

ЛИТИРОВАННЫЕ ФОСФАТЫ ЖЕЛЕЗА И НЕКОТОРЫХ d-МЕТАЛЛОВ: СИНТЕЗ В РАСПЛАВАХ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОДНЫЕ СВОЙСТВА

С.М. Малёванный¹, Э.В. Панов¹, Ю.А. Тарасенко², Н.Т. Картель²

*Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины,
просп. Палладина, 32/34, Киев, 03680, office@ionc.kar.net*

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, isc-sec@i12.com*

Нанокристаллы LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiMnPO_4 , $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ синтезированы осаждением в расплаве LiNO_3 ($400 - 450^\circ \text{C}$). Фазовый и химический состав, микроструктура, морфология полученных образцов порошков фосфатов и их нанокомпозитов с углеродом исследованы методами рентгенофазового анализа и спектрально-эмиссионного анализа, а также электронной микроскопии. По данным циклической вольтамперометрии (ЦВА) и снятых гальваностатических кривых электродный процесс на синтезированных в расплавах образцах отличает обратимость, низкие потери ёмкости и хорошая кинетика циклирования. Для замещенных фосфатов пики на ЦВА оказались существенно больше, чем для LiFePO_4 .

1. Введение

Материалы на основе литированного фосфата железа LiFePO_4 в настоящее время являются лучшими для катодов коммерческих литий-ионных аккумуляторов [1]. В литературе [2–13] широко обсуждаются способы оптимизации свойств этого материала, а также физико-химические и функциональные характеристики похожих катодных материалов на основе сложных фосфатов железа и d-металлов (Ni, Co, Mn, Cr, Zn и др.) [1, 14–16].

В случае чистого LiFePO_4 возникают сложности при зарядке и разрядке катода на его основе высокими плотностями тока из-за низкой электропроводности материала [8–10]. Характеристики катода из LiFePO_4 существенно улучшаются при нанесении на поверхность LiFePO_4 проводящего углеродного покрытия, уменьшении размера зерна до нанометрового или формировании дефектов в кристаллической структуре LiFePO_4 [4–7]. Существующие методы синтеза нанодисперсного LiFePO_4 малоэффективны, так как они дают аморфный продукт, поэтому включают, как финишную стадию, термообработку порошка при $700-800^\circ \text{C}$, приводящую к частичной рекристаллизации и окислению материала [6–10].

Поэтому ключевыми задачами в проблеме создания катодного материала на основе литированных фосфатов являются:

1) синтез их в нанометровых размерах и кристаллической форме, минуя стадию высокотемпературной обработки аморфных порошков,

2) разработка способов создания дефектной кристаллической структуры «C/ $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ » путём замещения части железа на d-металлы в катионной подрешетке фосфата,

3) оптимизация процесса формирования нанокомпозитов с углем «C/ $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ » для обеспечения приемлемой электронной проводимости.

Решение задач 1–3 направлено на увеличение коэффициента диффузии лития D_{Li^+} и электропроводности G катодного материала, которые для кристаллов LiFePO_4 имеют низкие значения ($10^{-14} \text{c}^2 \text{cm}^{-1}$ и $10^{-9} \text{Cm cm}^{-1}$ соответственно [1]), ускорение

процессов «зарядка/разрядка» и улучшение их обратимости. Согласно данным литературы [1–7] указанные задачи создания фосфатного катода в полном объёме не решены.

В данной работе рассматриваются методы синтеза в расплавах солей лития нанокристаллов LiFePO_4 , его замещенных форм $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cr}$), а также изучаются свойства их нанокомпозитов.

2. Экспериментальные данные и их обсуждение

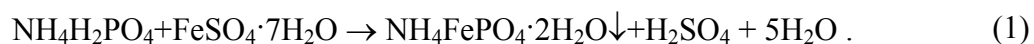
2.1. Методическая часть

При синтезе фосфатов использовали следующие реактивы марки «х.ч.»: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, H_3PO_4 , H_2SO_4 , NH_4Ac , NH_4OH , $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, LiCl , LiBr , LiAc , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MnP_2O_7 , $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Синтез литированных фосфатов проводили в кварцевом реакторе в среде аргона. Реактор размещали в электропечи с программируемым режимом «нагрева/охлаждения», куда наплавливали соли лития и вносили прекурсоры железа, фосфата и допанты. Расплав смеси солей выдерживали 4 ч при 200 °C (LiAc), 400 °C (LiNO_3) или 670 °C (LiCl). Плав растворяли в дистиллированной воде, осадок отмывали от солей четырехкратной декантацией, отделяли центрифугированием и сушили в течении 2-х часов при 120°C.

Полученные порошки фосфатов использовали для идентификации и изготовления плёночных катодов. Характеристики синтезированных образцов получали применением химического анализа проб, эмиссионно-спектрального и рентгенофазового анализа, электронной микроскопии. Для получения циклических вольтамперограмм и снятия заряд-разрядных характеристик использовали двухэлектродную Т-образную тefлоновую ячейку с сепаратором и Li-анодом. В качестве катода служил диск из Al-фольги с нанесенной на него пастой состава: «активное вещество–уголь–раствор PVDF» (соотношение 80:10:10). Электролитом служил 1 М раствор LiPF_6 (LiBF_4) в смеси «этилкарбонат/диметилкарбонат» (EC/DMC) (1:1) или в пропиленкарбонате. Измерения выполняли с использованием потенциостата «IPC Compact» с выходом на компьютер.

