

05

Мессбауэровские исследования структурных свойств и электрохимических характеристик LiFePO_4

© А.С. Камзин, А.В. Бобыль, Е.М. Ершенко, Е.И. Теруков,
Д.В. Агафонов, А.А. Валиуллин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технологический университет)
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
E-mail: kamzin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 20 марта 2012 г.

С использованием эффекта Мессбауэра на изотопе ^{57}Fe исследованы валентное состояние и локальная координация ионов Fe четырех промышленных образцов и образца, полученного по оригинальной технологии СПбГТИ(ТУ), катодных материалов для перезаряжаемых литиево-ионных батарей. Установлено, что для более 90% ионов железа основным валентным состоянием является Fe^{2+} . Величины изомерного сдвига $\delta = 0.96\text{--}0.98\text{ mm/s}$ и квадрупольного расщепления $\sigma = 2.88\text{--}2.93\text{ mm/s}$ для ионов Fe^{2+} совпадают со значениями для соединений структуры оливина LiFePO_4 и занимают положения в сильно искаженных октаэдрах FeO_6 . Ионы Fe^{3+} находятся в октаэдрических и/или тетраэдрических локальных положениях.

В качестве перспективного материала для катодов перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов нового поколения был предложен литированный фосфат железа LiFePO_4 со структурой оливина [1], теоретическая емкость которого высока и составляет $170\text{ mA} \cdot \text{h/g}$, при этом он является экологически безопасным, термически устойчивым в полностью заряженном состоянии [2–4]. Использование дешевого 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 воздушной закалки расплава, находятся как в Fe^{2+} , так и в Fe^{3+} валентных состояниях.

Целью данной работы является исследование 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 и аккумуляторными характеристиками (емкость и эффективность) LiFePO_4 . Полученные данные позволят более точно варьировать технологию синтеза катодных материалов. Теоретические исследования этих корреляций позволят установить микроскопическую природу и механизмы разрушения структуры электродных материалов, интерфейсов, состава электролита.

Для исследований были выбраны четыре промышленных катодных материала литированного фосфата железа (LiFePO_4) для перезаряжаемых литиево-ионных батарей и образца LiFePO_4 , полученного по оригинальной технологии в СПбГТИ(ТУ) [5,6]. Измерения эффекта Мессбауэра проводились при комнатной температуре на ядрах ^{57}Fe в геометрии пропускания γ -квантов через порошки, распыленные на алюминиевую фольгу в диаметре 20 mm. Движение источника γ -излучения $^{57}\text{Co}(\text{Rd})$ 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. Для сравнительного анализа образцов были использованы сканирующая электронная микроскопия, микроанализ. Детальные исследования включали комплекс рентгеноструктурных методов, мессбауэровскую спектроскопию, порометрию [5,6]. Параметры исследуемых образцов представлены в табл. 1.

На рис. 1 показаны мессбауэровские спектры, полученные при комнатной температуре. Результаты наилучшего подбора модельного спектра показаны в виде сплошной линии. 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

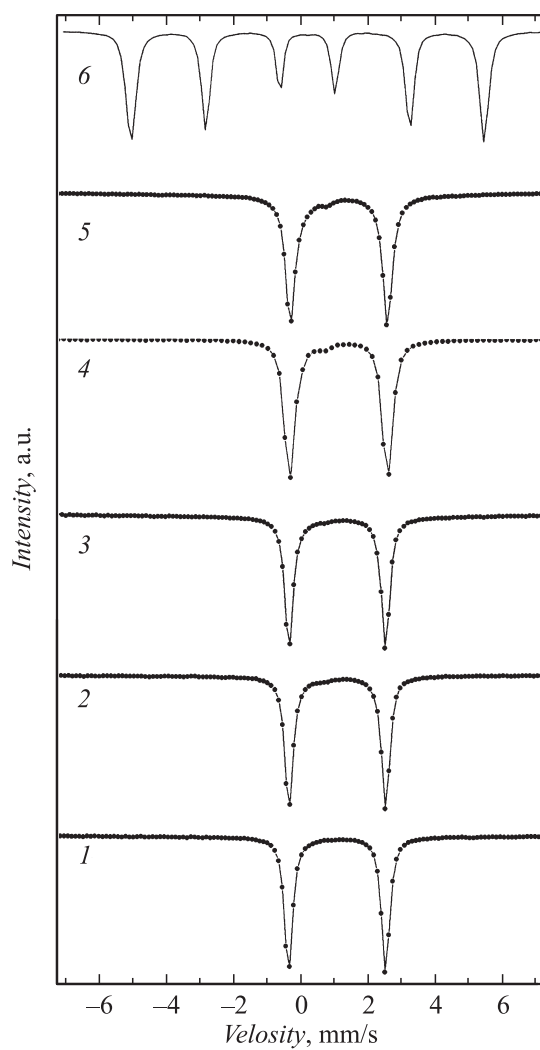


Рис. 1. Экспериментальные мессбауэровские спектры исследуемых образцов, полученные при комнатной температуре: 1 — Golden Light, Китай; 2 — P2, Канада; 3 — СПбГТИ(ТУ); 4 — P1, Канада; 5 — OCELL Techn Китай. Спектр Fe дан для сравнения.

