

УДК 541.136+546.34+544.463

Структура и электрохимические свойства твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ – высоковольтных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов*

О. А. ПОДГОРНОВА, Н. В. КОСОВА

Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: kosova@solid.nsc.ru

Аннотация

С помощью механохимически стимулированного карботермического восстановления оксидов железа и кобальта синтезированы однофазные высокодисперсные твердые растворы $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ во всем диапазоне составов $0 \leq y \leq 1$. Механическую активацию проводили с использованием планетарной мельницы АГО-2. По данным сканирующей электронной микроскопии, средний размер первичных частиц синтезированных образцов составляет 200–250 нм. Согласно результатам РФА, все образцы кристаллизуются в ромбической сингонии с пространственной группой $R\bar{3}m$. Объем элементарной ячейки возрастает с повышением содержания железа в образцах. Согласно ЯГР-спектроскопии, все ионы железа находятся в состоянии $2+$ в октаэдрическом окружении, характерном для структуры оливина. Электрохимические свойства $\text{Li}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ исследованы методом гальваностатического циклирования. Показано, что с увеличением содержания Fe происходит заметный сдвиг потенциала пары $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ в сторону более низких напряжений, тогда как потенциал пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ остается практически неизменным.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, катодные материалы $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$, механическая активация, кристаллическая структура, циклирование

ВВЕДЕНИЕ

В современном мире наблюдается растущий спрос на литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). Область применения ЛИА разнообразна и охватывает практически все стороны жизнедеятельности современного индустриального общества: производство, быт, сферу отдыха. Создание крупногабаритных аккумуляторов для транспорта и накопителей энергии требует дальнейшего увеличения их емкостных и мощностных характеристик, работоспособности в широком интервале температур. Это стимулирует поиск новых электродных материалов и разработку новых методов их синтеза [1].

В последние годы большое внимание уделяется исследованию нового класса катодных материалов – ортофосфатов лития и переходных металлов со структурой оливина (пр. гр. $R\bar{3}m$), обладающих высоким рабочим напряжением и достаточно большой электрохимической емкостью. Железофосфат лития LiFePO_4 был впервые предложен в качестве катодного материала в 1997 г. [2], а его промышленный выпуск начался с 2010 г. Соединение LiFePO_4 характеризуется рабочим напряжением 3.4 В относительно пары Li/Li^+ и удельной энергией 578 Вт · ч/г, отличается высокой химической, термической и структурной устойчивостью при циклировании. Благодаря своим свойствам, LiFePO_4 наиболее востребован как катодный материал для производства крупногабаритных аккумуляторов. В то же время он имеет низкую электрическую проводимость ($\sigma \sim 10^{-9}$ См/см), однако этот недо-

* Материалы IV Международной конференции “Фундаментальные основы механохимических технологий”, 25–28 июня 2013 г., Новосибирск

статок можно исправить, если получать LiFePO_4 в наноразмерном состоянии и осуществлять допирование и поверхностное модифицирование высокопроводящим углеродом [3].

В ряду структурных аналогов LiFePO_4 – LiMnPO_4 – LiCoPO_4 – LiNiPO_4 рабочее напряжение, а соответственно, удельная энергия и мощность аккумулятора, возрастают. Так, для LiCoPO_4 напряжение составляет 4.8 В, а удельная энергия – 801 Вт·ч/г, что в 1.5 раза выше, чем для LiFePO_4 . Однако LiCoPO_4 обладает еще более низкой электрической проводимостью ($\sigma \sim 10^{-15}$ См/см), а его рабочее напряжение превышает электрохимическое окно стабильности стандартного электролита (4.8 В). При более высоком напряжении происходит разложение электролита и его взаимодействие с катодным материалом. В результате катодный материал сильно деградирует, а аккумулятор теряет емкость в ходе циклирования [4].