2.2. Синтез нанопорошков литированных фосфатов

Прекурсор фосфата железа $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получали по разработанной и оптимизированной нами [16, 17] методике по схеме:



Для оптимизации условий формирования NH_4FePO_4 стехиометричного состава исследовано взаимодействие сульфатов железа с гидрофосфатами аммония в водных растворах. В качестве исходных веществ использовали $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (источник железа), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (источник фосфора). Для регулирования pH реакционной среды применяли растворы H_2SO_4 , NH_4Ac и NH_4OH .

Высушенный осадок NH_4FePO_4 анализировали на содержание железа, фосфора и NH_4^+ . Было установлено, что содержание компонентов существенно зависит от типа прекурсора и pH раствора. Как оказалось, процесс (1) протекает в узком интервале pH (pH ~ 4). Поскольку в ходе реакции pH среды понижается, взаимодействие компонентов фосфора и железа можно проводить только в буферных системах. Взаимодействие по схеме (1) было изучено в ацетатном и формиатном буферных растворах. При pH > 4 осадки содержат больше железа и меньше фосфора (табл. 1), скорее всего, из-за образования примеси основного фосфата или гидроксида железа.

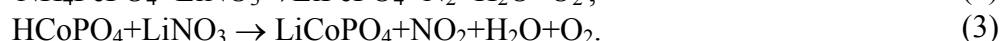
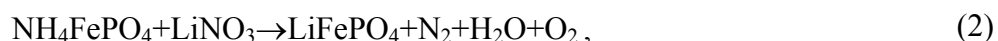
Таблица 1. Содержание железа, фосфора и аммония в синтезированных порошках NH_4FePO_4 в зависимости от используемых прекурсоров и pH среды

№	Прекурсор Fe	Прекурсор P	pH	Содержание, % масс.		
				Fe	P	NH_4^+
1	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	6	41,27	14,08	8,33
2	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	4	33,52	18,04	10,51
3	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	2	25,60	28,37	9,12
4	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	6	43,05	13,71	8,17
5	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	4	34,22	17,98	10,82
6	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	6	42,86	13,89	8,45
7	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	4	35,14	17,92	10,78
8	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	2	27,78	26,07	9,31

При $\text{pH} < 4$ в осадке имеет место уменьшение содержания NH_4^+ , Fe^{2+} при увеличении содержания фосфора из-за образования гидрофосфата (HFePO_4) и дифосфата ($\text{H}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$) железа. Как видно (табл. 1), при одинаковых условиях увеличение концентрации NH_4^+ (за счёт $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) приводит к росту содержания железа в осадках. Это, по-видимому, обусловлено положительным влиянием внешнесферного катиона NH_4^+ на стойкость комплексов железа с фосфатным лигандом. Хотя были установлены основные параметры синтеза NH_4FePO_4 , для получения препаративных партий этого продукта необходимо более детальное изучение действия буферных растворов. Отметим, что прекурсор HCoPO_4 получали по аналогичной схеме.

Синтез электродных материалов в солевых расплавах имеет ряд особенностей. Так, в жидкой фазе ионного расплава происходит быстрое взаимодействие прекурсоров лития, железа и фосфора. При этом формируется предельно высокая концентрация лигандов, которые представляют собой промежуточные реакционные формы и определяют направление процесса. Синтез идёт в режиме высокого локального насыщения: происходит интенсивное зародышеобразование, а рост кристаллов затруднён из-за высоких скоростей образования фосфатов и обусловленного этим быстрого падения концентрации реагентов в реакционном слое расплава. Это даёт возможность получать в мягких (400°C) условиях нанодисперсный продукт с достаточно высокой кристаллическостью.

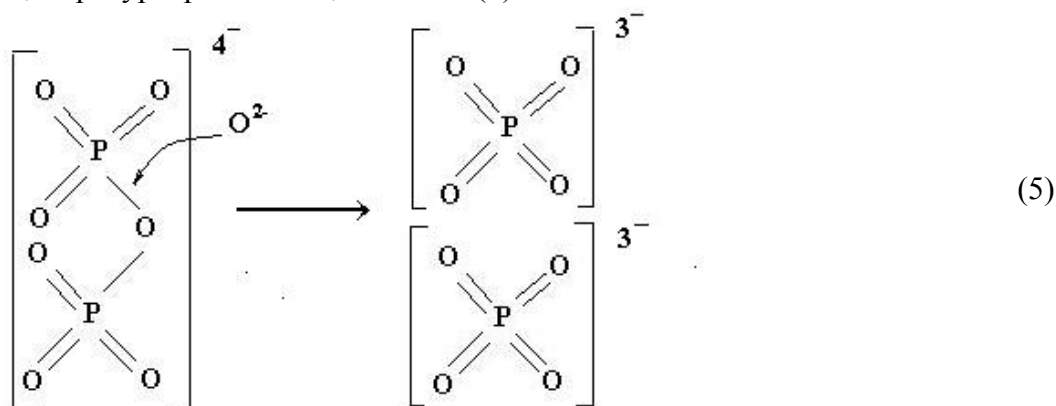
Нами предложено два подхода для реализации синтеза фосфатов в нитратном расплаве как реакционной среде. Первый реализует ионный обмен лития (Li^+ из расплава) с H^+ или NH_4^+ (из прекурсора). Взаимодействие прекурсоров с расплавом протекает при $400\text{--}450^\circ\text{C}$ по схемам:



Второй подход включает две стадии: образование реакционно-активной частицы O^{2-} , которая формируется в нитратном расплаве по схеме:



и определяет основность нитратного расплава; затем частица O^{2-} взаимодействует с анионом $P_2O_7^{4-}$ прекурсора $Mn_2P_2O_7$ по схеме (5):



разрывая связь P–O и формируя активную частицу PO_4^{3-} , что делает возможным протекание реакции



Синтезированные порошки литированных фосфатов железа, кобальта и марганца были идентифицированы. Рентгеновские дифрактограммы полученных порошков $LiFePO_4$, $LiCoPO_4$ и $LiMnPO_4$ представлены на рис. 1.

