

03

Структура и электрохимические характеристики катодных материалов LiFePO_4 для перезаряжаемых Li-ионных батарей

© А.С. Камзин¹, А.В. Бобыль¹, Е.М. Ершенко¹, Е.И. Теруков¹, Д.В. Агафонов², Е.Н. Кудрявцев²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технологический университет),
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kamzin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 20 августа 2012 г.
В окончательной редакции 16 января 2013 г.)

Проведены комплексные исследования катодных материалов для перезаряжаемых литий-ионных батарей с использованием следующих методов: сканирующей электронной микроскопии, микроанализа, EXAFS- и мессбауэровской спектроскопии и порометрии. Исследования проведены на образцах, полученных по оригинальной технологии в СПбГТИ(ТУ), и четырех промышленных катодных материалах. Установлена корреляция между наноструктурной морфологией катодных материалов, их химическим составом и электрохимической емкостью. Обнаружено, что внутреннее сопротивление катодного материала LiFePO_4 линейно зависит от коэффициента диффузии ионов лития. С использованием эффекта Мессбауэра на изотопе ^{57}Fe исследованы валентное состояние и локальная координация ионов Fe и показано, что более 90% ионов железа имеют валентное состояние Fe^{2+} . На основании литературных данных о методах синтеза LiFePO_4 и данных по диагностике исследуемых образцов сделаны выводы о модификации синтеза для получения высококачественных катодных материалов для Li-ионных батарей.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК 16.526.12.6017).

1. Введение

Литированный фосфат железа LiFePO_4 со структурой оливина, предложенный в [1] в качестве катодного материала для перезаряжаемых литий-ионных батарей, является весьма перспективным для аккумуляторов нового поколения в связи с тем, что теоретическая емкость этого материала высока (170 mAh/g). Кроме того, этот материал является экологически безопасным, термически устойчивым в полностью заряженном состоянии [2–4]. Важным является также низкая себестоимость получения LiFePO_4 . Так, использование LiFePO_4 вместо дорогого LiCoO_2 уменьшило долю стоимости катодного материала в суммарной стоимости аккумулятора с 50 до 10%. Кроме того, LiFePO_4 может работать и в комбинации с традиционным углеродным анодом, и с большим количеством различных композитных анодов [3,4]. Анализ публикаций показал, что для достижения высокой эффективности такого катодного материала необходимо умение контролировать или управлять размером частиц, морфологией и взаимодействием между частицами кристалла LiFePO_4 . Ионы Fe в таких материалах, полученных обычным методом термообработки на воздухе, находятся как в Fe^{2+} , так и в Fe^{3+} валентном состоянии. При этом присутствие ионов Fe^{3+} понижает эффективность катодного материала.

Целью настоящей работы являются исследования состояния валентной зоны и локальных координационных состояний ионов Fe в катодных материалах литированного фосфата железа, состоящих из кристаллов LiFePO_4 , а также поиск корреляций между структурными, физико-

химическими свойствами исходных LiFePO_4 и аккумуляторными характеристиками (емкость и эффективность). Целенаправленные исследования этих свойств позволяют более точно варьировать технологию синтеза LiFePO_4 для получения высокоэффективного катодного материала. Теоретические исследования этих корреляций позволят установить микроскопическую природу и механизмы разрушения структуры электродных материалов, их электрохимическое поведение.

Для исследований были выбраны образец литированного фосфата железа (LiFePO_4), полученный по оригинальной технологии в СПбГТИ(ТУ) [5,6], и четыре промышленных катодных материала LiFePO_4 для перезаряжаемых Li-ионных батарей.

2. Методика синтеза и исследований LiFePO_4

Основным недостатком при синтезе LiFePO_4 является низкая электронная и ионная проводимость [7,8], что существенно снижает мощность аккумулятора. Для повышения электронной проводимости современные исследования показали необходимость применения более высокодисперсных исходных компонентов, а также добавок высокодисперсных углеродных материалов, таких как графит, сажа и др. Для повышения ионной проводимости необходимо уменьшать размер частиц изготавливаемого катодного образца [9].

Для синтеза LiFePO_4 используются две основные методики: твердофазная и жидкофазная. Твердофазная

методика включает следующие этапы: твердофазная реакция, механохимическая активация, карботермальное восстановление и синтез в микроволновой печи [10,11]. Основное внимание при твердофазном синтезе уделяется поиску наиболее эффективных способов покрытия LiFePO_4 пиролизическим углеродом. Существенное значение имеют температура синтеза и последующее прокаливание ($600\text{--}800^\circ\text{C}$), при котором продукт приобретает требуемую активность. Порошки с необходимой степенью измельчения получаются при истирании в шаровых мельницах. Размер частиц LiFePO_4 , получаемого при твердофазном синтезе, зависит от степени измельчения исходных материалов, условий формирования углеродных слоев на поверхности частиц, а также от структуры готового продукта. Основными недостатками твердофазных методов являются большой расход электроэнергии, высокая температура прокаливания, длительность и периодичность процесса, сложность контроля морфологии.

К жидкофазным методам синтеза относятся гидротермальный синтез, золь-гельный метод, метод соосаждения, выпаривание эмульсии, распылительная сушка, а также их комбинации [12–15]. Данные методы синтеза наиболее привлекательны как с технологической, так и с экономической точки зрения. Гидротермальный синтез не требует предварительного измельчения частиц, но в этом случае необходим подбор эффективных гелеобразующих и поверхностно-активных материалов, модифицирующих в процессе синтеза структуру получаемого продукта. Полученные образцы LiFePO_4 имеют удельную емкость в диапазоне $155\text{--}110\text{ mAh/g}$, обладают более высокой дисперсностью (средний размер частиц $100\text{--}300\text{ nm}$) и способны работать при величине тока от $11\text{--}15.5\text{ mA}$ до $1100\text{--}1550\text{ mA}$. Образец, предоставленный кафедрой СПбГТИ(ТУ), был приготовлен посредством жидкофазного синтеза с последующей термической обработкой [5].

Исследования структурных и морфологических свойств образцов проводились с использованием следующих приборов и методик ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН). Рентгеноструктурный анализ образцов выполнялся на дифрактометре D/max-RC с вращающимся анодом (фирма Rigaku) с использованием излучения $\text{CoK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.789\text{ \AA}$). Исследование морфологии поверхности проводилось на сканирующем электронном микроскопе JSM 7001F при напряжении $2\text{--}5\text{ kV}$. Прибор оснащен энергодисперсионным полупроводниковым спектрометром для микроанализа по всем элементам начиная с бора. Анализ элементного состава поверхностей осуществлялся при ускоряющем напряжении 5 kV . Для определения параметров пористой структуры LiFePO_4 использовался прибор ASAP-2020 фирмы Micromeritics, пикнометрическая плотность определялась на приборе Ultrapycnometer 1000 фирмы Quantachrome. Для сравнительного анализа образцов были использованы

сканирующая электронная микроскопия и микроанализ. Детальные исследования включали комплекс рентгеноструктурных методик, мессбауэровскую спектроскопию, порометрию [5,6]. Измерения эффекта Мессбауэра проводились на ядрах ^{57}Fe в геометрии пропускания γ -квантов через исследуемый образец.

