3)

На рис. 7 а-в порівнюються зарядно-розрядні криві, отримані під час гальваностатичного циклування струмом 0.1 С на першому-третьому циклах. На рис. 7 г подано порівняння зарядної і розрядної питомої ємності на третьому циклі. Помітно, що найбільше значення питомої ємності має зразок, що містить найбільшу кількість вуглецю. Тому покращення питомих зарядно-розрядних характеристик може бути наслідком зростання електропровідності зразка.

Для визначення розрядних характеристик нанодисперсних композитів LiFePO_4/C залежно

від кількості вуглецю було проведено зйомки в режимі комбінованого зарядження (постійний струм 1 С до кінцевого потенціалу 3.8 В, витримування за цього потенціалу до залишкового струму 0.1 С) та розрядження струмами від 0.1 С (17 мА/г) і вище до кінцевої напруги 2.5 В. З рис. 8 а, випливає, що зразки з

більшим вмістом вуглецю (12.5 %) здатні розряджуватись більшими струмами. Найбільше зниження питомої ємності (на 30–35 мА·год/г) відбувається зі збільшенням розрядного струму від 0.1 до 1 С. За подальшого збільшення розрядного струму зниження питомої ємності є повільнішим.

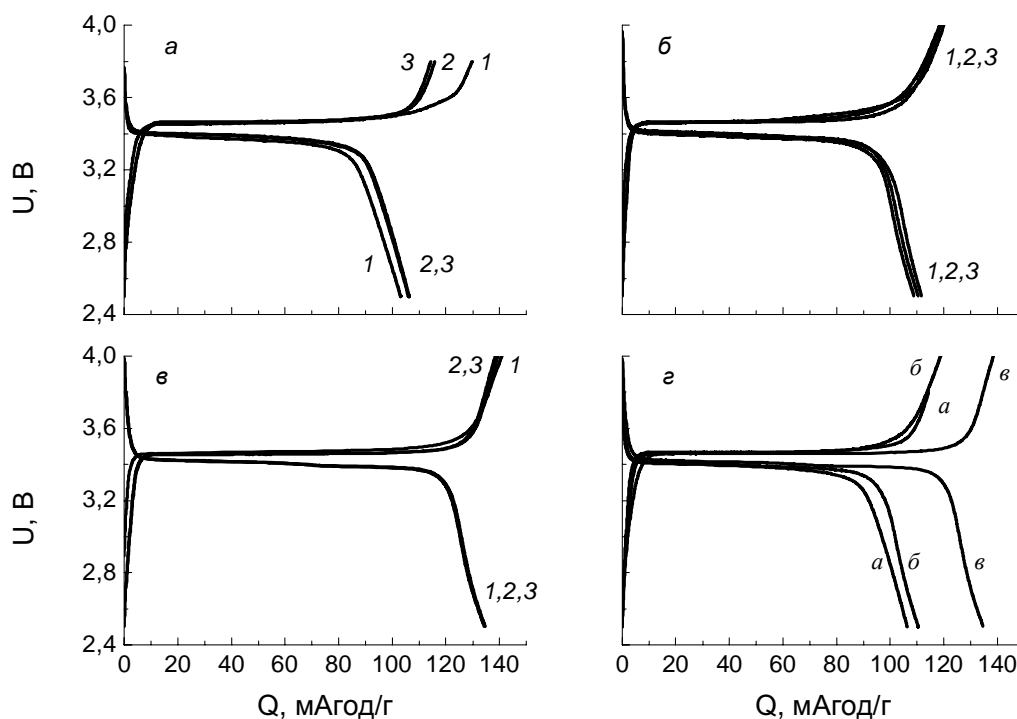


Рис. 7. Три перші зарядно-розрядні цикли (позначені цифрами) для зразків з різним вмістом вуглецю в кінцевому продукті: 7.6 (а), 9.2 (б) і 12.5 мас. % (в), і порівняння зарядної та розрядної питомої ємності на третьому циклі (г)