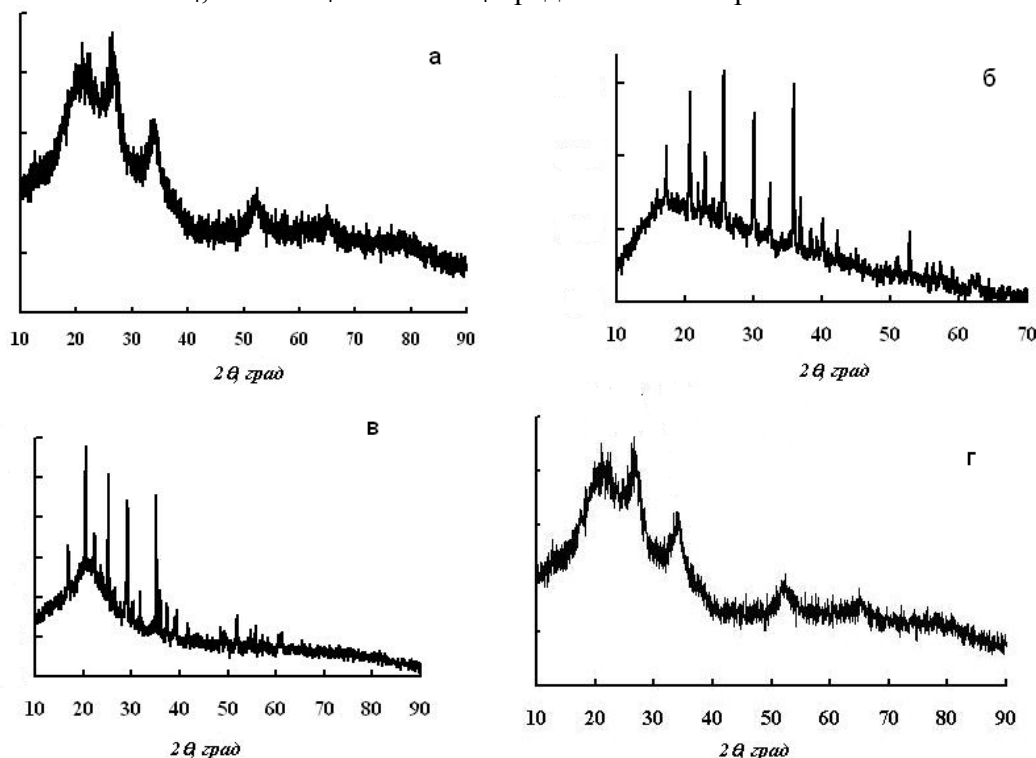


Рис. 1. Дифрактограммы порошков состава $LiFePO_4$ (а), $LiCoPO_4$ (б), $LiMnPO_4$ (в), $LiFe_{0,5}Mn_{0,5}PO_4$ (г), синтезированных в расплаве $LiNO_3$.

Для $LiFePO_4$ (рис. 1,а) наблюдаются все основные рефлексы, которые согласно картотеке «JCPDS 411445» совпадают со стандартами для соединения $LiFePO_4$, имеющего структуру оливина. Уширение рефлексов и уменьшение их интенсивности свидетельствуют о нанометровом размере частиц полученного порошка и наличии некоторого количества аморфной фазы. Средний размер частиц, определённый по

формуле Шеррера из уширения рефлексов, составляет 5 нм. По данным РФА полученные порошки LiCoPO_4 и LiMnPO_4 также представляют собой однофазные образцы соответствующих кристаллов. По данным дифрактограмм средний размер частиц синтезированных порошков фосфатов кобальта и марганца превышает 300 нм. СЭМ-изображение порошка LiFePO_4 (рис. 2) свидетельствует, что частички размером 5 нм формируют агрегаты не менее 200 нм. Такие образования из наночастиц существенно ухудшают диффузию лития в катодный материал, и поэтому необходимо искать способы их разрушения.

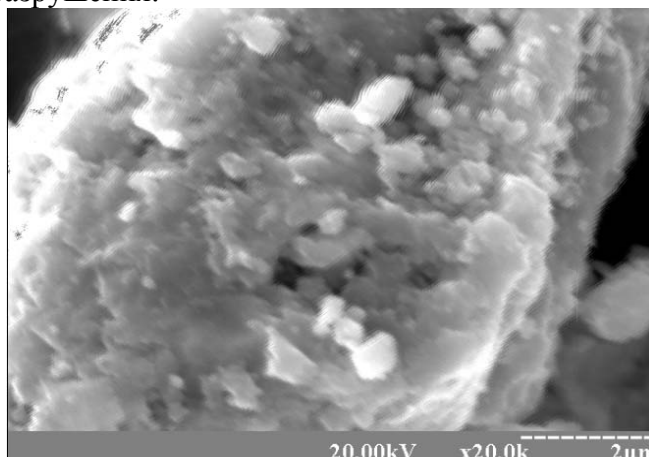


Рис. 2. СЭМ-изображение порошка LiFePO_4 , синтезированного в расплаве LiNO_3 при 400 °С.