3. Мессбауэровские исследования

Измерения эффекта Мессбауэра проводились при комнатной температуре на порошках, осажденных на алюминиевую фольгу. Движение источника γ -излуче-

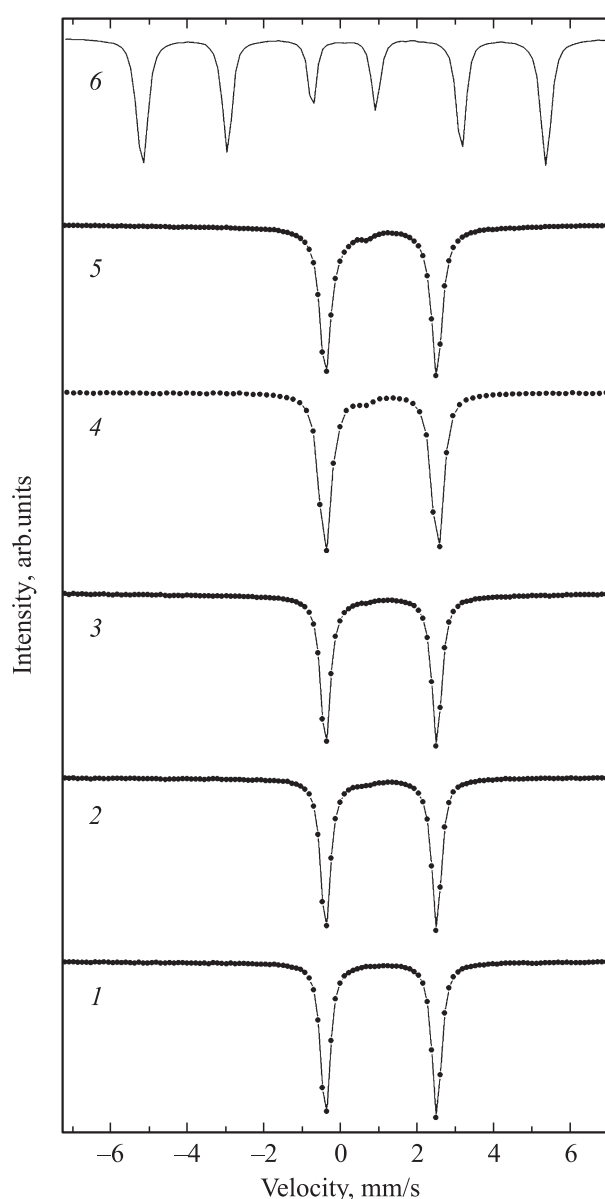


Рис. 1. Экспериментальные мессбауэровские спектры исследуемых образцов, полученные при комнатной температуре. 1 — Xin Xiang, Китай, 2 — P2, Канада, 3 — СПбГТИ(ТУ), 4 — P1, Канада, 5 — OCELL Technology, Китай. 6 — спектр Fe (приведен для сравнения).

Таблица 1. Характеристики и параметры исследованных образцов LiFePO₄

Образец	ОКР, nm	Параметры решетки, Å	Емкость, mAh/g	Сопротивление макета, Ω	Максимальный ток, mA	Эффективность, %	D , $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
OCELL Technology, Китай	51	$a = 10.319$, $b = 6.004$, $c = 4.694$	140	500	280	90	5.4
P1, Канада	43	$a = 10.324$ $b = 6.004$ $c = 4.698$	149	408	372.5	92	3.9
P2, Канада	47	$a = 10.322$ $b = 6.004$ $c = 4.697$	138	108	1380	88	9.8
СПБГТИ(ТУ)	62	$a = 10.324$ $b = 6.004$ $c = 4.698$	162	102	1620	94	8.4
Xin Xiang, Китай	76	$a = 10.326$ $b = 6.008$ $c = 4.698$	158	700	237	92	1.2

Примечание. Обозначение осей элементарной ячейки принято в соответствии с их установкой по данным JCPDS (файл 83-2092). Макет — аккумулятор, предназначенный для проведения измерений физических и электрохимических параметров его компонентов. В данном случае макет состоит из литиевого анода, электролита LiPF₆ и катода LiFePO₄. ОКР — область когерентного рассеяния (определяет характерный размер кристаллита).

Таблица 2. Мессбауэровские параметры, полученные из математической обработки экспериментальных спектров

Образец	Позиция	δ , mm/s (± 0.02)	σ , mm/s (± 0.02)	Γ , mm/s (± 0.02)	S , % (± 0.5)
OCELL Technology, Китай	Fe ²⁺	0.983	2.932	0.336	92
	Fe ³⁺	0.306	0.628	0.575	8
P1, Канада	Fe ²⁺	0.961	2.880	0.342	93
	Fe ³⁺	0.613	1.035	0.468	7
P2, Канада	Fe ²⁺	0.985	2.973	0.315	95
	Fe ³⁺	0.525	0.874	0.490	5
СПБГТИ(ТУ)	Fe ²⁺	0.981	2.926	0.281	96
	Fe ³⁺	0.218	0.762	0.565	4
Xin Xiang, Китай	Fe ²⁺	0.982	2.930	0.277	98
	Fe ³⁺	0.200	0.921	0.342	2

Примечание. δ — изомерный сдвиг, σ — квадрупольное расщепление, Γ — ширина линии поглощения на половине высоты амплитуды, S — относительные интенсивности линий поглощения Fe²⁺ и Fe³⁺.

ния ⁵⁷Co(Rd) в спектрометре осуществлялось с постоянным ускорением с опорным сигналом в форме треугольника. Калибровка скорости проводилась с использованием фольги α -железа. Полученные мессбауэровские спектры были обработаны по методу наименьших квадратов с использованием специальной программы. Параметры исследуемых образцов представлены в табл. 1.

На рис. 1 приведены мессбауэровские спектры, полученные при комнатной температуре. Результаты наилучшего подбора модельного спектра показаны сплошной линией. Из рис. 1 видно, что мессбауэровские спектры состоят из двух дублетов, наложенных друг на друга, и дополнительных линий, указывающих на присутствие

другой фазы, не наблюдается. Математическая обработка экспериментальных спектров показала, что образцы являются однофазными. Из экспериментальных спектров с использованием специальной программы были получены величины изомерных сдвигов δ , квадрупольного расщепления σ , полуширин линий Γ , относительных интенсивностей линий поглощения S (табл. 2).