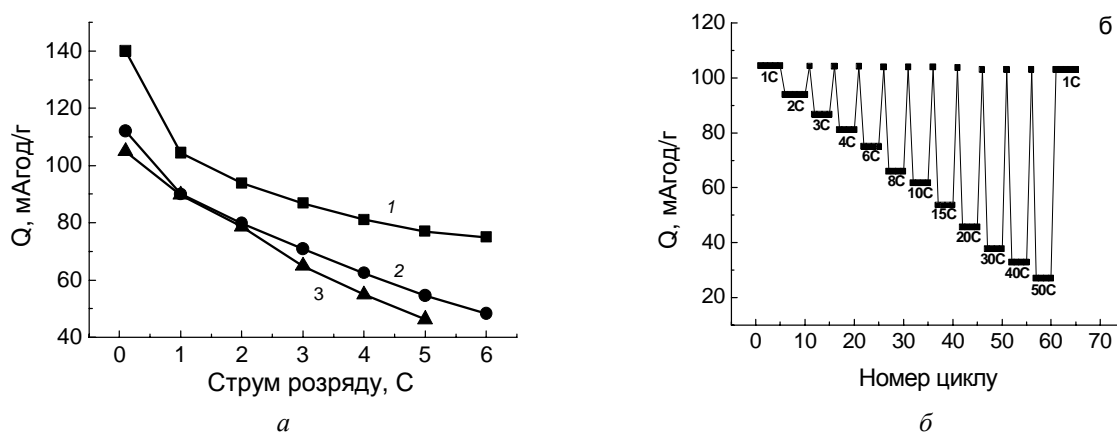


Рис. 8. Стационарні характеристики за струмів розрядження від 0.1 до 6 С після зарядження струмом 1 С з дозарядженням до 0.1 С для зразків LiFePO_4/C , що містять 12.5 (1), 9.2 (2) і 7.6 мас. % (3) вуглецю (а) і залежність питомої ємності від струму розрядження від 1 до 50 С і номера циклу для зразка LiFePO_4/C із вмістом 12.5 % вуглецю (б)

Для визначення максимальних навантажень на електроди, виготовлені зі зразків, що містять 12.5 % вуглецю, проводили їх розрядження різними струмами (від 0.1 до 50 С, тобто від 17 до 8500 мА/г) і зарядження у комбінованому режимі. Після розрядження максимальними струмами здійснювали контрольні зйомки, що полягали в циклуванні електродів за розрядного струму 1 С. Цим визначали необоротну втрату питомої ємності під впливом навантаження, що свідчить про деградацію матеріалу. Як видно з рис. 8 б, синтезований зразок зберігає питому ємність навіть після десятків циклів у жорстких режимах розрядження, тобто його стійкість до деградації є надзвичайно високою.

ВИСНОВКИ

Одержано нанокompозити LiFePO_4/C з розміром частинок близько 20 нм, питомою площею поверхні понад $60 \text{ м}^2/\text{г}$ та вмістом вуглецю 7.6, 9.2 і 12.5 мас. %. Синтезовані композити мають питому ємність до $134 \text{ мА}\cdot\text{год}/\text{г}$ і здатні розряджуватись великими струмами. Зокрема, після навантаження струмом $8500 \text{ мА}/\text{г}$ (50 С) зразок, що містить 12.5 % вуглецю, повністю відновлює свою питому ємність. Це свідчить про перспективність його використання у літій-іонних акумуляторах високої потужності.

Автори вдячні проф. В.О. Покровському (Інститут хімії поверхні НАН України) за дослідження прекурсорів LiFePO_4/C методом термопрограмованого розкладання.

Нанокompозит LiFePO_4/C как катодный материал для литий-ионных аккумуляторов высокой мощности

В.В. Косілов, С.І. Чернухін, І.В. Романова, С.А. Кириллов

*Межведомственное отделение электрохимической энергетики Национальной академии наук Украины
бульв. Академика Вернадского, 38а, Киев, 03680, Украина, kir@i.kiev.ua
Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина*

С использованием цитратного метода синтезированы прекурсоры, из которых термической обработкой получены нанокompозиты LiFePO_4/C с размером частиц около 20 нм, удельной поверхностью более $60 \text{ м}^2/\text{г}$ и регулируемым содержанием углерода (от 7.6 до 12.5 масс. %). Свойства материалов охарактеризованы с помощью дериватографии, термопрограммируемого разложения, порометрии, рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии, получены электрохимические характеристики в потенциодинамическом и гальваностатическом режимах. Синтезированные композиты обладают удельной емкостью до $134 \text{ мАч}/\text{г}$ и обнаруживают способность разряжаться большими токами. В частности, после нагрузки током $8500 \text{ мА}/\text{г}$ (50 С) образец, содержащий 12.5 % углерода, полностью восстанавливает свою удельную емкость. Это свидетельствует о перспективности его использования в электрохимических устройствах большой мощности.