В работах [3, 5, 6] показано, что получение LiCoPO_4 в наноразмерном состоянии, допирование катионами других металлов и создание высокопроводящего углеродного покрытия с использованием различных углеродсодержащих прекурсоров обеспечивает удовлетворительные показатели катодного материала по электрической проводимости и циклируемости. Недавно авторы [7] обнаружили, что частичное замещение ионов Mn^{2+} на ионы Fe^{2+} в LiMnPO_4 приводит к сдвигу окислительно-восстановительного потенциала пары $\text{Mn}^{2+}/$

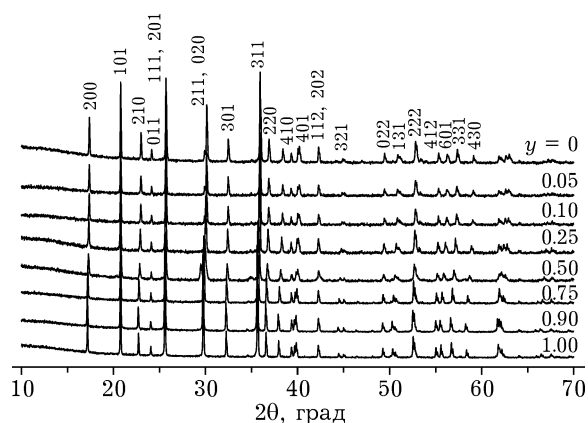


Рис. 1. Дифрактограммы твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$).

Mn^{3+} в область более низких напряжений. Подобные исследования проводятся и для LiCoPO_4 [8–11]. Сдвиг окислительно-восстановительного потенциала пары $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ в сторону более низких напряжений позволяет значительно улучшить электрохимические свойства LiCoPO_4 за счет уменьшения степени разложения электролита и деградации катодного материала.

Как правило, высокодисперсные катодные материалы для ЛИА получают растворными методами (например, золь-гель [12], гидротермальный [13]). Однако в ходе реализации данных методов образуются жидкие отходы, требующие дальнейшей утилизации. В Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск) развивается современный твердофазный, эко- и энергосберегающий

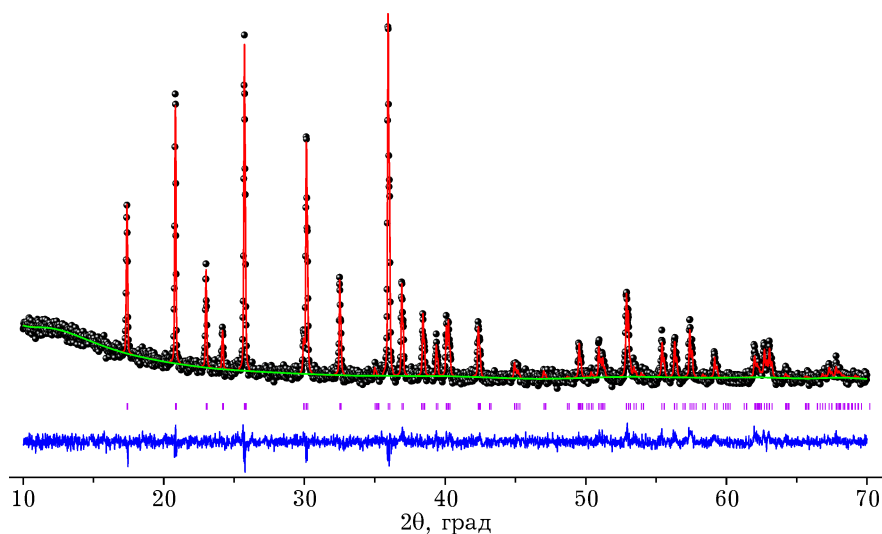


Рис. 2. Дифрактограмма $\text{LiCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$, уточненная по методу Ритвельда.

метод механической активации (МА) твердофазных процессов. Согласно результатам многочисленных исследований, предварительная МА смеси исходных реагентов способствует значительному уменьшению температуры и времени последующего отжига, благодаря чему повышается однородность конечного продукта, а сам он находится в высокодисперсном состоянии [14].