Проведен также синтез LiFePO_4 в расплаве LiAc (200 °С) и LiCl (670°С). Оказалось, что продукты не отвечают заявленным требованиям. По данным РФА и СЭМ осадки LiFePO_4 из расплава LiAc является нанодисперсным рентгеноаморфным веществом. Синтезированный в LiCl литийжелезофосфат представляет смесь нано- и микрометровых частиц со значительной примесью гидратированных оксидов железа и лития.

2.3. Синтез нанокompозитов «углерод/ LiFePO_4 »

Использовали два приёма введения углеродной фазы в катодный материал: добавление дисперсного углерода (ацетиленовой сажи) в количестве 10% масс. (остальное: 80% – порошок LiFePO_4 , 10% – органическое связующее) или осаждение углеродного покрытия такой же массы по углероду на зёрнах LiFePO_4 путём пиролиза в расплаве органических углеродсодержащих прекурсоров (глюкоза, аскорбиновая кислота, акриловая кислота и др.). Лучшие результаты, судя по разрядной ёмкости электрода, получены при использовании акриловой кислоты. Увеличение содержания углеродной фазы выше 10% (оптимальная величина) приводит к существенному уменьшению (судя по зарядной I_t -кривой) ионного тока и росту тока в области потенциалов возврата циклической вольтамперограммы из-за разложения электролита. Кроме того, углеродная фаза является балластным наполнителем и увеличение её содержания в катоде ухудшает удельные характеристики катодного материала.

2.4. Допирование кристаллов LiFePO_4 ионами хрома и марганца

По схемам, подобным описанным в разделе 2.2, были синтезированы сложные фосфаты с железом Fe^{2+} , частично замещенным ионами Cr^{3+} и Mn^{2+} . Согласно данным РФА, продукты синтеза (порошки $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4$ и $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$) представляют собой

однофазные образцы. Согласно дифрактограммам (рис. 1, г) средний размер частиц этих порошков составляет 300 нм.

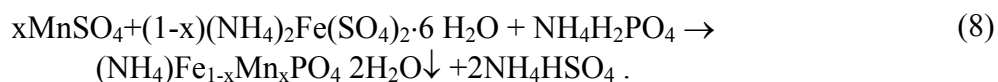
В соответствии кристаллохимическими представлениями о свойствах замещённых кристаллов LiFePO_4 , гетеровалентное замещение Fe^{2+} на Cr^{3+} может сопровождаться формированием кислородных вакансий в подрешётке лития. Последние должны способствовать увеличению подвижности лития, что в результате приведёт к увеличению скорости «интеркаляции/деинтеркаляции» лития в кристаллы LiFePO_4 . Нами была изучена возможность синтеза замещённого LiFePO_4 с содержанием 0,5–2 % Cr^{3+} в растворе на основе диэтиленгликоля $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ при 200 °С. В качестве прекурсоров использовали LiAc , $(\text{NH}_4)\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и глюконат железа $\text{Fe}(\text{II})$. Согласно данным элементного анализа, электронной микроскопии и РФА продукт является нанодисперсным замещённым литийжелезофосфатом со структурой оливина, который образуется по реакции:



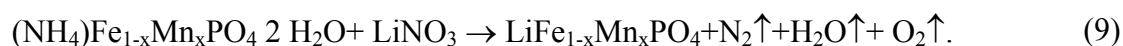
Содержание хрома в заданных количествах подтверждено химическим анализом.

Допирование LiFePO_4 ионами марганца с образованием структуры $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ исследовано методом твёрдофазных реакций. Предполагалось, что таким путём можно увеличить электронную проводимость и уменьшить сопротивление межфазного переноса заряда через границу «электрод/электролит».

Для получения замещённого марганцем LiFePO_4 разработана также другая методика синтеза с прекурсором $(\text{NH}_4)\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Образование $(\text{NH}_4)\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ возможно при температуре >80 °С в широком интервале pH. Поэтому предложено проводить синтез в среде аммонийфосфатного буфера состава $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в соотношении 1:1. Взаимодействие протекает по схеме:



Высушенный осадок вводили в расплав LiNO_3 (400 °С), в котором по обменной реакции осаждается сложный фосфат лития:



По данным РФА (рис. 1,г) получены нанокристаллические порошки $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ со структурой оливина и значениями $x = 0 \dots 0,7$. Лучшие электродные характеристики показывают оливины $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ с $x=0,5$. Для $x < 0,2$ возникают трудности с воспроизводимостью результатов при синтезе прекурсора в аммонийфосфатном буфере, а в конечном продукте присутствуют примеси оксидов и FePO_4 .

2.5. Тестирование катодов на основе кристаллов LiFePO_4

Из синтезированных по описанной методике порошков LiFePO_4 , их замещённых форм и композитов с углеродом изготовлены катоды и охарактеризованы методами циклической вольтамперометрии и снятия кривых гальваностатического «заряда/разряда» в ячейке с литиевым противозлектродом. Результаты для катода на основе LiFePO_4 приведены на рис. 3.