Ключевые слова: литий-железо фосфат, литий-ионный аккумулятор, высокоскоростной разряд

Nanocomposite LiFePO_4/C as cathode material for high-rate lithium-ion batteries

V.V. Kosilov, S.I. Chernukhin, I.V. Romanova, S.A. Kirillov

Joint Department of Electrochemical Energy Systems of National Academy of Sciences of Ukraine

38a Vernadskogo Blvd., Kyiv, 03680, Ukraine, kir@i.kiev.ua

Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine

13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine

Using a citric acid route, precursors have been synthesized and nanocomposites LiFePO_4/C have been obtained by means of heat treatment having the particle size ca. 20 nm, specific surface area of more than $60 \text{ m}^2/\text{g}$ and the regulated content of carbon (7.6 to 12.5 wt. %). The properties of materials have been studied by thermal analysis, thermally programmed destruction, porosimetry, electronic microscopy; electrochemical characteristics have been evaluated in potentiodynamic and galvanostatic regimes. The composites obtained have specific capacity up to 134 mAh/g and demonstrate a capability of high rate discharge. In particular, upon loading with the current of 8500 mA/g (50 C), the sample containing 12.5 % of carbon completely recovers its specific capacity. This signifies good prospects for the use of this material in high-rate electrochemical devices.

Keywords: lithium-iron phosphate, lithium-ion battery, high-rate discharge

ЛІТЕРАТУРА

1. Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Goodenough J.B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries // *J. Electrochem. Soc.* – 1997. – V. 144, N 4. – P. 1188–1194.
2. Махонина Е.В., Первов В.С., Дубасова В.С. Оксидные материалы положительного электрода литий-ионных аккумуляторов // *Усп. химии.* – 2004. – Т. 73, № 10. – С. 1075–1083.
3. Whittingham M.S. Lithium batteries and cathode materials // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104, N 10. – P. 4271–4301.
4. Yamada A., Chung S.C., Hinokuma K. Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes // *J. Electrochem. Soc.* – 2001. – V. 148, N 3. – P. A224–229.
5. Chung S.Y., Chiang Y.M. Microscale measurements of the electrical conductivity of doped LiFePO_4 // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2003. – V. 6, N 12. – P. A278–A281.
6. Prosini P.P., Lisi M., Zane D., Pasquali M. Determination of chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO_4 // *Solid State Ionics.* – 2002. – V. 148, N 1–2. – P. 45–51.
7. Yang M.-R., Ke W.-H. The doping effect on the electrochemical properties of $\text{LiFe}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{PO}_4$ (M= Mg^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , or V^{3+}) as cathode materials for lithium-ion cells // *J. Electrochem. Soc.* – 2008. – V. 155, N 10. – P. A729–A732.
8. Chiang Y.-M., Chung S.-Y., Bloking J.T., Anderson A.M. Conductive lithium storage electrode // Patent USA 7,338,734, B2, March 4, 2008.
9. Aricò A.S., Bruce P., Scrosati B. et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices // *Nature materials.* – 2005. – V. 4, N 5. – P. 366–377.
10. Sinha N.N., Munichandraiah N. The effect of particle size on performance of cathode materials of Li-ion batteries // *J. Indian Inst. Sci.* – 2009. – V. 89, N. 4 – P. 389–392.
11. Park O.K., Cho Y., Lee S. et al. Who will drive electric vehicles, olivine or spinel? // *Energy Environ. Sci.* – 2011 – V. 4, N 5. – P. 1621–1633.
12. Liu H., Wang G.X., Wexler D. et al. Electrochemical performance of LiFePO_4 cathode material coated with ZrO_2 nanolayer // *Electrochem. Commun.* – 2008. – V. 10, N 1. – P. 165–169.
13. Park K.S., Son J.T., Chung H.T. et al. Surface modification by silver coating for improving electrochemical properties of LiFePO_4 // *Solid*