В данной работе изучен твердофазный синтез твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) с использованием механохимически стимулированного карботермического восстановления оксидов железа и кобальта; проведены исследования их кристаллической, локальной структуры и электрохимических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предварительную МА исходной многокомпонентной смеси реагентов: Li_2CO_3 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и углерода – проводили в планетарной мельнице АГО-2. Отжиг механоактивированных смесей осуществляли в инертной атмосфере при 750°C . Избыток углерода (2–3 %) использовали для создания углеродного электропроводящего покрытия.

Полученные образцы анализировали методами рентгенофазового анализа (РФА), мессбауэровской спектроскопии (ЯГР), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и гальваностатического циклирования. Рентгеноструктурные исследования проводили с помощью дифрактометра D8 Advance Bruker (CuK_α -излучение, шаг $0.02^\circ/\text{с}$). Уточнение параметров решетки по методу Ритвельда осуществляли с использованием пакета программ GSAS [15]. ЯГР-спектры регистрировали на ЯГР-спектрометре NZ-640 с ^{57}Co -источником излучения (Венгрия). Размер и морфологию частиц исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-1000 (Япония), а спектры EDX с помощью детектора TM1000 EDS. Циклирование проводили гальваностатическим методом в диапазоне напряжений 3–5 В при комнатной температуре, используя полуячейку с литиевым анодом и электролитом на основе раствора 1 М LiPF_6 в смеси этилен- и диметилкарбоната при скорости циклирования $C/10$, где $C = 167$ мА/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифрактограммы синтезированных твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$). Все образцы однофазные, кристаллизуются в ромбической сингонии с пр. гр. *Rnma*. Структуру можно представить как цепочку из октаэдров MO_6 ($M = \text{Co}, \text{Fe}$) вдоль оси *c*, которые связаны тетраэдрами PO_4^{3-} и образуют трехмерный каркас. Октаэдры MO_6 , образующие зигзагообразные цепи, соединены между собой вершинами, а не гранями, что затрудняет электронный перенос [16]. Диффузия ионов лития реализуется по одномерным каналам вдоль оси *b* (направление [010]).

На рис. 2 приведена дифрактограмма $\text{LiCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$, уточненная по методу Ритвельда, а на рис. 3 представлены зависимости параметров элементарной ячейки от содержания железа. Видно, что параметры *a* и *b* возрастают с увеличением содержания Fe в образцах, а параметр *c* уменьшается. Анизотропное изменение параметров приводит к увеличению объема элементарной ячейки. Уточненные параметры элементарной ячейки синтезирован-

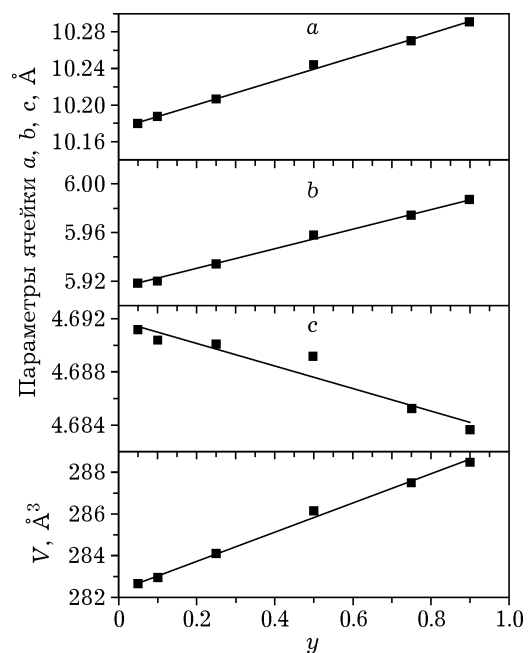


Рис. 3. Зависимости параметров *a*, *b*, *c* и объема элементарной ячейки (*V*) для твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ от состава *y*.

