

Н. В. Косова, О. А. Подгорнова

Институт химии твердого тела
и механохимии СО РАН,
630128 Новосибирск, Россия, Кутателадзе, 18
E-mail: kosova@solid.nsc.ru

Супервалентное допирование для улучшения электрохимических характеристик LiFePO_4 *

Ортофосфаты $\text{LiFe}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{PO}_4$ со структурой оливина, допированные ванадием и титаном, были получены с помощью механохимически стимулированного твердофазного синтеза с использованием высокоэнергетической планетарной мельницы АГО-2 и последующего отжига при 750 °С. Показано, что ионы V и Ti не полностью замещают ионы Fe^{2+} в структуре LiFePO_4 . Оставшаяся часть этих ионов участвует в образовании второй фазы с насиконоподобной структурой: моноклинной $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (пространственная группа $P2_1/n$) и ромбоэдрической $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (пространственная группа $R-3c$). Согласно ПЭМ, средний размер частиц нанокмозитов около 100–300 нм. ЭДС микроанализ показал, что мелкие частицы вторичных фаз сегрегированы на поверхности более крупных частиц LiFePO_4 . На зарядно-разрядных кривых $\text{LiFe}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{PO}_4$ присутствуют плато, соответствующие LiFePO_4 и второй фазе. Допирование ванадием повышает устойчивость циклирования LiFePO_4 и улучшает его циклируемость при высоких скоростях в большей степени, чем в случае допирования титаном.

Ключевые слова: LiFePO_4 ; супервалентное допирование; механохимическая активация; электрохимическое циклирование.

* Данная работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-01082).

© Косова Н. В., Подгорнова О. А., 2015

Введение

Много попыток было предпринято, чтобы превратить плохо проводящие соединения в привлекательные электродные материалы, включая получение материала в наноразмерном состоянии, создание наноглеродного покрытия и допирование ионами металлов [1–3]. Это позволило железofосфату лития LiFePO_4 со

структурой оливина, обладающему низкой электронной проводимостью и медленной диффузией лития [3, 4], стать перспективным катодным материалом с необходимыми электрохимическими свойствами и способствовало его внедрению в промышленность. Было показано, что диффузия ионов Li в LiFePO_4 происходит преимущественно

но вдоль каналов [1] по криволинейной траектории. Наиболее предпочтительными собственными дефектами в LiFePO_4 являются катионные антиструктурные дефекты, в которых ионы Li и Fe обмениваются местами. В соответствии с *ab initio* расчетами по допированию LiFePO_4 низкие значения энергии характерны только для двухвалентных допантов в позициях Fe, в то время как замещение супервалентными катионами энергетически невыгодно [5]. Между тем экспериментально было показано, что супервалентное допирование LiFePO_4 в позиции Li увеличивает его электронную проводимость в $\sim 10^8$ раз и приводит к превосходным электрохимическим характеристикам [3]. В дальнейшем эти результаты были объяснены образованием проводящих примесных фаз. Исследованиям по повышению стабильности циклирования LiFePO_4 и его циклированию при высоких скоростях до сих пор придается большое значение.

Ванадий и титан являются чрезвычайно привлекательными допантами для LiFePO_4 , поскольку они легко образуют соответствующие литий-металлофосфаты. Несмотря на то, что было опубликовано несколько работ по допированию LiFePO_4 ванадием [6–12] и титаном [13–16], существует много разногласий по поводу образования твердых растворов $\text{LiFe}_{1-y}\text{V}_y\text{PO}_4$ и $\text{LiFe}_{1-y}\text{Ti}_y\text{PO}_4$. Некоторые авторы утверждают, что V^{3+} замещает Fe^{2+} в позициях Fe в пределах области растворимости $0 < x < 0,08$ [9] или при $x < 0,1$ [7]. Согласно [7], предел растворимости в твердой фазе зависит от метода синтеза и температуры. Когда температу-