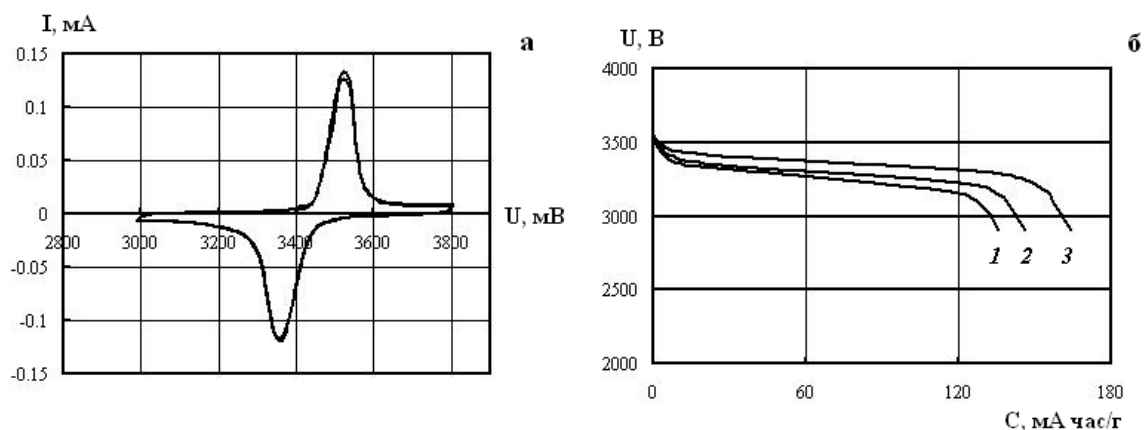


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма электрода LiFePO_4 ($0,1 \text{ мВ/с}$) (а) и его разрядная (б) кривая (скорость разряда 3C (1); 1C (2); $\text{C}/5$ (3)) в 1M растворе LiPF_6 в ЕС: DMC (U , В по Li^+/Li - электроду). Материал NH_4FePO_4 синтезирован из прекурсора $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при $\text{pH}\sim 4$.

Циклическая вольтамперограмма (рис. 3, а) имеет острые пики при потенциалах $3,5 \text{ В}$ и $-3,35 \text{ В}$ и поляризации $0,1 \text{ мВ/с}$, т. е. в стационарных условиях. Это означает, что «интеркаляция/деинтеркаляция» лития в синтезированный катодный материал обратима в узкой области потенциалов. Отсюда следует, что в катодном материале созданы благоприятные условия для диффузионных процессов с участием лития. Разрядные характеристики этого катода, изученные в области напряжений $2,5\text{--}4,0 \text{ В}$ при скоростях 3C , 1C и $\text{C}/5$, показывают, что ёмкость уменьшается с увеличением плотности тока, однако существенных ее потерь не наблюдается (рис. 3, б). Широкое плато разряда примерно при $3,3 \text{ В}$ (рис. 3, б) согласно данным [12] свидетельствует о двухфазной реакции между LiFePO_4 и FePO_4 . Таким образом, электрохимические свойства материала, синтезированного новым методом в солевых расплавах, близки к характеристикам катодов, полученных другими методами, например твёрдофазным или золь-гель, но в отличие от нашего случая содержащих углеродную добавку. Это означает, что синтезированный в солевых расплавах материал превосходит по функциональным свойствам (кинетике циклирования и обратимости реакции) указанные материалы.

Для наноконкомпозита « C/LiFePO_4 », синтезированного с прекурсором $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ при $\text{pH} \sim 4$ (рис. 4), получена вольтамперограмма с хорошо сформированными максимумами. Их форма не изменяется уже после 3-го разряда (рис. 4).

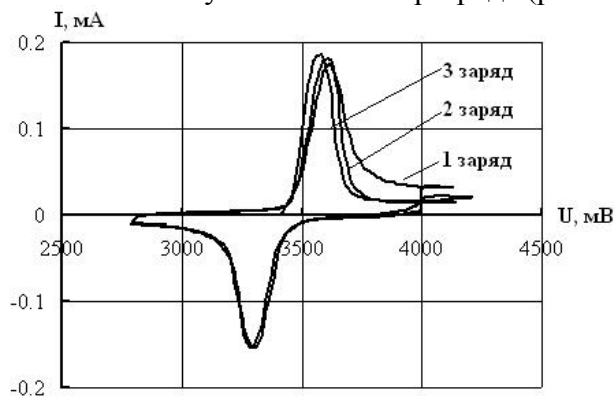


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма электрода « C/LiFePO_4 » в 1M растворе LiPF_6 в ЕС/DMC (по Li^+/Li); $0,1 \text{ мВ/с}$. Материал NH_4FePO_4 синтезирован из прекурсора $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при $\text{pH}\sim 4$.

Кривые разряда (рис. 5,а) достаточно пологи, а стабильность циклирования (рис. 5,б) высока. Вольтамперограмма для катода из материала «C/LiFePO₄», синтезированного из соли Мора, также имеет хорошо сформированные максимумы, однако при длительном циклировании на фоне основного катодного максимума возникает новый (меньший по величине) максимум, сдвинутый в катодную область.