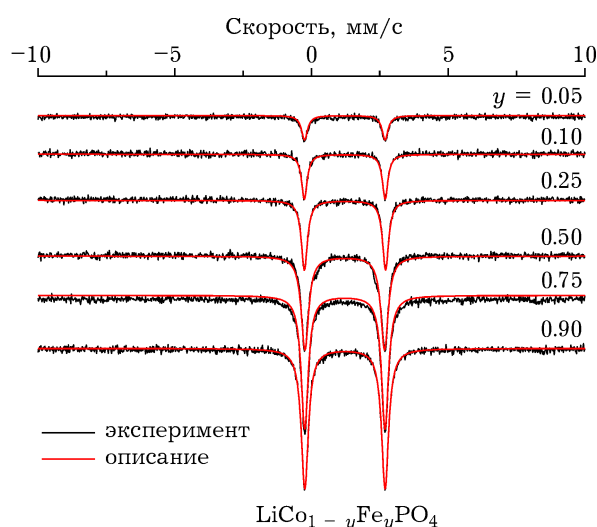


Рис. 4. ЯГР-спектры твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$).

ных образцов и их зависимость от содержания Fe хорошо согласуются с данными [8].

Локальная структура синтезированных твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) исследована методом ЯГР-спектроскопии, который позволяет определить электронное состояние ионов Fe в исследуемом материале (рис. 4). Видно, что на всех спектрах присутствует один дублет, соответствующий ионам Fe^{2+} в октаэдрическом окружении, которое характерно для структуры оливина [17]. Наличие каких-либо примесных фаз не выявлено. Интенсивность дублета возрастает с увеличением содержания Fe в образцах. Данные по ширине, химическому сдвигу и квадрупольному расщеплению ЯГР-спектров приведены в табл. 1.

По результатам СЭМ, первичные частицы синтезированных образцов LiCoPO_4 , $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ и LiFePO_4 имеют форму, близкую к сферической, и средний размер 200–250 нм (рис. 5, а–в). Первичные частицы объединены в рыхлые вторичные агломераты размером 10–15 мкм. Химический состав синтезированных твердых растворов состава $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) подтвержден методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). На рис. 5, г приведен EDX-спектр для образца $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$.

Известно, что зарядно-разрядные профили LiFePO_4 и LiCoPO_4 имеют вид плато, что

ТАБЛИЦА 1

Ширина, химсдвиг (IS), квадрупольное расщепление (QS) и состояние ионов Fe в твердых растворах $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) по данным ЯГР-спектроскопии. Содержание Fe^{2+} составляет 100 %

y	Ширина, мм/с	QS, мм/с	IS, мм/с
0.05	0.26	2.95	1.22
0.10	0.25	2.96	1.22
0.25	0.27	2.97	1.23
0.50	0.33	2.91	1.22
0.75	0.31	2.94	1.22
0.90	0.31	2.94	1.23
1	0.37	2.95	1.22

коррелирует с двухфазным механизмом интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития [4, 18]. Это означает, что в каждой точке экспериментальной кривой в материале присутствует две фазы – начальная LiMPO_4 и конечная MPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Co}$). На графике зависимости dQ/dU от напряжения наблюдаются пары соответствующих окислительно-восстановительных пиков. Особенностью LiCoPO_4 является наличие двух окислительных пиков, в отличие от одного для LiFePO_4 , что объясняется образованием промежуточной фазы $\text{Li}_{0.7}\text{CoPO}_4$ в ходе заряда. Однако разряд LiCoPO_4 происходит в одну стадию без образования промежуточных фаз.