ра синтеза увеличивается до $700\text{ }^\circ\text{C}$, наблюдается понижение растворимости V и образование второй фазы – $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Аналогично, когда производится допирование LiFePO_4 ионами Ti, то при высоком уровне допирования ($x > 0,05$) образуются примеси, такие как TiP_2O_7 и $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [14]. Сообщается, что образцы LiFePO_4 , допированные V и Ti, показывают отличную обратимую емкость и хорошую циклируемость при высоких скоростях. Тем не менее нет общей точки зрения относительно механизма этого улучшения. В большинстве предыдущих исследований катионное замещение в позициях Fe (позиция M2) в LiFePO_4 , как правило, приводит к более высокой ионной подвижности и коэффициенту диффузии Li^+ в связи с увеличением объема элементарной ячейки и вероятного ослабления взаимодействий Li-O. Последнее снижает сопротивление при переносе заряда и тем самым улучшает обратимость процесса литирования. Только в нескольких работах показано, что возможно катионное замещение в позициях Li (позиции M1), в результате чего происходит образование вакансий Li, что увеличивает емкость LiFePO_4 [11]. В связи с этим необходима разработка методов синтеза LiFePO_4 с подходящим катионным допированием наряду с уменьшением размера частиц и созданием оптимального углеродного покрытия.

Целью данной работы было изучение V- и Ti-допированного LiFePO_4 , синтезированного механохимически стимулированным карботермическим восстановлением.

Экспериментальная часть

$\text{LiFe}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{PO}_4$ и $\text{LiFe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{PO}_4$, далее обозначенные как LFVP и LFTR, были синтезированы с использованием в качестве исходных реагентов Li_2CO_3 , Fe_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. В качестве восстанавливающего и покрывающего агента использовали сажу (5 %). Смесь исходных реагентов подвергали механической активации (МА) в высокоэнергетической планетарной мельнице АГО-2 (900 об./мин.). Отжиг неактивированной смеси осуществляли в токе Ar при 750 °С.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью дифрактометра D8 Advance Bruker, излучение $\text{CuK}\alpha$. Для структурных уточнений данных РФА использовали пакет программного обеспечения GSAS. Размер и морфологию частиц определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием просвечивающего электронного ми-

кроскопа JEM-2200 FS. Микроанализ проводили с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра EX-230 BU. Для электрохимического тестирования были приготовлены композиционные катодные материалы, состоящие из 75 вес. % активной составляющей, 20 вес. % проводящего углерода Super P и 5 вес.% связующего PVDF/NMP. Полученная суспензия затем наносилась на алюминиевую фольгу для получения рабочих электродов. Плотность приготовленных образцов составляла 2–3 мг × см⁻², а диаметр электрода 10 мм. Рабочий электрод высушивали при 120 °С. Электрохимические ячейки собирали в аргонном боксе, используя литий в качестве анода, 1M LiPF_6 в смеси этилен- и диметилкарбоната (1:1) в качестве электролита и стекловолоконный фильтр Whatman, Grade GF/C в качестве сепаратора.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены дифрактограммы синтезированных образцов LFVP и LFTR, уточненные по методу Ритвельда. Видно, что они хорошо описываются двухфазной моделью: LFP с орторомбической структурой оливина (пространственная группа $Pnmb$) и LVP с моноклинной (пространственная группа $P2_1/n$) или LTR с ромбоэдрической структурой (пространственная группа $R-3c$). Наблюдаемые и расчетные дифрактограммы хорошо коррелируют между собой; фактор достоверности (R_w) имеет приемлемые значения. Структура оливина LFP состоит из соединенных вершинами октаэдров FeO_6 , расположенных

вдоль оси b , которые связаны друг с другом посредством тетраэдров PO_4 . Моноклинная структура LVP содержит октаэдры металлов и тетраэдры фосфата, имеющие общие атомы кислорода в вершинах. Ионы лития расположены в полостях структуры [17]. Наличие цепочек полиэдров лития, соединенных вершинами вдоль оси b и открытых диффузионных каналов в других направлениях, обеспечивает быстрый, изотропный ионный транспорт, подобный суперионной проводимости в соединениях со структурой NASICON. Ромбоэдрическая структура LTR представляет из себя трехмерную сеть из октаэдров TiO_6 , соединенных

всеми своими вершинами с тетраэдрами PO_4 , и наоборот, формируя так называемые «фонарики», ориентированные в том же направлении (вдоль оси c) [18]. Каналы проводимости формируются вдоль оси c . Результаты структурного анализа композитов, по-