Эффект Мессбауэра широко используется для исследований валентного состояния и локального окружения ионов Fe в стеклах фосфата железа (см. работы [16,17] и ссылки в них). В результате было установлено, что ионы Fe²⁺, значения изомерных сдвигов которых δ составляют менее 1 mm/s, связаны

с тетраэдрической подрешеткой $\text{Fe}^{2+}(T_d)$, тогда как значения δ более 1 mm/s относятся к ионам Fe^{2+} , связанным с октаэдрической координацией $\text{Fe}^{2+}(O_h)$. Для ионов Fe^{3+} , хотя точный тип координации, а именно $\text{Fe}^{3+}(T_d)$ и $\text{Fe}^{3+}(O_h)$, определен из изомерного сдвига менее четко, был предложен следующий критерий: $\text{Fe}^{3+}(T_d) < 0.3 - 0.4 \text{ mm/s} < \text{Fe}^{3+}(O_h)$. Полученное для ионов Fe^{2+} значение $\delta = 0.98 \text{ mm/s}$ (табл. 2) указывает на координационное состояние $\text{Fe}^{2+}(O_h)$. Для ионов Fe^{3+} была получена величина изомерного сдвига от 0.2 до 0.6 mm/s . Такие величины δ означают, что ионы Fe^{3+} могут находиться как в координационном состоянии $\text{Fe}^{3+}(T_d)$, так и $\text{Fe}^{3+}(O_h)$. Значение $\delta = 0.20 \text{ mm/s}$ для ионов Fe^{3+} свидетельствует о присутствии в образце тетраэдрической координации $\text{Fe}^{3+}(T_d)$. Следовательно, основной валентностью ионов Fe в исследуемых образцах является Fe^{2+} (более 90%).

Полученные значения δ и σ аналогичны величинам, определенным из мессбауэровских исследований кристаллов LiFePO_4 со структурой оливина (см. работы [17,18] и ссылки в них). Это означает, что при кристаллизации литированных фосфатов железа преимущественно формируются кристаллы LiFePO_4 . Можно предположить, что после формирования кристаллов LiFePO_4 образуется кристаллическое состояние $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Следует отметить, что железо в $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ является трехвалентным. Можно предположить, что механизм формирования катодного материала на основе литированного фосфата железа может быть следующим. Сначала образуются кристаллы LiFePO_4 с большим количеством ионов Fe^{2+} , а затем осаждаются кристаллы $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Термическая обработка при высокой температуре ускоряет процесс; следовательно, для подавления окисления ионов Fe^{2+} в Fe^{3+} необходима восстановительная атмосфера. Ширина линий ионов Fe^{2+} уменьшается от 0.342 до 0.277 mm/s (табл. 2). Это указывает на то, что степень случайности распределения ионов Fe^{2+} по положениям уменьшается в связи с образованием кристаллов LiFePO_4 . С другой стороны, ширина линий ионов Fe^{3+} увеличивается, что означает наличие различных локальных координационных окружений, таких как Fe^{3+} в оставшейся стекловидной фазе, наличие переходного слоя между стекловидной фазой и кристаллами LiFePO_4 и внедрений в кристаллы LiFePO_4 .

На рис. 2 представлены данные (см. [19–21] и ссылки в них) рентгеновских дифракционных исследований порошков LiFePO_4 , LiFePO_4/C , а также данные из табл. 1. Максимальный усредненный размер кристаллита равен $d = 243 \text{ nm}$ (крайняя правая точка на рис. 2) [22]. Полученные в [23] параметры решетки $a = 10.332 \text{ \AA}$, $b = 6.013 \text{ \AA}$ и $c = 4.695 \text{ \AA}$, видимо, можно принимать за значения, наиболее близкие к параметрам решетки объемных монокристаллических образцов. Если использовать значение $a = 10.332 \text{ \AA}$ как величину этого параметра в ненапряженной решетке LiFePO_4 , то из рис. 2 видно, что исследованные соединения деформированы сжатием. Полученная из данных

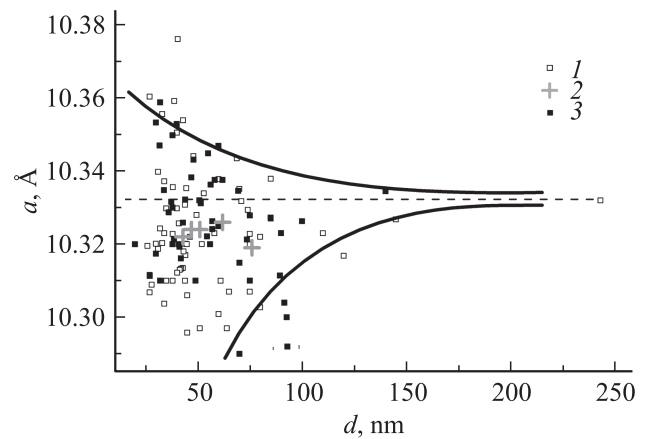


Рис. 2. Зависимость величины параметра решетки a от размера кристаллита d , определяемого как размер области когерентного рассеяния рентгеновского излучения. Сплошные кривые ограничивают область возможных значений параметра решетки и размера кристаллитов. Штриховая прямая отмечает на оси ординат значение параметра решетки $a = 10.332 \text{ \AA}$, полученное в [19]. 1 — литературные данные для LiFePO_4 , 2 — данные табл. 1, 3 — литературные данные для LiFePO_4/C .

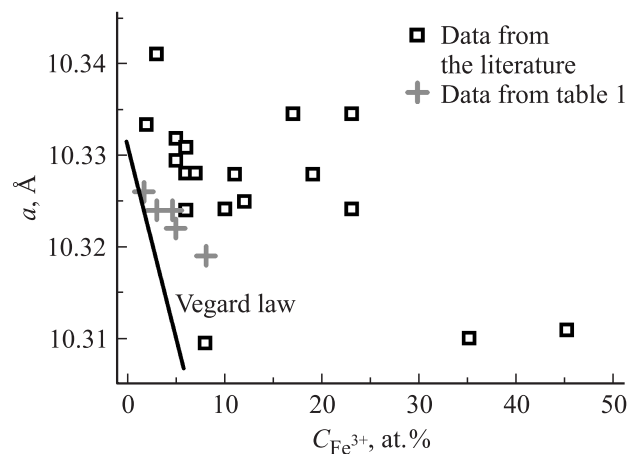


Рис. 3. Зависимость изменения постоянной решетки от содержания железа Fe^{3+} в образце (закон Вегарда). Крестики — данные для исследованных образцов из табл. 1, остальные данные (квадраты) взяты из литературы.