Таблица 1. Сводная таблица характеристик и параметров исследованных образцов

Происхождение LiFePO ₄	ОКР D , nm	a , Å b , Å c , Å	Емкость, mA · h/g	Сопротивление макета, R , Ω	Максимальный ток, C	Эффективность, %	d^* , cm ² · s ⁻¹
OCELL Techn, Китай	51	10.319; 6.004; 4.694	140	500	2	90	$5.4 \cdot 10^{-10}$
P1, Канада	43	10.324; 6.004; 4.698	149	408	2.5	92	$3.9 \cdot 10^{-10}$
P2, Канада	47	10.322; 6.004; 4.697	138	108	10	88	$9.8 \cdot 10^{-10}$
СПБГТИ(ТУ)	62	10.324; 6.004; 4.698	162	102	10	94	$8.4 \cdot 10^{-10}$
Golden Light Китай	76	10.326; 6.008; 4.688	158	700	1.5	92	$1.2 \cdot 10^{-10}$

* d — коэффициент диффузии ионов Li.

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), приведенные в табл. 2.

В работах [7,8] (и ссылки там) с использованием эффекта Мессбауэра было изучено валентное состояние и локальное окружение ионов Fe в стеклах фосфата железа и установлено следующее. Ионы Fe²⁺, значения изомерных сдвигов которых δ менее 1 mm/s, связаны с тетраэдрической подрешеткой Fe²⁺(T_d), тогда как значения δ более 1 mm/s относятся к ионам Fe²⁺, связанным с октаэдрической координацией Fe²⁺(O_h). Для ионов Fe³⁺, хотя точное координационное число, а именно, Fe³⁺(T_d) и Fe³⁺(O_h), определено из изо-

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

Образец	Поло- жение	δ , mm/s ± 0.02	σ , mm/s ± 0.02	Γ , mm/s ± 0.02	S , % ± 0.5
OCELL Techn, 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
СПбГИ(ТУ)	Fe ²⁺	0.981	2.926	0.281	96
	Fe ³⁺	0.218	0.762	0.565	4
Golden Light, Китай	Fe ²⁺	0.982	2.930	0.277	98
	Fe ³⁺	0.200	0.921	0.342	2

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

мерного сдвига менее четко, был предложен следующий критерий: Fe³⁺(T_d) < 0.3 ~ 0.4 mm/s < Fe³⁺(O_h). Полученное для ионов Fe²⁺ значение $\delta = 0.98$ mm/s (табл. 2) указывает на координационное состояние Fe²⁺(O_h). Для ионов Fe³⁺ была получена величина изомерного сдвига от 0.2 до 0.6 mm/s. Такие величины δ означают, что ионы Fe³⁺ могут находиться как в координационном состоянии Fe³⁺(T_d), так и Fe³⁺(O_h). Значение $\delta = 0.20$ mm/s для ионов Fe³⁺ свидетельствует о присутствии в образце тетраэдрической координации Fe³⁺(T_d). Следовательно, основной валентностью ионов Fe в исследуемых образцах является Fe²⁺ (более 90%).

Из табл. 2 видно, что полученные значения δ и σ аналогичны величинам, определенным из мессбауэровских исследований кристаллов LiFePO₄ со структурой оливина (см. [8,9] и ссылки там). Это означает, что при кристаллизации литированных фосфатов железа преимущественно формируются кристаллы LiFePO₄. Можно предположить, что после формирования кристаллов LiFePO₄ образуется кристаллическое состояние Li₃Fe₂(PO₄)₃. Следует отметить, что железо в Li₃Fe₂(PO₄)₃ является трехвалентным Fe³⁺. Можно предположить, что механизм

формирования катодного материала на основе литированного фосфата железа может быть следующим. Во-первых, 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 и, следовательно, для подавления окисления ионов Fe^{2+} в Fe^{3+} необходима восстановительная атмосфера.