- State Commun. 2004. – V. 129, N 5. – P. 311–314.
14. Kang B., Ceder G. Battery materials for ultrafast charging and discharging // Nature. – 2009. – V. 458, N 7235. – P. 190–193.
 15. Huang H., Yin S.C., Nazar L. Approaching theoretical capacity of LiFePO₄ at room temperature at high rates // Electrochem. Solid-State Lett. – 2001. – V. 4, N 10. – P. A170–172.
 16. Chen Z., Dahn J.R. Reducing carbon in LiFePO₄/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density // J. Electrochem. Soc. – 2002. – V. 149, N 9. – P. A1184–1189.
 17. Kuwahara A., Suzuki S., Miyayama M. High-rate properties of LiFePO₄/carbon composites as cathode materials for lithium-ion batteries // Ceramics International. – 2008. – V. 34, N 4. – P. 863–866.
 18. Gabrich H., Wilcox J.D., Doeff M.D. Carbon surface layers on high-rate LiFePO₄ // Electrochem. Solid-State Lett. – 2006. – V. 9, N 7. – P. A360–A363.
 19. Chiu K.-F., Tang H.-Y., Lin B.-S. High conductivity LiFePO₄/C composite thin films with Ti underlayers deposited by radio frequency sputtering // J. Electrochem. Soc. – 2007. – V. 154, N 4. – P. A364–A368.
 20. Gaberscek M., Dominko R., Jamnik J. Is small particle size more important than carbon coating? An example study on LiFePO₄ cathodes // Electrochem. Commun. – 2007. – V. 9, N 12. – P. 2778–2783.
 21. Gaberscek M., Dominko R., Bele M. et al. Porous, carbon-decorated LiFePO₄ prepared by sol-gel method based on citric acid // Solid State Ionics. – 2005. – V. 176, N 22. – P. 1801–1805.
 22. Feng Y., Jingjie Z., Yanfeng Y., Guanghi S. Reaction mechanism and electrochemical performance of LiFePO₄/C cathode materials synthesized by carbothermal method // Electrochim. Acta. – 2009. – V. 54, N 28. – P. 7389–7395.
 23. Jugovic D., Uskokovic D. A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders // J. Power Sources. – 2009. – V. 190, N 2. – P. 538–544.
 24. Kirillov S.A., Romanova I.V., Farbun I.A. Synthesis of mixed oxides using polybasic carboxylic hydroxy- and amino-acid routes: problems and prospects // New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems, NATO Science Series. - Springer, Dordrecht, 2006. – P. 495–504.
 25. Фарбун І.А., Романова І.В., Териковська Т.Е. и др. Комплексообразование при синтезе оксида цинка из цитратных растворов // Журн. прикл. химии. – 2007. – Т. 80, № 11. – С. 1773–1778.
 26. Романова І.В., Фарбун І.А., Хайнаков С.А. и др. Исследование каталитических свойств материалов на основе оксидов переходных металлов и церия // Доп. НАН України. – 2008. – № 10. – С. 153–158.
 27. Фарбун І.А., Романова І.В., Хайнаков С.А., Кириллов С.А. Свойства наноразмерных материалов на основе оксидов марганца и церия, полученных из цитратных растворов // Сб. Поверхность. – 2010. – Вып. 2 (17). – С. 197–204.
 28. Wang B., Qiu Y., Yang L. Structural and electrochemical characterization of LiFePO₄ synthesized by an HEDP-based soft-chemistry route // Electrochem. Commun. – 2006. – V. 8, N 11. – P. 1801–1805.
 29. Zhang S.-F., Liu Z., Yang X.-G. et al. Unprecedented 5,5-connected (4⁷ - 6³) (4⁸ - 6²) structural topology: A lead biphosphonate with double layered structure // Inorg. Chem. Commun. – 2008. – V. 11, N 6. – P. 604–607.
 30. Thakkar R., Chudasama U. Synthesis, characterization and proton transport properties of mixed metal phosphonate–zirconium titanium hydroxy ethylidene diphosphonate // J. Iran. Chem. Soc. – 2010. – V. 7, N 1. – P. 202–209.

Надійшла 09.07.2013, прийнята 15.01.2014