табл. 1 величина деформации сжатия достигает значений $\epsilon = \Delta a/a = (1.3 - 0.6) \cdot 10^{-2}$. Следует заметить, что эти величины, так же как и положение сплошных линий на рис. 2, являются максимально возможными. Это обстоятельство связано с тем, что, во-первых, в расчетах размера области когерентности по ширине рентгеновских рефлексов, как правило, не учитывался вклад от микроскопических деформаций кристаллитов $\langle \epsilon \rangle = \{ \langle (\Delta a/a)^2 \rangle \}^{1/2}$ [23]. Во-вторых, уменьшение параметра решетки может быть связано с частичным уменьшением количества лития относительно равновесного состояния и формированием смешанного твердого раствора Li_xFePO_4 для кристаллитов размером $d < 50 \text{ nm}$ с фазовой неоднородностью кристалли-

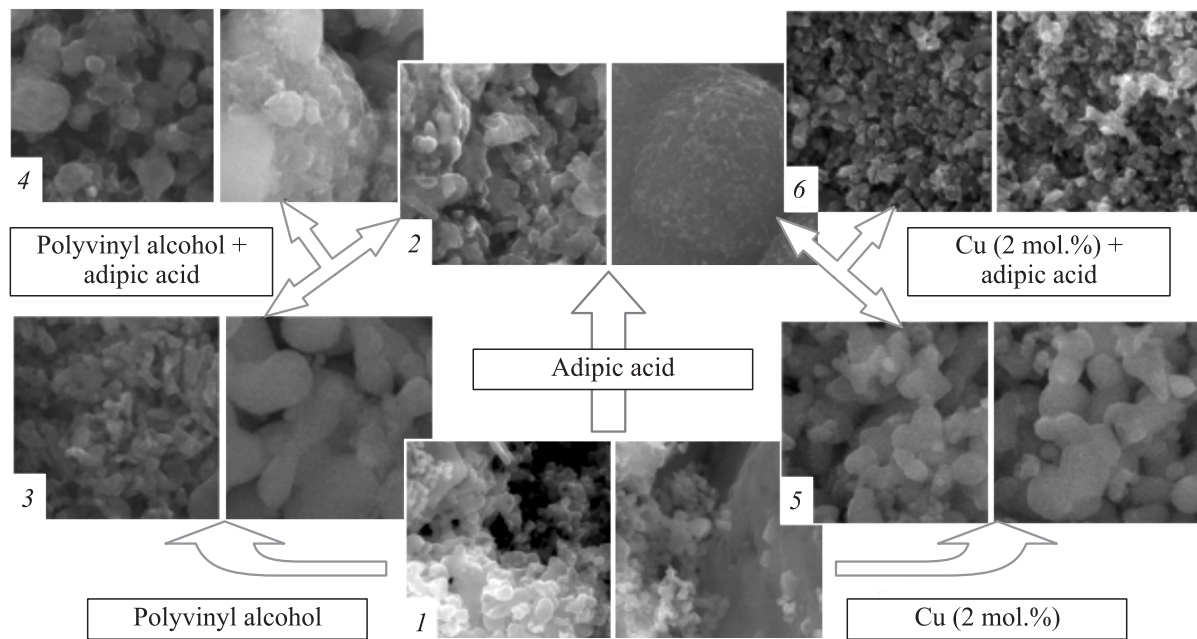


Рис. 4. Схема последовательности синтеза и СЭМ-изображения ($2 \times 2 \mu\text{m}$) морфологии поверхности получаемых продуктов синтеза. Для классификации синтеза с использованием СЭМ были отобраны наиболее характерные СЭМ-изображения. Правые изображения в каждой паре — менее характерные морфологии поверхности, левые — более характерные. 1 — синтез без добавок, 2 — синтез с добавлением адипиновой кислоты, 3 — синтез с добавлением поливинилового спирта, 4 — синтез с добавлением адипиновой кислоты и поливинилового спирта, 5 — синтез с добавлением меди (2 mol.%), 6 — синтез с добавлением адипиновой кислоты и меди (2 mol.%).

тов и наличием границы между фазами $x \text{LiFePO}_4$ и $(1-x) \text{FePO}_4$ для больших частиц [24]. При построении рис. 2 на оси ординат были отложены значения параметров решетки a , потому что наблюдаемый разброс данных вдоль кристаллографических осей b и c в 2–3 раза меньше по сравнению с приведенными на рис. 2. Это указывает на высокую чувствительность именно параметра a к различным технологическим отклонениям от стехиометрического состава либо от равновесного, характерного для объемных монокристаллов.

На рис. 3 приведены результаты мессбауэровских исследований исходных порошков LiFePO_4 , взятые из литературы и полученные в настоящей работе. Сплошная прямая описывает зависимость постоянной решетки от состава $\text{Li}_x\text{Fe}_x^{2+}\text{Fe}^{3+}_{1-x}\text{PO}_4$ согласно линейному закону (типа Vegарда)

$$a = (9.87 + x \cdot 0.462) \text{ \AA}.$$

Здесь для постоянных решетки a LiFePO_4 и FePO_4 , отложенных по оси ординат, использованы приведенные выше значения и данные, полученные в [25] ($a = 9.87 \text{ \AA}$, $b = 5.83 \text{ \AA}$ и $c = 4.82 \text{ \AA}$), соответственно.

4. Экспресс-методы изучения LiFePO_4

С помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) были исследованы образцы, синтезированные на базе СПБГТИ(ТУ) [26,27]. Был проведен анализ

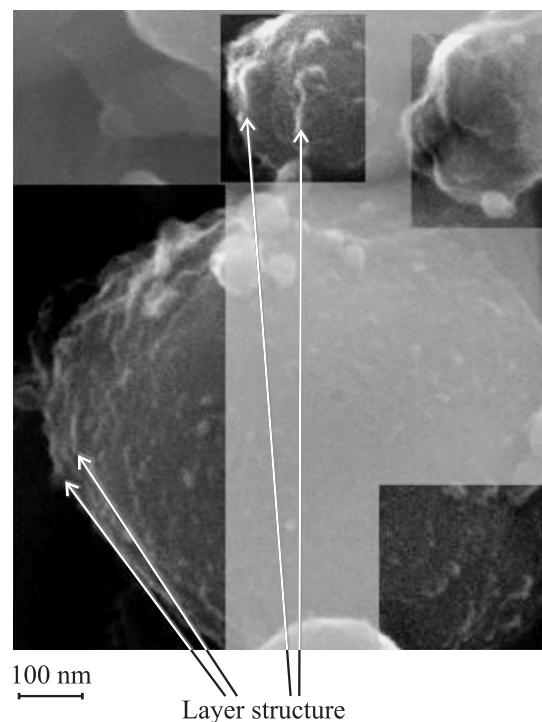


Рис. 5. СЭМ-изображение гранул образца СПБГТИ(ТУ). Для визуализации слоистой структуры изображение частично приведено в более контрастном виде.