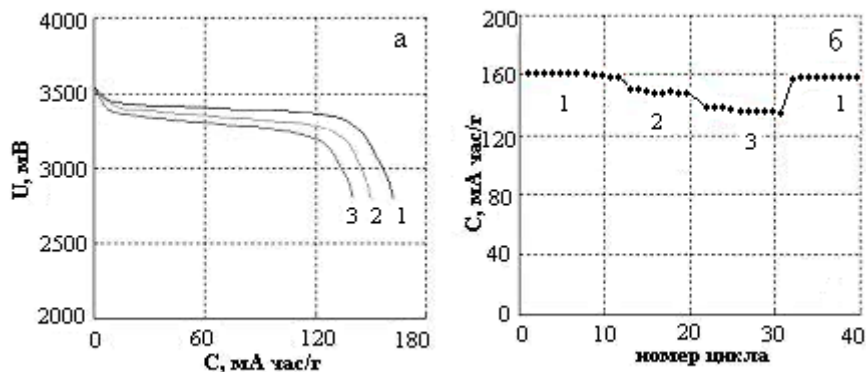


Рис. 5. Кривые гальваностатического разряда (а) и стабильность циклирования (б) электрода «C/ LiFePO₄» в 1М растворе LiPF₆ в EC/DMC (по Li⁺/Li); 0,1 мВ/с (скорость разряда: C/5 (1) , 1C(2), 3C (3)). Катодный материал тот же, что и на рис. 4.

Электрохимические характеристики материала «C/Li_{1-x}FeCr_xPO₄» (рис. 6) намного превышают приведенные выше данные для материала «C/LiFePO₄», что обусловлено замещением в катионной подрешётке кристаллов LiFePO₄ железа на хром и приводит к формированию структурных дефектов [1, 16], которые облегчают диффузию лития. Это ускоряет процессы «интеркаляции/деинтеркаляции» лития в фосфате железа, а на циклических вольтамперограммах проявляется высокими катодным и анодным пиками, которые характеризуют эти процессы как обратимые. Для этого материала характерны также высокая ёмкость, воспроизводимость и стабильность в процессе длительного циклирования в широком диапазоне токов (рис. 6,б).

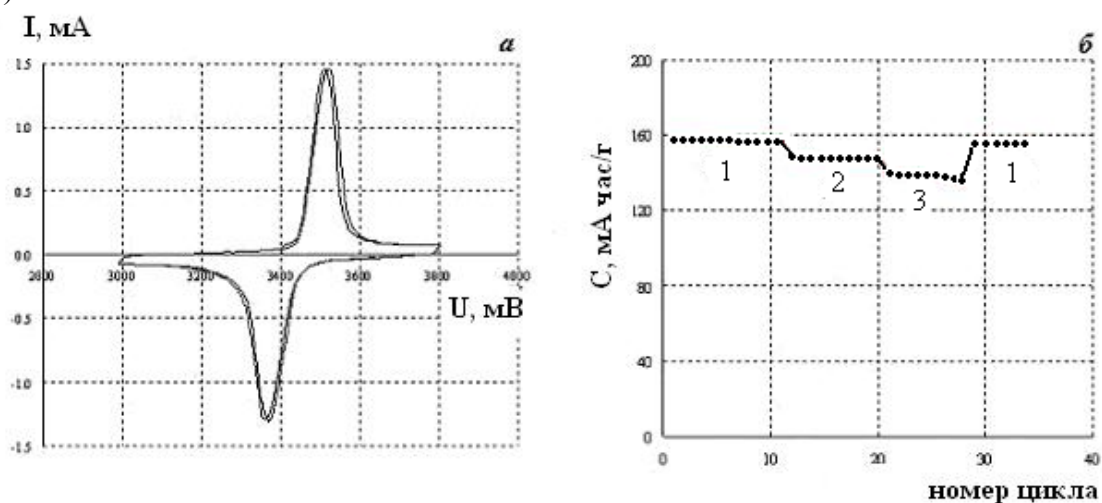


Рис. 6. Циклическая вольтамперограмма (0,1 мВ/с) катода на основе композита «C/LiFe_{1-x}Cr_xPO₄» (0,6 мол % хрома) в 1 М растворе LiBF₄ в пропиленкарбонате (а) и зависимость ёмкости этого же катода от продолжительности циклирования (б) при гальваностатическом разряде токами C/5 (1), 1C (2), 3C (3).

Приведенные электрохимические характеристики синтезированного $\text{LiFeCr}_x\text{PO}_4$ сравнимы с лучшими образцами катодных материалов [1, 14, 16], которые получены синтезом в растворах с одновременным допированием катионами переходных металлов (Zn^{2+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} и др.).

На вольтамперограмме катода «C/LiFe_{0,5}Mn_{0,5}PO₄» (рис. 7,а) видны по две пары максимумов – в катодной и анодной областях, которые отвечают процессам окисления-восстановления $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$.