Ширины линии ионов Fe^{2+} уменьшаются от 0.342 до 0.277 mm/s (табл. 2), указывая, что степень случайности распределения ионов Fe^{2+} по положениям уменьшается в связи с образованием кристаллов LiFePO_4 . С другой стороны, ширины линий ионов Fe^{3+} увеличиваются, 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 рентгеновских дифракционных исследований порошков LiFePO_4 , LiFePO_4/C ([10–12] и ссылки там), а также данные из табл. 1. Максимальный усредненный размер кристаллита, определяемый по ширине рефлекса как размер области когерентного рассеяния (ОКР), равен $D = 243 \text{ nm}$ (крайняя точка по оси абсцисс) [13]. Полученные в [14] параметры решетки $a = 10.322 \text{ \AA}$, $b = 6.013 \text{ \AA}$, 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 табл. 1 величина деформации сжатия достигает значений $\varepsilon = \Delta a/a = (1.3-0.6) \cdot 10^{-2}$. Следует заметить, что эти величины, также как и положение сплошных линий на рис. 2, являются предельными, максимально возможными. Это связано с тем, что, во-первых, в расчетах размера области когерентности по ширине рентгеновских рефлексов, как правило, не учитывая вклад от микроскопических деформаций кристаллитов $\langle \varepsilon \rangle = \{ \langle (\Delta a/a)^2 \rangle \}^{1/2}$ [14]. 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 $D < 50 \text{ nm}$ либо с фазовой неоднородностью кристаллитов и наличием границы между фазами $x\text{LiFePO}_4$ и $(1-x)\text{FePO}_4$ для больших частиц [15]. При построении рис. 2 ординатой были выбраны

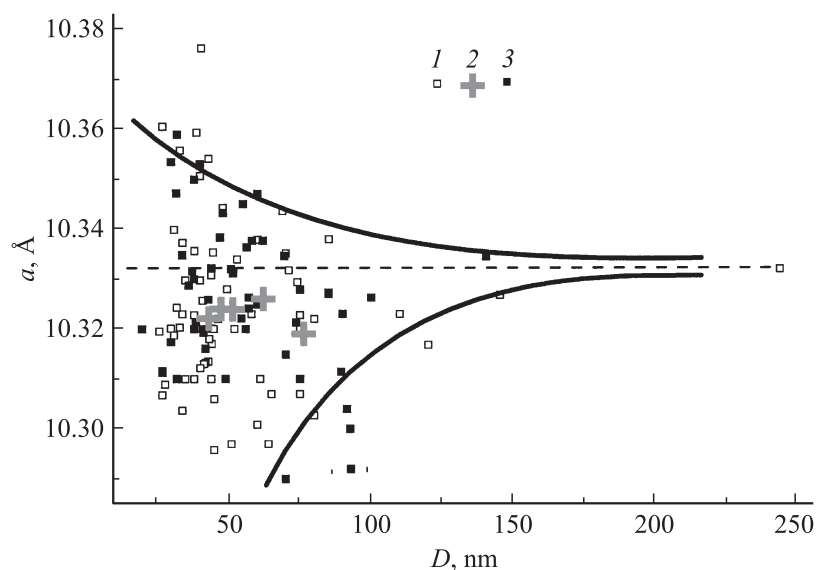


Рис. 2. Зависимость величины параметра решетки a от размера кристаллита, определяемого как размер области когерентного рассеяния рентгеновского излучения. Сплошные кривые ограничивают область возможных значений параметра решетки и размера кристаллитов. Пунктирная прямая отмечает на оси ординат значение параметра решетки a 10.332 Å, полученное в [10]. 1 — данные для LiFePO_4 из литературы; 2 — из табл. 1; 3 — данные для LiFePO_4/C из литературы.

значения параметров решетки по оси a потому, что наблюдаемый разброс данных вдоль 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 данной работе. Сплошная прямая линия описывает зависимость параметра решетки от состава $\text{Li}_x\text{Fe}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+}\text{PO}_4$ согласно линейному

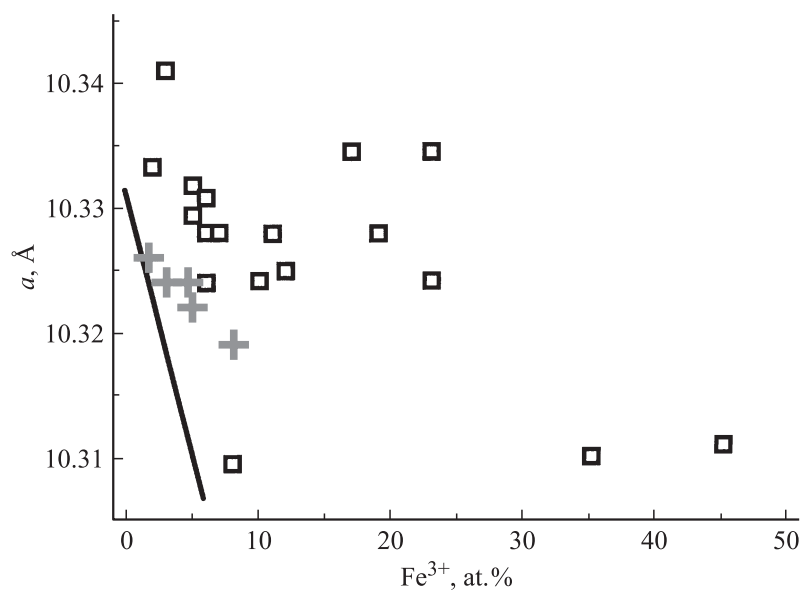


Рис. 3. Зависимость величины параметра решетки a от атомного содержания железа в зарядовом состоянии Fe^{3+} . 1 — данные для LiFePO_4 из литературы; 2 — данные из табл. 1.