Таблица 3. Микроанализ шести образцов LiFePO_4 до и после термической обработки на площади $4 \times 4 \mu\text{m}$, содержащей 60–100 гранул

Элемент	Концентрация, at.%											
	1		2		3		4		5		6	
	до	после	до	после	до	после	до	после	до	после	до	после
C	15.6	25.0	23.2	23.9	31.9	9.60	24.8	40.1	14.2	8.55	37.4	21.9
O	66.9	60.1	57.3	56.3	57.6	61.7	58.9	49.6	66.8	60.2	52.6	57.2
P	7.4	6.1	8.4	9.26	4.73	13.1	8.0	5.08	8.59	14.0	4.13	8.90
Fe	9.7	8.3	9.6	10.3	5.25	15.1	7.3	4.56	7.82	14.8	5.15	11.2
Cu			1.01				0.37	0.36	2.27	2.0	0.38	0.47

морфологии поверхности по СЭМ-изображениям, приведенным на рис. 4. Эти изображения представляют поверхности порошков LiFePO_4 , синтезированных с использованием добавок поливинилового спирта, адипиновой кислоты и меди. Возникающие на поверхностях кон-

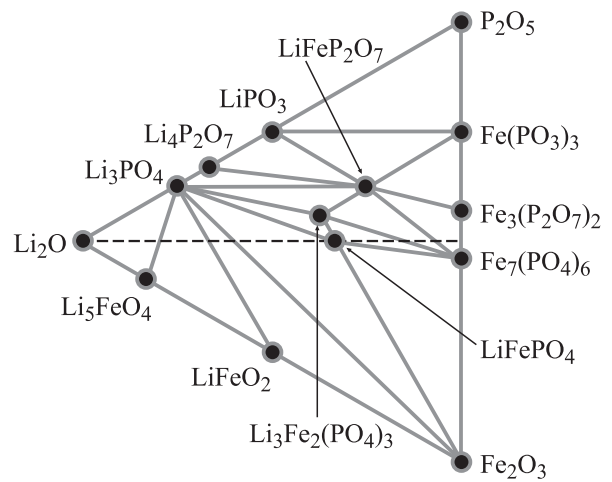


Рис. 7. Рассчитанная фазовая диаграмма, полученная в [29].

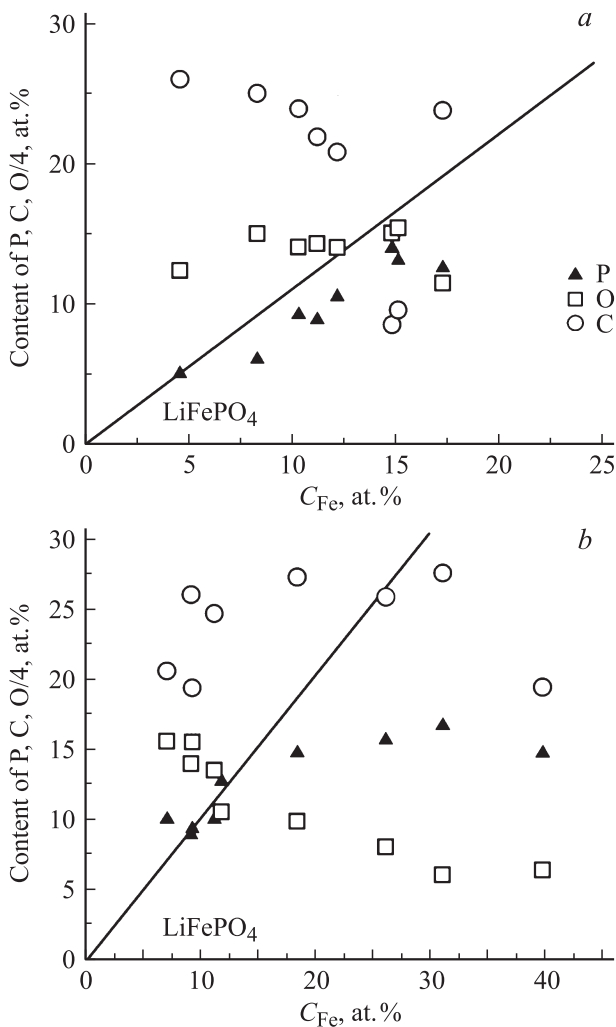


Рис. 6. Химический состав гранул на площади $20 \times 20 \mu\text{m}$ (a) и микроанализ в различных точках изображения образца СПБГТИ(ТУ) (b). Сплошная линия соответствует стехиометрическому составу LiFePO_4 .

фигурации можно морфологически классифицировать следующим образом. Имеются конгломераты гранул, при этом для каждой гранулы характерно наличие слоистой структуры. Наиболее детальное строение слоистой структуры представлено на рис. 5.

С помощью локального микроанализа катодного материала, полученного до и после термической обработки, установлено стехиометрическое соотношение P и Fe во всех образцах (рис. 6). Приведенные в табл. 3 результаты такого анализа подтверждают, что в методику получения катодного материала необходимо внести стадию размола вещества после сушки [5,26,27].

Ранее при исследовании эпитаксиальных блочных пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [23], GaN, InP [28] нами было показано, что среди параметров, описывающих их структурное качество, наиболее продуктивными являются параметры области когерентного рассеяния рентгеновской волны. Аналогичная процедура была проведена и для LiFePO_4 (как для синтезированных на базе СПБГТИ(ТУ) образцов, так и для промышленных материалов). Результаты приведены в табл. 1.

EXAFS-спектроскопия позволила определить наличие аморфной фазы в количестве, не превышающем 10%, в образцах, синтезированных на базе СПБГТИ(ТУ).

Таблица 4. Значения удельной поверхности, насыпная и пикнометрическая плотности

Образец	Насыпная плотность, g/cm ³	Пикнометрическая плотность, g/cm ³	Удельная поверхность, m ² /g	
			BET	Extrenal
P2, Канада	0.77	3.41	23.1	
P1, Канада	0.90	3.52	9.4	8.7
СПбГТИ(ТУ)	1.06	3.51	12.5	7.2
Xin Xiang, Китай	0.76	3.48	13.4	13.1
OCELL Technology, Китай	0.65	3.42	12.6	12.1

Примечание. BET — определение удельной поверхности по методу Брунауэра–Эммета–Теллера, External — определение удельной поверхности по внешней поверхности без учета открытых пор макропористых и мезопористых материалов.