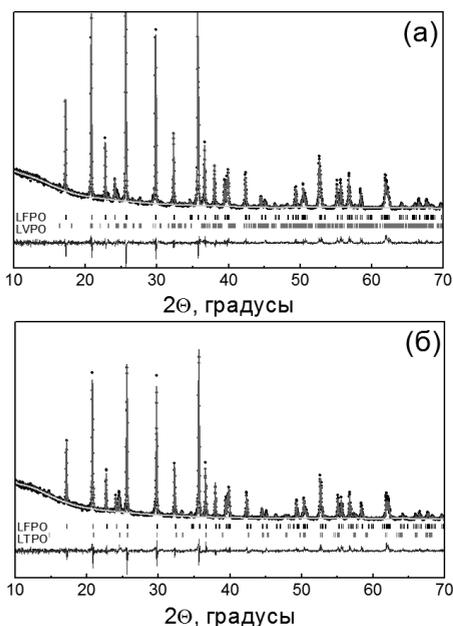


Рис. 1. Дифрактограммы V- (а) и Ti-допированного (б) LiFePO_4 , уточненные по методу Ритвельда

лученные после уточнения дифрактограмм методом Ритвельда, представлены в табл. 1. Параметры решетки LFP в композите LFVP несколько меньше, чем у чистого LFP. Небольшие изменения параметров могут быть вызваны незначительным внедрением ионов V с меньшим ионным радиусом ($R_{V^{3+}} = 0,64 \text{ \AA}$, $R_{V^{4+}} = 0,53 \text{ \AA}$) в структуру LFP. Рассчитанное соотношение фаз LFP/LVP около 96,3/3,7 мол. %. В композите LFTP изменения параметров решетки LFP меньше, чем в композите LFVP. Рассчитанное соотношение LFP/LTP – 95,8/4,2 мол. %, что свидетельствует о меньшей степени замещения $\text{Ti}^{4+}/\text{Fe}^{2+}$.

Вопрос о механизме внедрения супервалентных ионов в структуру LFP является дискуссионным. В соответствии с [5], этот процесс неблагоприятен для всех ортофосфатов LiMPO_4 . Это указывает на то, что супервалентные ионы нестабильны в кристаллической решетке LiMPO_4 и вряд ли могут встраиваться в концентрациях, превышающих 3 %. Установлено, что механизмом компенсации для супер-

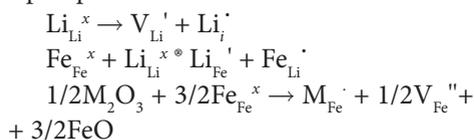
Таблица 1

Результаты структурного анализа с уточнением по методу Ритвельда

Параметры решетки	LFP	LFVP		LFTP	
		LFP	LVP	LFP	LTP
$a, \text{ \AA}$	10,3052(1)	10,2935(3)	8,583(6)	10,3053(3)	8,491(2)
$b, \text{ \AA}$	5,9946(1)	5,9886(1)	8,574(6)	5,9947(2)	8,491(2)
$c, \text{ \AA}$	4,6833(1)	4,6843(1)	12,018(8)	4,6828(1)	20,855(9)
\square			90,56(6)		
$V, \text{ \AA}^3$	289,32(1)	288,76	884,4(7)	289,29(2)	1302,1(4)
$R_{wp}, \%$	6,60	8,52		9,29	
χ^2	1,290	2,205		2,214	
LFP/LMP (мол. %)		96,3/3,7		95,8/4,2	

валентных допантов является формирование вакансий M^{2+} , в то время как изменение зарядового состояния ионов переходного металла более энергозатратно.

По литературным данным, электронное состояние ионов Fe в LFP не меняется при допировании V и Ti. Авторы работ [13–15] установили, что степень окисления допированных ионов Ti 4+, в то время как ионов V – между 3+ и 4+ [9–11]. Замещение ионов Fe^{2+} ионами M^{3+} и M^{4+} в структуре LFP одновременно с образованием вакансий Li и «антиструктурных» парных дефектов может быть представлено следующими уравнениями в системе Крёгера – Винка:



Предполагается, что ионы железа могут мигрировать из положений Fe_{Li}^{\cdot} в вакансии V_{Fe}^{\cdot} . Таким образом, основными дефектами в LFP, допированном ионами V и Ti, должны быть вакансии Li и ионы M^{n+} в позициях Fe [5].