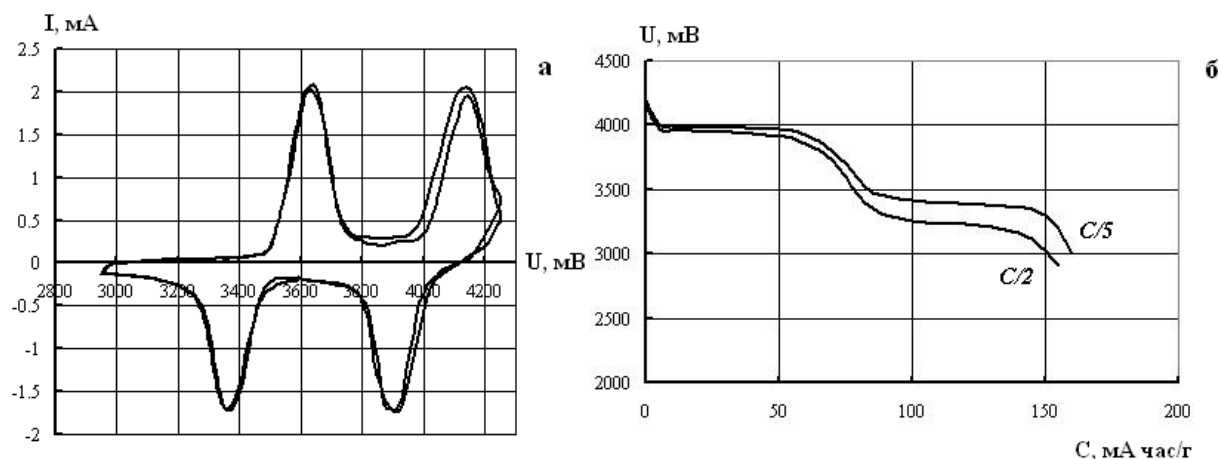


Рис. 7. Циклическая вольтамперограмма (0,05 мВ/с) электрода на основе композита «C/LiFe_{0,5}Mn_{0,5}PO₄» в 1М растворе LiBF₄ в пропиленкарбонате (а); кривые гальваностатического разряда (б) для этого же электрода при скорости C/5 и C/2).

Деинтеркаляции лития и окислению материалов отвечают максимумы при 3,62 В и 4,15 В. Процессам интеркаляции отвечают максимумы 3,91 В и 3,35В. Максимумы в обеих парах приблизительно равны по площади, что коррелирует с соотношением $\text{Fe}/\text{Mn}=1/1$. Наблюдается определённое сближение максимумов по сравнению с чистыми фосфатами железа и марганца [15], что можно объяснить образованием твёрдых растворов. На кривых гальваностатического разряда катода «C/LiFe_{0,5}Mn_{0,5}PO₄» при токах C/5 и C/2 (рис. 7,б) аналогично кривой рис. 7, а наблюдаются два плато, которые отвечают процессам восстановления Fe^{3+} и Mn^{3+} . Катод «C/LiFe_{0,5}Mn_{0,5}PO₄» показывает высокую ёмкость: при C/5 ёмкость достигает 158 мА/г и плотность энергии для такого катода выше, чем у чистого C/LiFePO₄. Катод из материала «C/LiFe_{0,5}Mn_{0,5}PO₄» (источник углерода – глюкоза) работает стабильно: после 20 циклов потеря ёмкости составляет 2% от начальной.

Заключение

Опробованы методики синтеза прекурсора NH_4FePO_4 , необходимого для получения литийжелезофосфата в расплавах солей лития. Найдены условия торможения побочных реакций (рН среды, тип буфера, температура), которые способствуют появлению в продукте примесей. Разработаны методики синтеза нанокристаллических фосфатов LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiMnPO_4 , а также нанокристаллических композитов «C/LiFePO₄», «C/LiFe_{1-x}Cr_xPO₄» и «C/LiFe_{1-x}Mn_xPO₄». Электрохимическое тестирование катодов из указанных материалов показывает, что электродный процесс на них обратим, а гальваностатические кривые разряда свидетельствуют о небольших потерях ёмкости при длительном циклировании. Вольтамперограммы допированных катодных материалов имеют пики при значениях потенциалов, близких к теоретическим значениям для «интеркаляции/деинтеркаляции»

и хорошую кинетику циклирования. При одинаковой массе катода, величина этих пиков на ЦВА для замещённых литийжелезофосфатов существенно превышает наблюдаемые значения для чистого материала LiFePO_4 .