Исследованы основные параметры пористой структуры полученных пяти образцов LiFePO₄. В табл. 4 представлены значения удельной поверхности, насыпная и пикнометрическая плотности. Исследования показали, что образцы не имеют существенного объема микроили мезопор, поэтому распределение пор по размерам не определялось.

В процессе синтеза при температурах свыше 500°C фазы Li_xFePO₄ начинают трансформироваться в соединения со структурой, отличной от оливина, который состоит из кристаллов орторомбической системы. Природа каждой сформированной фазы зависит от концентрации лития. При большой концентрации лития Li_xFePO₄ трансформируется в LiFePO₄ и моноклинный Li₃Fe₂(PO₄)₃. На рис. 7 изображена характерная фазовая диаграмма [29] с различными отклонениями от стехиометрии.

5. Анализ структурно-фазовых и электрохимических свойств LiFePO₄

Уменьшение размеров частиц в катодном материале приводит к повышению его емкости и устойчивости в процессе циклирования [30,31]. В настоящее время также хорошо известно, что электронная проводимость (10⁻⁹ S · cm⁻¹ при комнатной температуре) [32,33] литированного фосфата железа на несколько порядков меньше, чем в широко применяемых аналогичных катодных материалах, таких как LiCoO₂ [34] (10⁻³ S · cm⁻¹) или LiMn₂O₄ [35] (10⁻⁴ S · cm⁻¹). Поэтому помимо уменьшения размера частиц при изготовлении катодного материала еще используют углеродные добавки для повышения электронной проводимости [36–40]. Несмотря на большое количество исследований, прямое влияние уменьшения размера частиц и углеродных добавок на целевые характеристики катодного материала не установлено. В работах [41–43] показано, что использование углеродной сажи подавляет рост частиц в процессе синтеза.

В [38] показано, что высокая эффективность достигается при отсутствии углеродной добавки, если размер частиц составляет около 140 нм. Аналогичная эффективность достигается при уменьшении размера частиц до величин, меньших 100 нм, и использовании углеродной добавки [37], а также без использования углеродного покрытия [36]. Эти результаты свидетельствуют о том, что размер частиц оказывает более значимое влияние на целевые характеристики катодного материала, чем углеродная добавка.

В работе [44] обнаружена корреляционная зависимость между внутренним сопротивлением макета и размером частиц, подчиняющаяся закону, близкому к квадратичному ($R \sim d^n$, $n = 1.994$). В [44,45] построена модель, объясняющая природу этой зависимости. В нашей работе обнаружена линейная зависимость между внутренним сопротивлением макета и коэффициентом диффузии ионов лития (рис. 8).

Если считать, что диффузия ионов лития в частице подчиняется закону Фика, то коэффициент диффузии ионов лития в образце $D = d^2/t$, где d — радиус

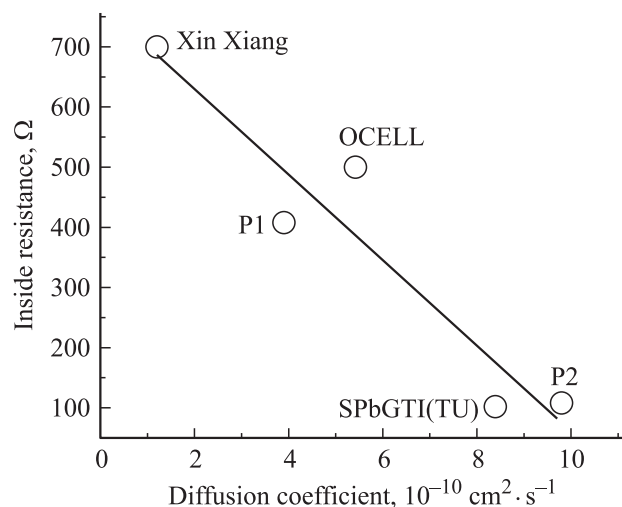


Рис. 8. Зависимость изменения внутреннего сопротивления макета образца от коэффициента диффузии, вычисленной по методу Рэндлса–Шевчика.

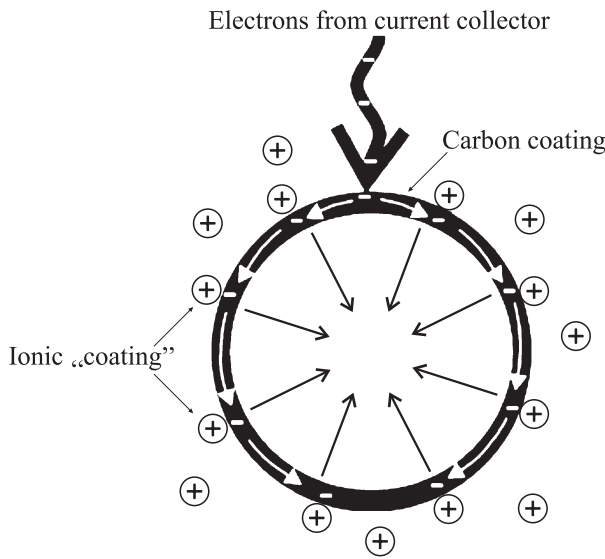


Рис. 9. Схематическая модель интеркаляции ионов лития в частицу катодного порошка, разработанная в [44].

частицы. Также известно, что время диффузии лития в частицу от образца к образцу меняется слабо, поэтому можно считать $D \sim d^2$; следовательно, в данном случае также справедливо $R \sim D$. Поэтому природу обнаруженной зависимости можно принять такой же, как в работе [44]. Мы будем рассматривать случай, когда считается, что поверхность активной частицы покрыта слоем углерода, так как все наши образцы содержат углеродную добавку. Этот углеродный слой является поставщиком потока электронов и также проницаем для ионов лития из среды электролита. На рис. 9 представлена схема описанной выше сферической амбиполярной диффузии ионов лития в частицу. В этой модели используются следующие допущения: 1) процесс заряда/разряда частицы осуществляется через механизм деинтеркаляции/интеркаляции лития в объем; 2) скорость деинтеркаляции/интеркаляции лития в объем определяется диффузией в твердой фазе внутри частицы; 3) скорость протекания химической реакции на поверхности частицы считается большой. Согласно этой модели, углеродное покрытие катодного порошка оказывает малое влияние на целевые характеристики, поскольку ионная проводимость меньше электронной [44], что необходимо учитывать при оптимизации процессов синтеза литированного фосфата железа.