Согласно ПЭМ, образцы LFVP и LFTP состоят из наноразмерных частиц неправильной формы со средним размером около 100–300 нм, аналогично чистому LFP (рис. 2). Поверхность частиц покрыта тонким слоем углерода. Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ подтверждает заданную концентрацию элементов в синтезированных композитах (рис. 2, а). На рис. 2, б–г приведены индивидуальные карты распределения элементов Fe и V для образца LFVP при наложении с исходным изображением (рис. 2,

б). Очевидно, что LVP образует более мелкие частицы, предпочтительно на поверхности более крупных частиц LFP, таким образом, вероятно, увеличивая поверхность для диффузии ионов Li в композите.

Электрохимическое поведение LFVP и LFTP изучали в диапазоне напряжений 2,5–4,3 В при скорости циклирования C/10. Зарядно-разрядные профили и соответствующие зависимости dQ/dV от напряжения показаны на рис. 3. Профили, а также количество и положение окислитель-

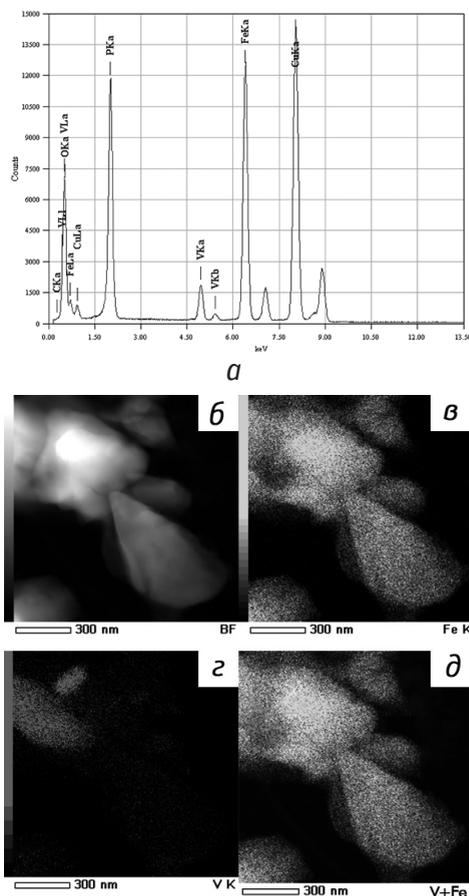


Рис. 2. EDX (а), ТЕМ (б) и карты распределения элементов (в–д) $LiFePO_4$, допированного ванадием

но-восстановительных пиков согласуются с литературными данными для чистых фаз. Плато около 3,4 В относится к окислительно-восстановительной паре $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, соответствующей (де)интеркаляции Li из/в LFP по двухфазному механизму. Образец, допированный V, характеризуется появлением нескольких дополнительных отчетливых плато при более высоком напряжении, которые относятся к рабочим парам $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ и $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ в LVP. Согласно [17], для LVP характерны три окислительных плато около 3,62; 3,70; 4,09 В при заряде до 4,3 В, соответствующие последовательным двухфазным переходам $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \circ \text{Li}_{2.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \circ \text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \circ \text{Li}_1\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Очень близкое расположение окислительных и восстановительных пиков для чистого LVP при циклировании в диапазоне напряжений 2,5–4,3 В указывает на низкую степень поляризации и

облегченный электронный и ионный транспорт. LFP, допированный титаном, также имеет дополнительное плато, но при более низком напряжении. Это плато соответствует рабочей паре $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ в LTP. Ранее было обнаружено, что LTP может внедрять два дополнительных иона Li при напряжении ~2,5 В, соответствующем восстановлению двух ионов Ti^{4+} до Ti^{3+} [19]. Внедрение Li в LTP реализуется по двухфазному механизму. Следует подчеркнуть, что LTP служит матрицей для размещения ионов Li , которые не могут быть внедрены обратно в структуру LFP. Отметим, что положение окислительно-восстановительных пиков на dQ/dV зависимостях соответствует пикам для чистых LFP, LVP и LTP, свидетельствуя, что низкая степень замещения и образование композитов не оказывают заметного влияния на напряжение окислительно-восстанови-