На рис. 6 приведены зарядно-разрядные профили синтезированных твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) в диапазоне напряжений 3–5 В при скорости циклирования $C/10$. Видно, что на кривых присутствует два плато – при 3.4 и 4.8 В. Первое плато при 3.4 В соответствует окислительно-восстановительной паре $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, а второе (при 4.8 В) – паре $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$. На графиках зависимости dQ/dU от напряжения присутствует три окислительных и два восстановительных пика (рис. 7). Из данных рис. 7 и табл. 2 следует, что с увеличением содержания Fe в образцах потенциал пары $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ заметно смещается в область более низких значений напряжения (от 4.92 В для LiCoPO_4 до 4.69 В для состава $\text{LiCo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4$), тогда как потенциал пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ практически не изменяется. Стоит также отметить, что окислительный пик при 4.81 В, соответствующий образованию проме-

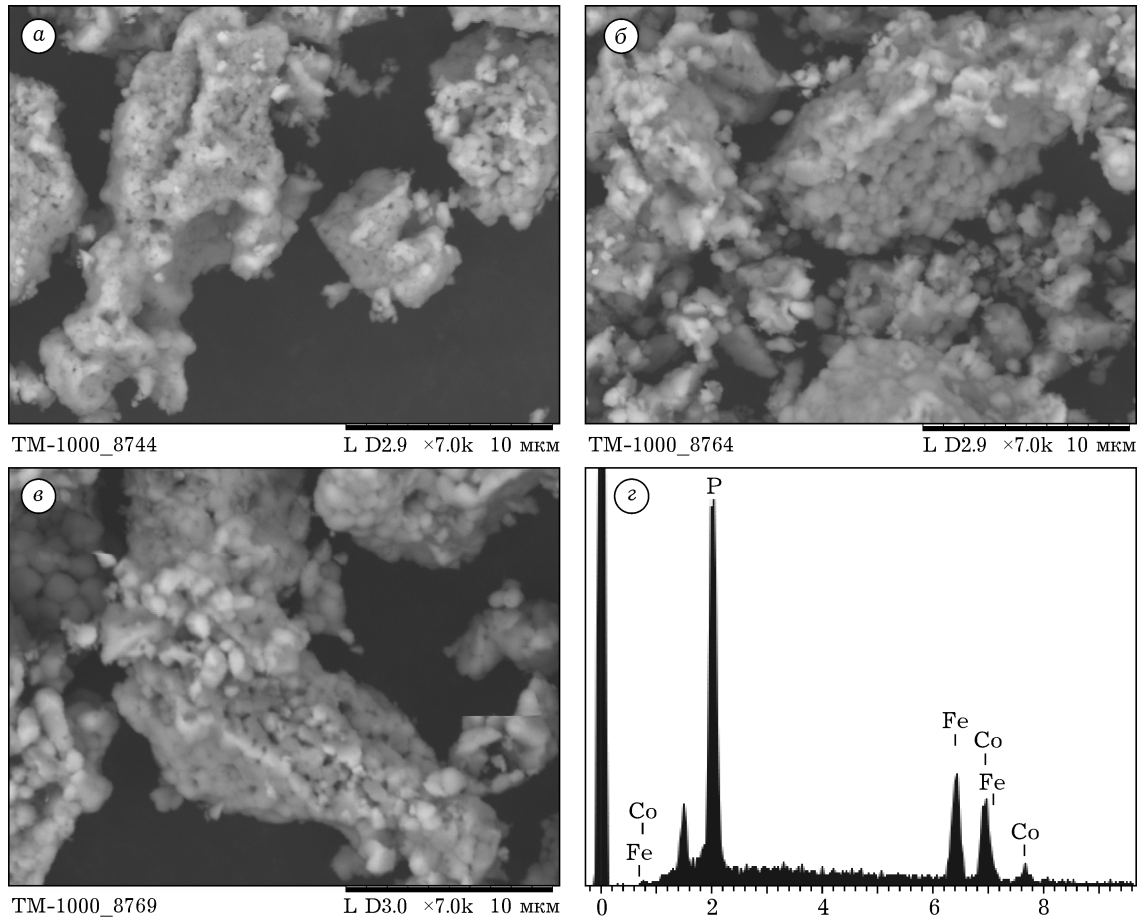


Рис. 5. Микрофотографии LiCoPO_4 (а), $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ (б), LiFePO_4 (в) и EDX-спектр для $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ (z).