Литература

1. Fergus J.W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries // J. Power Sources.- 2010 – V.195.-P. 939–954.
2. Ling Wu, Zhixing Wang, Xinhai Li, Huajun Guo, Lingjun Li, Xiaojuan Wang, Junchao Zheng Cation-substituted LiFePO_4 prepared from the $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ waste slag as a potential Li battery cathode material // J. Alloys and Compounds.- 2010.-V.497.-P. 278 – 284.
3. Bo Jin, Hal-Bon Gu. Preparation and characterization of LiFePO_4 cathode materials by hydrothermal method // Solid State Ionics.- 2008.-V.178.-P. 1907 – 1914.
4. Cheng-Zhang Lu, George Ting-Kuo Fey, Hsien-Ming Kao. Study of LiFePO_4 cathode materials coated with high surface area carbon // J. Power Sources.- 2009.-V.189.-P. 155–162.
5. Bing Zhao, Yong Jiang, Haijiao Zhang, Haihua Tao, Mingyang Zhong, Zheng Jiao. Morphology and electrical properties of carbon coated LiFePO_4 cathode materials // J. Power Sources.-2009.-V. 189.-P. 462 – 466.
6. Masaya Takahashi, Shinichi Tobishima, Koji Takei, Yoji Sakurai. Characterization of LiFePO_4 as the cathode material for rechargeable lithium batteries // J. Power Sources.- 2001.-V. 97-98.- P. 508 – 511.
7. Ali Awarke, Sven Lauer, Stefan Pischinger, Michael Wittler. Percolation–tunneling modeling for the study of the electric conductivity in LiFePO_4 based Li-ion battery cathodes // J. Power Sources.- 2011.-V.196.-P. 405–411.
8. Fei Gao, Zhiyuan Tang. Kinetic behavior of LiFePO_4/C cathode material for lithium-ion batteries // Electrochim. Acta.- 2008.-V. 53.-P. 5071–5075.
9. Masaya Takahashi, Shin-ichi Tobishima, Koji Takei, Yoji Sakurai. Reaction behavior of LiFePO_4 as a cathode material for rechargeable lithium batteries // Solid State Ionics.- 2002.-V. 148.-P. 283– 289.
10. Jing Liu, Jiawei Wang, Xuedong Yan, Xianfa Zhang, Guiling Yang, Abraham F. Jalboute, Rongshun Wang. Long-term cyclability of $\text{LiFePO}_4/\text{carbon}$ composite cathode material for lithium-ion battery applications // Electrochim. Acta.- 2009.-V. 54 – P.5656–5659.
11. Mingxia Gao, Yan Lin, Yuhui Yin, Yongfeng Liu, Hongge Pan. Structure optimization and the structural factors for the discharge rate performance of LiFePO_4/C cathode materials // Electrochim. Acta.-2010.-V. 65.- P. 8043–8050.
12. Miran Gaberscek, Robert Dominko, Janez Jamnik. Is small particle size more important than carbon coating? An example study on LiFePO_4 cathodes // Electrochemistry Communications.- 2007.-V.9.-P. 2778–2783.
13. En Mei Jin, Bo Jin, Dae-Kyoo Jun, Kyung-Hee Park, Hal-Bon Gu, Ki-Won Kim. A study on the electrochemical characteristics of LiFePO_4 cathode for lithium polymer batteries by hydrothermal method //J. Power Sources.- 2008.-V.178.-P. 801–806.
14. Liu H., Cao Q., Fu L.J., Li C., Wu Y.P., Wu H.Q. Doping effects of zinc on LiFePO_4 cathode material for lithium ion batteries. // Electrochem. Commun. -2006.-V.8.- P. 1553–1557.
15. Molenda J., Ojczyk W., Marzec J. Electrical conductivity and reaction with lithium of $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ olivine-type cathode materials // J. Power Sources.- 2007.-V.174.-P. 689–694.

16. Wu Z.J., Yue H.F., Li L.S., Jiang B.F., Wu X.R., Wang P. Synthesis and electrochemical properties of multi-doped LiFePO_4/C prepared from the steel slag.// J. Power Sources.- 2010.-195.-P. 2888-2893.
17. Панов Э.В., Малёваный С.М., Тарасенко Ю.А., Картель Н.Т. Электрохимические свойства проводящих структур фосфатов подгруппы железа // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – Т. 2. – №4. – С. 111–115.
18. Панов Э.В., Малёваный С.М., Тарасенко Ю.А., Картель Н.Т.. Синтез и свойства катодного материала – литированного фосфата железа – для литий-ионных аккумуляторов. // Вісник Харків. нац. ун-ту. Хімія. – 2012. – Вип. 21 (44). – № 1026. – С. 9–16.

ЛІТІЙОВАНІ ФОСФАТИ ЗАЛІЗА ТА ДЕЯКИХ D-МЕТАЛІВ: СИНТЕЗ У РОЗПЛАВАХ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ЕЛЕКТРОДНІ ВЛАСТИВОСТІ

С.М. Мальований¹, Е.В. Панов¹, Ю.О. Тарасенко², М.Т. Картель²

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, 03680, Київ – 142, просп. Палладіна 32/34, office@ionc.kar.net
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України, вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, :isc-sec@i12com

Нанокристали LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiMnPO_4 , $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ були синтезовані осадженням в розплаві LiNO_3 (400 – 450° С). Фазовий та хімічний склад, мікроструктура, морфологія отриманих зразків порошків фосфатів, а також їх нанокмпозитів з вуглецем вивчали методами рентгенофазового аналізу та спектрально-емісійного аналізу, а також електронної мікроскопії. За даними циклічної вольтамперометрії (ЦВА) і гальваностатичних кривих розряду електродний процес на синтезованих у розплавах зразках відрізняють оберненість, низькі втрати ємності та добра кінетика циклювання. Для заміщених фосфатів піки на ЦВА виявилися суттєво більшими, ніж для LiFePO_4 .

LITHIATED PHOSPHATES OF IRON AND SOME D-METALS: SYNTHESIS IN MOLTEN MEDIA, THEIR PHYSICOCHEMICAL AND ELECTRODE PROPERTIES

S.M. Malyovanyi¹, E.V. Panov¹, Yu.A. Tarasenko², N.T. Kartel²

V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the Ukrainian NAS, 03680 Kyiv 142, prospect Palladina 32-34
Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine

LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiMnPO_4 , $\text{LiFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ nanocrystals have been synthesized by deposition in a LiNO_3 melt (400-450 °C). The phase and chemical composition, microstructure, morphology of the powder samples obtained of phosphates and their nanocomposites with carbon have been studied by X-ray phase analysis, emission spectrum analysis, electron microscopy. According to cyclic voltammetry data and galvanostatic discharging curves, the electrode process at the samples synthesized in the melt is distinguished by reversibility, low capacity loss and good cycling kinetics. For substituted phosphate, the peaks on cyclic voltammograms are much larger than for LiFePO_4 .