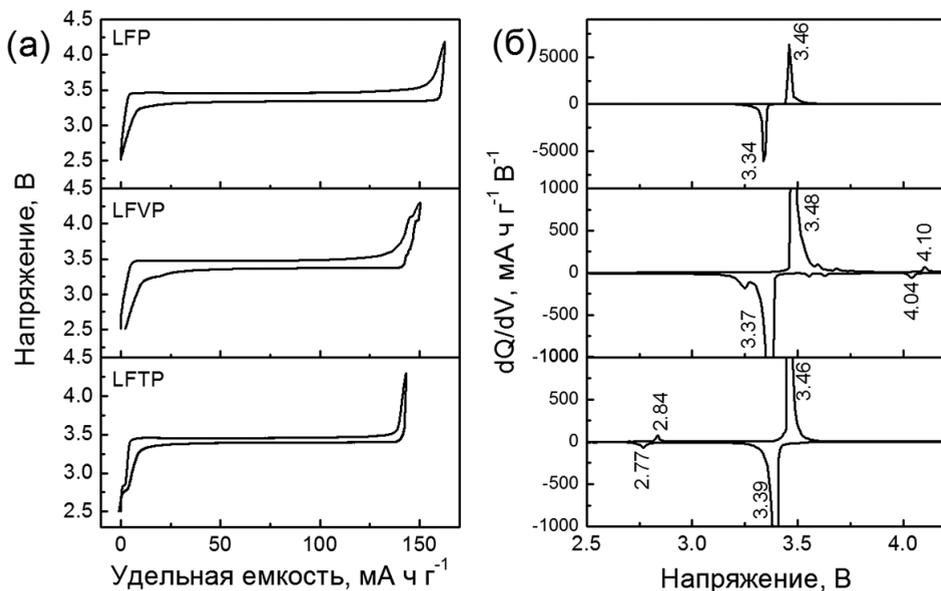


Рис. 3. Зарядно-разрядные профили (а) и зависимости dQ/dV от напряжения (б) для чистого, V- и Ti-допированного LiFePO_4

тельных процессов при циклировании. С другой стороны, в случае твердых растворов со структурой оливина, например, $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ и $\text{LiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$, окислительно-восстановительные потенциалы $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$) постепенно понижаются/повышаются в зависимости от содержания допанта [20, 21].

На рис. 4, а, б представлены разрядные профили допированных образцов при различных скоростях, а на рис. 4, в, г – зависимость удельной разрядной емкости от номера цикла при скорости

C/10 и от скорости циклирования, соответственно. Начальная разрядная емкость составляет $152 \text{ mAч} \times \text{г}^{-1}$ для LFVP и $135 \text{ mAч} \times \text{г}^{-1}$ для LFTP, однако постепенно уменьшается на последующих циклах. LFVP лучше циклирует при повышенных скоростях, чем LFTP. На наш взгляд, улучшение электрохимических характеристик LFVP является следствием присутствия фазы LVP с высокой подвижностью ионов лития и приемлемого количества точечных дефектов в структуре LFVP.

Заключение

Образцы LiFePO_4 , допированные ванадием и титаном, были синтезированы с помощью простого механохимически стимулированного карботермического восстановления

с использованием Fe_2O_3 , V_2O_5 и TiO_2 в качестве исходных реагентов и сажи для восстановления и создания углеродного покрытия. Было установлено, что синтезированные материалы