Также в ходе исследования была обнаружена корреляционная зависимость между эффективностью ε и емкостью C испытанных образцов. Эта зависимость подчиняется кубическому закону (рис. 10)

$$\varepsilon = AC^3.$$

На рис. 10 ближе всего к точке перегиба кубической функции находится образец P1, на верхней ветви расположены образцы СПБГТИ(ТУ) и Xin Xiang, а на нижней

ветви находятся образцы OCELL и P2. Два образца на верхней ветви помимо наибольшей емкости имеют наибольший размер частиц и наименьшее содержание Fe^{3+} , как показано с помощью мессбауэровской спектроскопии. На рис. 11 показана линейная зависимость изменения параметра решетки вдоль кристаллографического направления a от содержания Fe^{3+} по закону Вегарда. Видно, что лучшие образцы обладают наибольшим значением параметра решетки вдоль кристаллографического направления a и наименьшим содержанием Fe^{3+} .

В [46] с помощью *ab initio* расчетов получена зависимость изменения энергии активации диффузии лития от параметра решетки для LiFePO_4 и FePO_4 и показано, что при увеличении параметра решетки вдоль кристаллографических направлений a и c увеличивается расстояние между атомами кислорода, что приводит к снижению энергии активации диффузии иона лития при

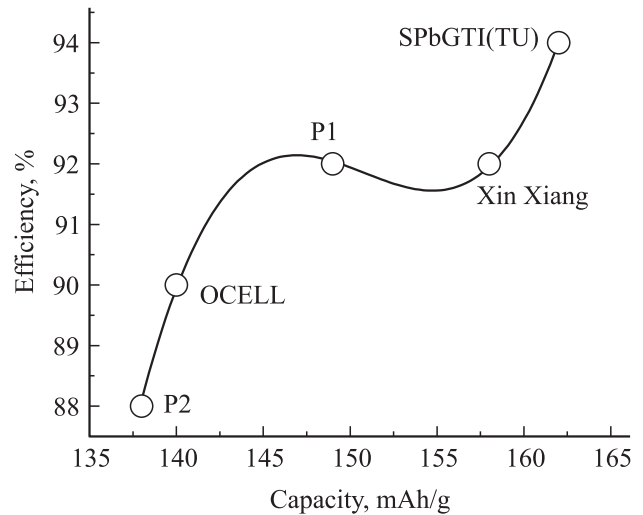


Рис. 10. Зависимость изменения эффективности макета образца от его емкости.

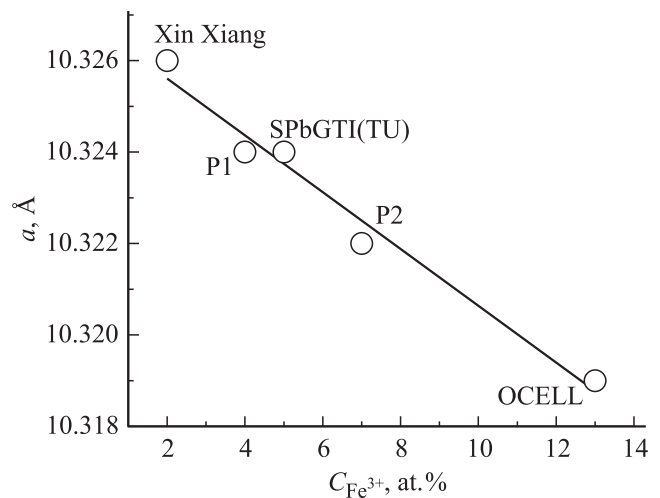


Рис. 11. Зависимость изменения постоянной решетки от содержания железа Fe^{3+} в исследуемых образцах.

движении рядом с ними. Исходя из изложенного выше и данных табл. 1 можно утверждать, что наименьшей энергией активации обладают образцы СПбГТИ(ТУ), P1 и Xin Xiang с наибольшим параметром решетки. Следовательно, диффузия ионов в этих образцах менее энергозатратна, чем в образцах P2 и OCELL.

6. Заключение

Таким образом, проведены комплексные исследования структуры и фазового состава катодных материалов LiFePO_4 для перезаряжаемых литий-ионных батарей. Установлено, что наилучшими электрохимическими характеристиками обладают образцы с размером частиц не более $d \sim 30\text{--}40\text{ nm}$ и наименьшим содержанием Fe^{3+} . Установлено, что внутреннее сопротивление макета растет с уменьшением коэффициента диффузии лития в LiFePO_4 , что согласуется с современными представлениями о лимитирующей стадии твердофазной диффузии при циклировании соединений, способных к интеркаляции/деинтеркаляции лития. Показано, что максимальной эффективностью обладают образцы, имеющие максимальную емкость, что объясняется отсутствием в этих образцах паразитных электрохимических процессов, приводящих к образованию электрохимически неактивных продуктов. Значительного влияния покрытия частиц пиролизическим углеродом на электрохимические свойства катодных порошков не обнаружено. Анализ литературных данных показал, что большинство исследователей считает, что ключевыми факторами, влияющими на емкость и эффективность катодного материала, являются размер частиц и содержание углеродной добавки. С помощью измерений эффекта Мессбауэра установлено, что основным валентным состоянием ионов железа в исследованных образцах LiFePO_4 является Fe^{2+} . Содержание Fe^{3+} в образцах много больше величины, обусловленной уменьшением содержания Li в исходных равновесных составах LiFePO_4 . Значения изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений соответствуют величинам для ионов Fe^{2+} , занимающих в кристаллах LiFePO_4 положения в сильно искаженных октаэдрах FeO_6 . Установлено, что увеличение количества Fe^{3+} в исходном сырье приводит к уменьшению емкости и эффективности аккумулятора. Результаты исследований позволяют предположить, что важнейшими параметрами порошка для катодного материала перезаряжаемых литий-ионных батарей являются размер частиц и содержание Fe^{3+} .