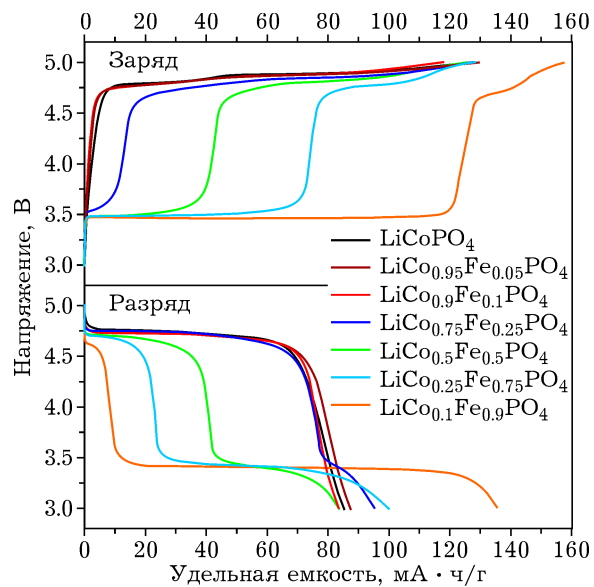


Рис. 6. Зарядно-разрядные профили для твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$).

жуточной фазы $\text{Li}_{0.7}\text{CoPO}_4$, исчезает при переходе к составу $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$. Для составов с $y \geq 0.5$ в области высоких напряжений фиксируется только по одному окислительному пику, т. е. промежуточная фаза, скорее всего, не образуется. Возможно, это связано

ТАБЛИЦА 2

Изменение потенциалов пар $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ при циклировании $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$), В

y	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$		$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$		
	Заряд	Разряд	Заряд	Разряд	
0	—	—	4.81	4.92	4.72
0.05	—	—	4.77	4.87	4.72
0.10	—	—	4.77	4.87	4.72
0.25	3.54	3.42	4.74	4.84	4.74
0.50	3.49	3.40	—	4.80	4.71
0.75	3.49	3.42	—	4.77	4.70
0.90	3.47	3.40	—	4.69	4.61

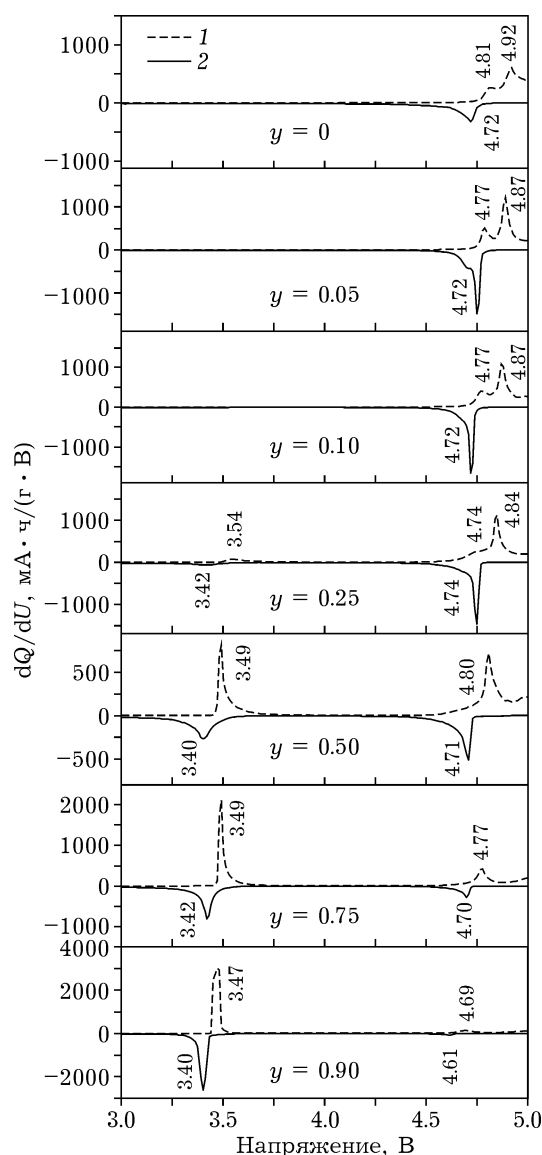


Рис. 7. Зависимости dQ/dU от напряжения для твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$). 1 – заряд, 2 – разряд.