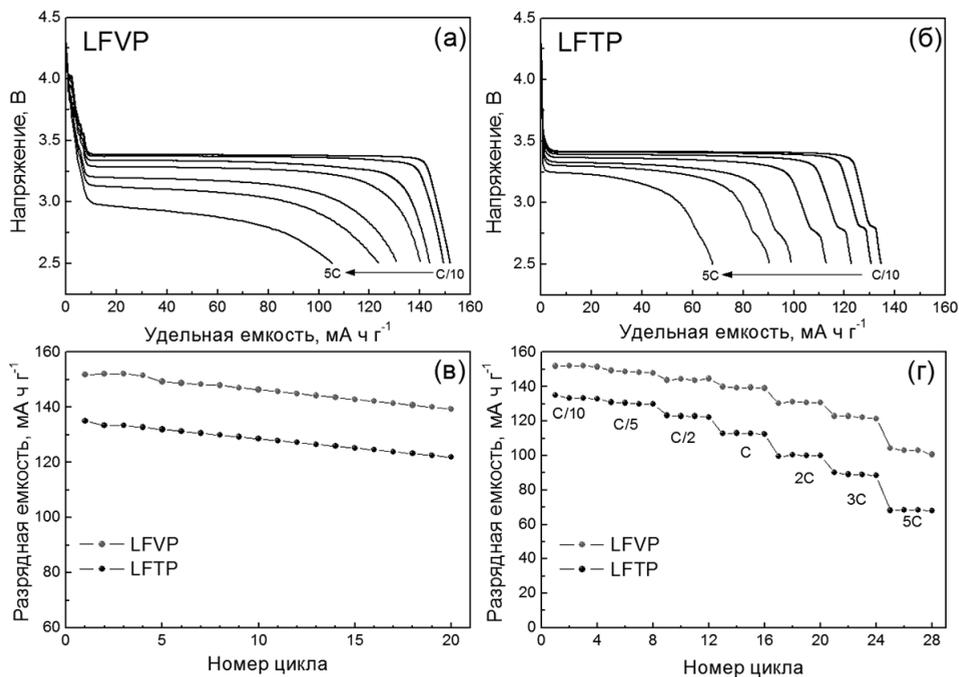


Рис. 4. Разрядные профили (а, б), зависимость разрядной емкости от номера цикла (в) и скорости циклирования (г) для V- и Ti-допированного LiFePO_4

состоят из двух тонко перемешанных фаз: LiFePO_4 с малой степенью замещения Fe/V(Ti) и примесной фазы – $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ или $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Маленькие частицы вторичных фаз сегрегированы на поверхности более крупных частиц LiFePO_4 . LiFePO_4 , допированный ванадием, обладает лучшей стабильностью при циклировании и циклируемостью при повышенных скоростях, чем образец, допированный титаном.

Это в большей степени связано с более высокой диффузией лития, вызванной присутствием $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с высокой мобильностью ионов Li и приемлемым количеством дефектов вследствие частичного замещения V на Fe . Увеличение числа плато и среднего напряжения интеркаляции благодаря присутствию $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ должно иметь преимущества в улучшении циклирования ячеек с LiFePO_4 .

1. Yamada A., Chung S. C., Hinokuma K. Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes. *J. Electrochem. Soc.* 2001;148(3):A224-A229.
2. Ravet N., Chouinard Y., Magnan J. F., Besner S., Gauthier M., Armand M. Electroactivity of natural and synthetic triphylite. *J. Power Sources.* 2001;97-98:503-507. doi: 10.1016/S0378-7753(01)00727-3.
3. Chung S. Y., Chiang Y. M. Microscale Measurements of the Electrical Conductivity of Doped LiFePO_4 . *Electrochem. Solid-State Lett.* 2003;6(12):A278-A281. doi: 10.1149/1.1621289.
4. Prosini P. P., Lisi M., Zane D., Pasquali M. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO_4 . *Solid State Ionics.* 2002;148(1-2):45-51. doi: 10.1016/S0167-2738(02)00134-0.
5. Fisher C. A. J., Prieto V. M. H., Islam M. S. Lithium battery materials LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Mn}$, transport Fe , Co , and Ni): Insights into defect association, mechanisms, and doping behavior. *Chem. Mater.* 2008;20(18):5907-5915. doi: 10.1021/cm801262x.
6. Wang L., Li Z., Xu H., Zhang K. *J. Phys. Chem. C.* 2008;112:308.
7. Omenya F., Chernova N. A., Upreti S., Zavalij P. Y., Nam K. W., Yang X. Q., Whittigham M. S. Can vanadium be substituted into LiFePO_4 ? *Chem. Mater.* 2011;23(21):4733-4740. doi: 10.1021/cm2017032.
8. Xiang J. Y., Tu J. P., Zhang L., Wang X. L., Zhou Y., Qiao Y. Q., Lu Y. Improved electrochemical performances of $9\text{LiFePO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite prepared by a simple solid-state method. *J. Power Sources.* 2010;195(24):8331-8335. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.06.070.
9. Ma J., Li B., Du H., Xu C., Kang F. *J. Electrochem. Soc.* 2011;158:A26.
10. Zhang L. L., Liang G., Ignatov A., Croft M. C., Xiong X. Q., Hung I. M., Huang Y. H., Hu X. L., Zhang W. X., Peng Y. L. Effect of vanadium incorporation on electrochemical performance of LiFePO_4 for lithium-ion batteries. *J. Phys. Chem. C.* 2011;115(27):13520-13527. doi: 10.1021/jp2034906.
11. Chiang C. Y., Su H. C., Liu P. J., Hu C. W., Sharma N., Peterson V. K., Hsieh H. W., Lin Y. F., Chou W. C., Lee C. H., Lee J. F., Shew B. Y. Vanadium substitution of LiFePO_4 cathode materials to enhance the capacity of LiFePO_4 -based lithium-ion batteries. *J. Phys. Chem. C.* 2012;116(46):24424-24429. doi: 10.1021/jp307047w.