закону (типа Веггарда)

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

здесь для параметров решеток вдоль оси a решеток LiFePO_4 и FePO_4 использованы приведенные выше значения и полученные в [16] ($a = 9.87$, $b = 5.83$ и $c = 4.82 \text{ \AA}$) соответственно.

Таким образом, исследовано валентное состояние и локальная координация ионов Fe и установлено, что основным валентным состоянием ионов железа в промышленных и разработанном в СПбГТИ(ТУ) образцах LiFePO_4 является Fe^{2+} . Содержание Fe^{3+} в образцах много больше величины (рис. 3), обусловленной за счет уменьшения содержания Li в исходных равновесных составах LiFePO_4 . Значения изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений соответствуют величинам для Fe^{2+} , занимающим положения в кристаллах LiFePO_4 в сильно искаженных

октаэдрах FeO₆. Установлена зависимость (см. табл. 1) между концентрацией ионов Fe³⁺ и аккумуляторными характеристиками, а именно, увеличение количества Fe³⁺ в исходном сырье приводит к уменьшению емкости и эффективности аккумулятора.

Работа выполнена при поддержке Госконтрактами 16.526.12.6017 и 16.526.11.6053.

Список литературы

- [1] *Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Goodenough J.B.* // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. P. 1188.
- [2] *Косова Н.В.* // Междунар. конференция „Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах“. Сентябрь 2010 г. Россия, Новочеркасск. С. 20.
- [3] *Goodenough J.B., Kim Y.* // Power Sources. 2010. V. 195. P. 4957–4962.
- [4] *Churikova A.V., Ivanishchev A.V., Ivanishcheva I.A., Sycheva V.O., Khasanova N.R., Antipov E.V.* // Electrochimica Acta. 2010. V. 55. P. 2939.
- [5] *Быстров Ю.А., Кудрявцев Е.Н., Курьянов Б.В.* и др. // Изв. СПбГТИ(ТУ). 2010. № 7. С. 3–8.
- [6] *Бобыль А.В., Жданов В.В., Румянцев А.М.* // Материалы VIII Междунар. конф. „Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики“. Россия, Саратов, 3–7 октября 2011 г. С. 8.
- [7] *Hirosea K., Honmaa T., Doib Y., Komatsua T.* // Solid State Communications. 2008. V. 146. P. 273.
- [8] *Prince A.A.M., Mylswamy S., Chan T.S., Liu R.S., Hannoyer B., Jean M., Shen C.H., Huang S.M., Lee J.F., Wang G.X.* // Solid State Communications. 2004. V. 132. P. 455.
- [9] *Yamada A., Chung S.C., Hinokuma K.* // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. P. A224.
- [10] *Goodenough John B., Padhi Akshaya K., Nanjundaswamy K.S.* et al. Cathode materials for secondary (rechargeable) Li batteries / Patent N US 5910382, published on 08-Jun-1999.
- [11] *Armand Michel, Goodenough John B., Padhi Akshaya K.* et al. Cathode materials for secondary (rechargeable) Li batteries / Patent N US 6514640, published on 02-Apr-2003.
- [12] *Kohzaki Massao, Takeuchi Youji, Ukyo Yoshio.* Carbon-containing lithium-iron composite phosphorus oxide for lithium secondary battery positive electrode active material and process for producing the same / Patent N US 7025907, published on 11-Apr-2006.

- [13] *Dong-Han Kim, Jaekook Kim* // J. Phys. Chem. Solids. 2007. V. 68. P. 734.
- [14] *Bobyl A.V., Gaevskii M.E., Karmanenko S.F., Kutt R.N., Suris R.A., Khrebtov I.A., Tkachenko A.D., Morosov A.I.* // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. N 3. P. 1274.
- [15] *Ramana C.V., Mauger A., Gendron F., Julien C.M., Zaghib K.* // J. Power Sources. 2009. V. 187. P. 555.
- [16] *Jacob L. Jones, Jui-Ting Hung, Ying S. Meng.* // J. Power Sources. 2009. V. 189. P. 702.