

ИНТЕРКАЛЯЦИЯ ЛИТИЯ В КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ FePO_4 , ДОПИРОВАННЫЕ ДВУХВАЛЕНТНЫМИ КАТИОНАМИ

© С. А. Новикова, В. С. Русаков, И. А. Стенина*, Т. Л. Кулова, Скундин А.М.**,
С. А. Ярославцев***, А. Б. Ярославцев***, 2013

* Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия, yaroslav@igic.ras.ru

** Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А. М. Фрумкина РАН, Москва, Россия

*** Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Создание безопасных катодных материалов с высокой емкостью и скоростью заряда является ключевой задачей для создания высокомоощных литий-ионных аккумуляторов. Их характеристики существенно зависят от степени дисперсности материалов, поскольку скорость заряда и разряда лимитируется диффузией перемещающегося в материале носителя заряда (иона лития или электрона). В качестве одного из перспективных катодных материалов рассматривается композиты на основе двойного фосфата лития-железа со структурой оливина в углеродной оболочке, обеспечивающие безопасность работы аккумулятора [1]. Однако скорость заряда и разряда в них сравнительно невелика и лимитируется литийионной проводимостью материала ($<10^{-9} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$). Известно, что ионную проводимость ряда соединений удается заметно повысить за счет гетеровалентного допирования. Основной целью данной работы является исследование процессов электрохимической интеркаляции и деинтеркаляции лития в композиционные материалы на основе двойного фосфата лития-железа допированного двухвалентными катионами, содержащие мелкодисперсный углерод.

Полученные материалы $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x^{\text{II}}\text{PO}_4/\text{C}$ ($\text{M}^{\text{II}}=\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$) содержат орторомбическую модификацию LiFePO_4 и являются однофазными. Углерод выделяется в виде аморфной фазы. Средний размер частиц композита на основе LiFePO_4 составляет около 50 нм, в то время как внедрение в него ионов Co^{2+} , Ni^{2+} и Mg^{2+} приводит к увеличению размера частиц до 250–500 нм.

Область гомогенности для растворов FePO_4 в LiFePO_4 составляет 4 % и соответствует составу $\text{Li}_{0.96}\text{FePO}_4$. В обратном процессе деинтеркаляции лития она еще ниже и составляет 2.5 %, что соответствует составу $\text{Li}_{0.025}\text{FePO}_4$. Поэтому зарядные и разрядные потенциалы для данных систем различаются незначительно. Определенное из кривых циклирования перенапряжение в процессе зарядки и разрядки аккумулятора с электродом на основе фосфата лития железа составляет ≈ 24 и ≈ 4 мВ. С его использованием были рассчитаны величины удельного сопротивления фаз электрода на основе фосфата лития-железа, формирующихся в процессе зарядки и разрядки ячейки. Следует отметить более низкое удельное сопротивление электрода в заряженном состоянии ($\text{Li}_{0.025}\text{FePO}_4 - (9.69 \pm 0.09) \cdot 10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{см}$) по сравнению с разряженным ($\text{Li}_{0.96}\text{FePO}_4 - (1.39 \pm 0.01) \cdot 10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{см}$). Тот факт, что это проявляется на фоне

меньшей нестехиометрии, свидетельствует о большей подвижности ионов лития по междоузельному механизму в этом материале.

Зарядная емкость образцов понижается с увеличением концентрации легирующих ионов, что связано с понижением концентрации ионов железа в материале, изменение валентности которых определяет протекание процессов заряда. В то же время при внедрении в LiFePO_4 ионов кобальта и никеля скорость заряда аккумулятора заметно возрастает, проходя через максимум при содержании допирующей добавки в несколько мольных процентов. Скорость заряда аккумулятора с катодом на основе LiFePO_4 определяется скоростью переноса ионов лития и размером частиц. Поэтому более корректной характеристикой процесса переноса в таких материалах следует считать величину удельного сопротивления материала, рассчитанную по данным вольтамперных характеристик заряда и разряда ячейки. Наибольшей скоростью заряда, наибольшим коэффициентом диффузии лития и, соответственно, наименьшим сопротивлением отличается образец состава $\text{LiFe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{PO}_4$, величина удельного сопротивления которого понижается более чем на порядок как при заряде (от $(9.69 \pm 0.05) \cdot 10^{10}$ для LiFePO_4 до $(5.89 \pm 0.07) \cdot 10^9$ Ом·см для $\text{LiFe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{PO}_4$), так и при разряде аккумулятора (от $(1.39 \pm 0.01) \cdot 10^{11}$ для LiFePO_4 до $(9.55 \pm 0.04) \cdot 10^9$ Ом·см для $\text{LiFe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{PO}_4$).

Допирование кобальтом не приводит к изменению мессбауэровского спектра $\text{LiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ по сравнению с LiFePO_4 . Гораздо большие изменения наблюдаются для спектра $\text{Li}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$, который представляет собой суперпозицию двух парциальных спектров, первый из которых с относительной интенсивностью 54.5 ± 1.4 % полностью соответствует спектру недопированного FePO_4 , а второй отличается от него параметрами расщепления. Наблюдаемое соотношение интенсивностей может наблюдаться только в случае упорядоченного распределения кобальта, который должен располагаться только в окружении ионов железа. Для образца состава $\text{Li}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{PO}_4$ в спектре образца доминирует компонент, соответствующий ионам железа, в окружении которых находится один ион кобальта, в то время как железа, окруженного двумя ионами кобальта не появляется.

Таким образом, данные мессбауэровской спектроскопии однозначно свидетельствуют об упорядоченном распределении ионов кобальта в структуре. Это является неожиданным. Ввиду малой растворимости фаз LiFePO_4 и FePO_4 друг в друге можно было бы ожидать, что в процессе заряда ионы кобальта должны были бы концентрироваться в центре частиц катодного материала, где сохраняется фаза LiFePO_4 . Однако реально этого не происходит, чему может способствовать низкая подвижность ионов кобальта и его упорядочение в образце.

Список литературы

1. Fergus J. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 939–954.