12. Zhong S., Wu L., Liu J. Sol-gel synthesis and electrochemical properties of 9LiFePO_4 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ / C composite cathode material for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta.* 2012;74(15):8–15. doi: 10.1016/j.electacta.2012.03.181.
13. Wang G. X., Bewlay S., Needham S. A., Liu H. K., Liu R. S., Drozd V. A., Lee J. F., Chen J. M. Synthesis and characterization of LiFePO_4 and $\text{LiTi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4$ cathode materials. *J. Electrochem. Soc.* 2006;153(1):A25-A31. doi: 10.1149/1.2128766.
14. Wang Z. H., Pang Q. Q., Deng K. J., Yuan L. X., Huang F., Peng Y. L., Huang Y. H. *Electrochim. Acta.* 2012;78:576.
- [15] Fang H., Liang G., Zhao L., Wallace T., Arava H., Zhang L. L., Ignatov A., Croft M. C. *J. Electrochem. Soc.* 2013;160:A3148.
16. Koenig G. M., Jr., Ma J., Key B., Fink J., Low K. B., Shahbazian-Yassar R., Belharouak I. Composite of LiFePO_4 with titanium phosphate phases as lithium-ion battery electrode material. *J. Phys. Chem C.* 2013;117:21132. doi:10.1021/p4074174.
17. Huang H., Yin S. C., Kerr T., Taylor N., Nazar L. F. Nanostructured composites: A high capacity, fast rate $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ /carbon cathode for rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater.* 2002;14(21):1525–1528. doi: 10.1002/1521-4095(20021104)14:21<1525::AID-ADMA1525>3.0.co;2-3.
18. Belous A. G., Novitzkaya G. N., Polyanetzskaya S. V., Gornikov Yu. I. Study of Complex Oxides of Composition $\text{La}_{1-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$. *Russ. Izvestiya AN SSSR, Neorgan. Materialy.* 1987;23(3):470–472.
19. Patoux S., Masquelier C. Lithium insertion into titanium phosphates, silicates, and sulfates. *Chem. Mater.* 2002;14(12):5057–5068. doi: 10.1021/cm0201798.
20. Kosova N. V., Devyatkina E. T., Slobodyuk A. B., Petrov S. A. Submicron $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ solid solutions prepared by mechanochemically assisted carbothermal reduction: The structure and properties. *Electrochim. Acta.* 2012;59(1):404–411. doi : 10.1016/j.electacta.2011.10.082.
21. Kosova N. V., Podgornova O. A., Devyatkina E. T., Podugolnikov V. R., Petrov S. A. Effect of Fe^{2+} substitution on the structure and electrochemistry of LiCoPO_4 prepared by mechanochemically assisted carbothermal reduction. *J. Mater. Chem. A.* 2014;2(48):20697–20705. doi: 10.1039/c4ta04221b.