Список литературы

- [1] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1188 (1997).
- [2] Н.В. Косова. Междунар. конф. „Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах“. ЮРГТУ (НПИ), Новочеркасск (2010). С. 20.
- [3] J.B. Goodenough, Y. Kim. *J. Power Sources* **195**, 4957 (2010).
- [4] A.V. Churikova, A.V. Ivanishchev, I.A. Ivanishcheva, V.O. Sycheva, N.R. Khasanova, E.V. Antipov. *Electrochim. Acta* **55**, 2939 (2010).
- [5] Ю.А. Быстров, Е.Н. Кудрявцев, Б.В. Кирьянов, В.Н. Нарев, Д.В. Агафонов, Р.В. Сибиряков, А.В. Бобыль, С.В. Барышев, С.Г. Конников, В.В. Квардаков. *Изв. СПбГТИ(ТУ)* **7**, 3 (2010).
- [6] А.В. Бобыль, В.В. Жданов, А.М. Румянцев. Междунар. конф. „Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики“. СГУ, Саратов (2011). С. 8.
- [7] P. Prosini, M. Carewska, S. Scaccia, P. Wisniewski, M. Pasquali. *Electrochim. Acta* **48**, 4205 (2003).
- [8] S. Chung, Y. Chiang. *Electrochem. Solid-State Lett.* **6**, 278 (2003).
- [9] M. Gaberscek, R. Dominko, J. Jamnik. *Electrochem. Commun.* **9**, 2778 (2007).
- [10] Hao-Hsun Chang, Chun-Chih Chang, Hung-Chun Wu, Zheng-Zhao Cuo, Mo-Hua Yang, Yung-Ping Chiang, Hwo-Shuenn Sheu, Nae-Lih Wu. *J. Power Sources* **158**, 550 (2006).
- [11] Do-Kyun Kim, Hyun-Min Park, Su-Jin Jung, Yeon Uk Jeong, Loon-Hyung Lee, Leong-Loo Kim. *J. Power Sources* **159**, 237 (2006).
- [12] Xu-Heng Liu, Zhong-Wei Zhao. *Powder Technology* **197**, 309 (2010).
- [13] N.L. Liangfeng, M. Masanori, K. Yoshiteru, W. Masaharu, T. Nobuhiko, S. Tetsuo. *J. Power Sources* **195**, 2877 (2010).
- [14] S.B. Lee, I.C. Jang, H.H. Lim, V. Aravindan, H.S. Kim, Y.S. Lee. *J. of Alloys Comp.* **491**, 668 (2010).
- [15] A. Kahoul, A. Hammouche. *Ionics* **16**, 105 (2010).
- [16] K. Hirosea, T. Honmaa, Y. Doib, Y. Hinatsub, T. Komatsua. *Solid State Commun.* **146**, 273 (2008).
- [17] A.A.M. Prince, S. Mylswamy, T.S. Chan, R.S. Liu, B. Hannoyer, M. Jean, C.H. Shen, S.M. Huang, J.F. Lee, G.X. Wang. *Solid State Commun.* **132**, 455 (2004).
- [18] A. Yamada, S.C. Chung, K. Hinokuma. *J. Electrochem. Soc.* **148**, 224 (2001).
- [19] Cathode materials for secondary (rechargeable) Li batteries. Patent US 5910382. Publ. Date 08.06.1999.
- [20] Cathode materials for secondary (rechargeable) Li batteries. Patent US 6514640. Publ. Date 04.02.2003.
- [21] Carbon-containing lithium-iron composite phosphorus oxide for lithium secondary battery positive electrode active material and process for producing the same. Patent US 7025907. Publ. Date 11.04.2006.
- [22] D.-H. Kim, J. Kim. *J. Phys. Chem. Solids* **68**, 734 (2007).
- [23] A.V. Bobyl, M.E. Gaevskii, S.F. Karmanenko, R.N. Kutt, R.A. Suris, I.A. Khrebtov, A.D. Tkachenko, A.I. Morosov. *J. Appl. Phys.* **82**, 1274 (1997).
- [24] C.V. Ramana, A. Mauer, F. Gendron, C.M. Julien, K. Zaghib. *J. Power Sources* **187**, 555 (2009).
- [25] J.L. Jones, J.-T. Hung, Y.S. Meng. *J. Power Sources* **189**, 702 (2009).
- [26] Д.В. Агафонов, А.В. Бобыль, С.В. Барышев, Е.М. Ершенко, Б.В. Кирьянов. Междунар. науч.-практ. конф. „Теория и практика современных электрохимических производств“. СПбГТИ(ТУ), СПб (2010). С. 34.
- [27] Е.М. Ершенко, А.В. Бобыль, Д.В. Агафонов, Е.Н. Кудрявцев, М.Д. Шарков, М.Е. Бойко, Д.А. Саксеев. Рос. конф. „Физические проблемы водородной энергетики“. СПбГПУ, СПб (2010). С. 44.

- [28] И.Н. Арсентьев, М.В. Байдакова, А.В. Бобыль, Л.С. Вавилова, С.Г. Конников, В.П. Улин, Н.С. Болговец, Р.В. Конакова, В.В. Миленин, Д.И. Войцеховский. Письма в ЖТФ **28**, 17, 57 (2002).
- [29] S. Ping Ong, L. Wang, B. Kang, G. Ceder. Chem. Mater. **20**, 1798 (2008).
- [30] G. Ceder, B. Kang. J. Power Sources **194**, 1024 (2009).
- [31] B. Kang, G. Ceder. Nature **458**, 190 (2009).
- [32] S.Y. Chung, J.T. Bloking, Y.M. Chiang. Nature Mater. **1**, 123 (2002).
- [33] C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J.-B. Leriche, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, C. Masquelier. J. Electrochem. Soc. **152**, 913 (2005).
- [34] H. Tukamoto, A.R. West. J. Electrochem. Soc. **144**, 3164 (1997).
- [35] J. Guan, M. Liu. Solid State Ionics **110**, 21 (1998).
- [36] D.-H. Kim, J. Kim. Electrochem. Solid-State Lett. **9**, 439 (2006).
- [37] C.R. Sides, F. Croce, V.Y. Young, C.R. Martin, B. Scrosati. Electrochem. Solid-State Lett. **8**, 484 (2005).
- [38] C. Delacourt, P. Poizot, S. Levasseur, C. Masquelier. Electrochem. Solid-State Lett. **9**, 352 (2006).
- [39] H.C. Shin, W.I. Cho, H. Jang. Electrochim. Acta **52**, 1472 (2006).
- [40] D.Y.W. Yu, C. Fietzek, W. Weydanz, K. Donoue, T. Inoue, H. Kurokawa, S. Fujitania. J. Electrochem. Soc. **154**, 253 (2007).
- [41] H.C. Shin, W.I. Cho, H. Jang. J. Power Sources **159**, 1383 (2006).
- [42] N.J. Yun, H.-W. Ha, K.H. Jeong, H.Y. Park, K. Kim. J. Power Sources **160**, 1361 (2006).
- [43] J. Moskon, R. Dominko, M. Gaberscek, R. Cerc-Korošec, J. Jamnik. J. Electrochem. Soc. **153**, 1805 (2006).
- [44] M. Gaberscek, R. Dominko, J. Jamnik. Electrochem. Commun. **9**, 2778 (2007).
- [45] M. Gaberscek, J. Jamnik. Solid State Ionics **177**, 2647 (2006).
- [46] Z. Liu, X. Huang. Solid State Ionics **181**, 907 (2010).