со сменой механизма деинтеркаляции лития с двухфазного на однофазный, что наблюдалось нами ранее в случае твердых растворов $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ [19]. Значительный сдвиг потенциала пары $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ в область более низких напряжений позволяет проводить циклирование катодных материалов на основе LiCoPO_4 с участием пары $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ в области напряжений до 4.85 В, т.е. без превышения электрохимического окна стандартного электролита [20, 21].

Изменение потенциала окислительно-восстановительной пары $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ при цикли-

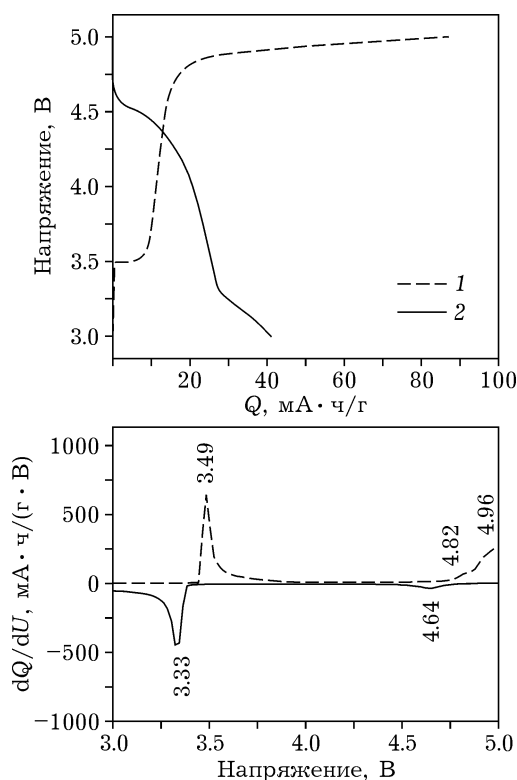


Рис. 8. Зарядно-разрядный профиль и зависимость dQ/dU от напряжения для механической смеси $0.9\text{LiCoPO}_4/0.1\text{LiFePO}_4$. 1 – заряд, 2 – разряд.

ровании обусловлено частичным замещением Co^{2+} на Fe^{2+} в структуре LiCoPO_4 с образованием твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ и некоторым изменением в электронной структуре. Это отличает твердые растворы $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ от механических смесей LiCoPO_4 и

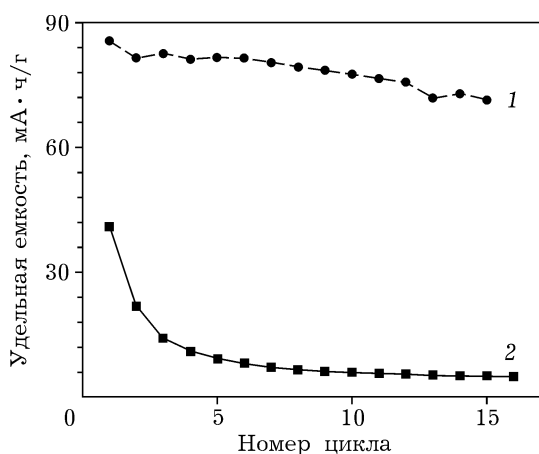


Рис. 9. Зависимость удельной разрядной емкости от номера цикла для твердого раствора $\text{LiCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$ (1) и механической смеси $0.9\text{LiCoPO}_4/0.1\text{LiFePO}_4$ (2).

LiFePO_4 аналогичного состава, где такого эффекта не наблюдается. На зарядно-разрядном профиле и кривой зависимости dQ/dU от напряжения для механической смеси $0.9\text{LiCoPO}_4/0.1\text{LiFePO}_4$ (рис. 8) видно, что потенциал пары $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ не изменяется. Удельная разрядная емкость для твердого раствора $\text{LiCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$ существенно выше удельной емкости для механической смеси $0.9\text{LiCoPO}_4/0.1\text{LiFePO}_4$, как на первом, так и на последующих циклах (рис. 9).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, реализован простой механохимически стимулированный твердофазный синтез однофазных высокодисперсных твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) путем карботермического восстановления оксидов кобальта и железа. Показано, что все полученные образцы кристаллизуются в ромбической сингонии с пространственной группой $R\bar{3}m$, при этом объем элементарной ячейки возрастает с увеличением содержания Fe. Установлено, что с увеличением содержания Fe в образцах потенциал пары $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ заметно сдвигается в область более низких напряжений. Благодаря этому катодные материалы на основе LiCoPO_4 можно использовать в аккумуляторах со стандартным электролитом.

Авторы выражают благодарность Н. В. Булиной, В. Р. Подугольникову, С. А. Петрову и Е. Т. Девяткиной за помощь, оказанную в проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Hu M., Pang X., Zhou Z. // J. Power Sources. 2013. Vol. 237. P. 229.
- 2 Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. B. // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144. P. 1188.
- 3 Sharabi R., Markevich E., Borgel V., Salitra G., Aurbach D., Semrau G., Schmidt M. A., Schall N., Stinner C. // Electrochem. Commun. 2011. Vol. 13. P. 800.
- 4 Bramnik N. N., Nikolowski K., Baecht C., Bramnik K. G., Ehrenberg H. // Chem. Mater. 2007. Vol. 19. P. 908.
- 5 Wolfenstine J. // J. Power Sources. 2006. Vol. 158. P. 1431.
- 6 Satya Kishore M. V. V. M., Varadaraju U. V. // Mater. Res. Bull. 2005. Vol. 40. P. 1705.
- 7 Kosova N. V., Devyatkina E. T., Slobodyuk A. B., Petrov S. A. // Electrochim. Acta. 2012. Vol. 59. P. 404.
- 8 Nyten A., Thomas J. O. // Solid State Ionics. 2006. Vol. 177. P. 1327.
- 9 Wang D., Wang Z., Huang X., Chen L. // J. Power Sources. 2005. Vol. 146. P. 580.
- 10 Han D. W., Kang Y. M., Yin R. Z., Song M. S., Kwon H. S. // Electrochem. Commun. 2009. Vol. 11. P. 137.
- 11 Allen J. L., Jow T. R., Wolfenstine J. // J. Power Source. 2011. Vol. 196. P. 8656.
- 12 Yang J., Xu J. J. // J. Electrochem. Soc. 2006. Vol. 153. P. A716.
- 13 Huang X., Ma J., Wu P., Hu Y., Dai J., Zhu Z., Chen H., Wang H. // Mater. Lett. 2005. Vol. 59. P. 578.
- 14 Kosova N., Devyatkina E. // Solid State Ionics. 2004. Vol. 172. P. 181.
- 15 Toby B. H. // J. Appl. Cryst. 2001. Vol. 34. P. 210.
- 16 Amine K., Yasuda H., Yamachi M. // Electrochem. Solid-State Lett. 2000. Vol. 3(4). P. 178.
- 17 Yamada A., Kudo Y., Liu K. Y. // J. Electrochem. Soc. 2001. Vol. 148. P. A1153.
- 18 Kobayashi G., Nishimura S. I., Park M. S., Kanno R., Yashima M., Ida T., Yamada A. // Adv. Funct. Mater. 2009. Vol. 19. P. 395.
- 19 Kosova N. V., Devyatkina E. T., Ancharov A. I., Markov A. V., Karanashenko D. D., Makukha V. K. // Solid State Ionics. 2012. Vol. 225. P. 564.
- 20 Osnis A., Kosa M., Aurbach D., Major D. T. // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117. P. 17919.
- 21 Muraliganth T., Manthiram A. // J. Phys. Chem. C. 2010. Vol. 114. P. 15530.