УДК 544.6;621.355

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ ИЗ ФЕРРОФОСФАТА ЛИТИЯ

© 2019 г. Е. К. Тусеева^{*a*}, Т. Л. Кулова^{*a*}, А. М. Скундин^{*a*}, *, А. К. Галеева^{*b*}, А. П. Курбатов^{*b*}, ^{*c*}

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, Россия ^bЦентр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан ^cКазахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан *e-mail: askundin@mail.ru Поступила в редакцию 08.06.2018 г. После доработки 01.09.2018 г. Принята к публикации 16.10.2018 г.

Проведено систематическое исследование влияния температуры (в диапазоне от -45 до $+60^{\circ}$ C) на процесс экстракции лития из LiFePO₄ и его внедрения в FePO₄. При токе около C/1.5 с понижением температуры уменьшается емкость, возрастает поляризация, расширяется диапазон составов, соответствующих неравновесным твердым растворам, а также увеличивается наклон прямолинейного участка гальваностатических кривых, соответствующего двухфазной системе. Уменьшение емкости при снижении температуры не описывается простым уравнением Аррениуса; предполагается, что процесс на электродах из феррофосфата лития протекает в смешанном диффузионно-активационном режиме. Поляризация анодного и катодного процесса заметно превышает поляризацию катодного процесса.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, феррофосфат лития, внедрение лития, влияние температуры, энергия активации

DOI: 10.1134/S0424857019020154

ВВЕДЕНИЕ

За последние два десятилетия феррофосфат лития LiFePO₄ стал одним из основных материалов положительного электрода литий-ионных аккумуляторов благодаря уникальным свойствам высокой стабильности, способности работать при высоких плотностях тока, относительно низкой себестоимости, безопасности, плоской разрядной кривой и т.п. В литературе можно найти огромное количество работ, посвященных технологии синтеза, различным модификациям, а также исследованию свойств LiFePO₄, здесь можно сослаться на недавние обзоры [1-5]. В то же время, вопрос о влиянии температуры на характеристики электродов на основе LiFePO₄ освещен довольно слабо. Считается, что одним из препятствий для использования литий-ионных аккумуляторов с положительными электродами на основе LiFePO₄ на электротранспорте являются недостаточно высокие характеристики материала при пониженных температурах. Поэтому основные усилия исследователей были направлены на поиск способов повышения характеристик таких электродов при температуре -20°С (модификация LiFePO₄, подбор электролита и т.п.). Во многих источниках приводится только сравнение характеристик электродов при комнатной температуре и температуре -20° С (например, [6–20]). В некоторых работах приведены данные о характеристиках электродов на основе LiFePO₄ при повышенных температурах [21–32], и лишь единичные работы охватывают более или менее широкие температурные интервалы [33, 34].

В настоящей работе методами гальваностатического циклирования исследованы характеристики электродов на основе LiFePO₄ при температурах от -45 до $+60^{\circ}$ С. В определенной степени эта работа является продолжением исследований электродов на основе титаната лития [35].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроды изготавливали из коммерческого LiFePO₄ марки KJ2. По данным поставщика 50% всех частиц этого материала имеют размер менее 4 мкм, а 10% частиц меньше 0.7 мкм. Содержание углерода в материале составляет 4.7%. Рабочие электроды изготавливали по стандартной намазной технологии. В качестве токоотвода использовали сетку из нержавеющей стали. Активную мас-



Рис. 1. Гальваностатические кривые при температуре $+60^{\circ}$ С и токе 100 мА/г.

су готовили смешением порошка LiFePO₄ (85 мас. %), сажи (10 мас. %, Тітсаl, Бельгия) и поливинилиденфторида (5 мас. %, Aldrich), предварительно растворенного в N-метилпирролидиноне (Aldrich). Количество активного вещества на электроде составляло около 4 мг см⁻². Электроды прессовали давлением 1000 кг см⁻² с последующей сушкой под вакуумом при температуре 120°С. Электрохимические измерения проводили в трехэлектродных герметичных ячейках с литиевым вспомогательным электродом и литиевым электродом сравнения. Ячейки собирали и заполняли электролитом в перчаточном боксе с атмосферой сухого аргона (ОАО "Спектроскопические системы", Россия). Содержание воды и кислорода в боксе не превышало 1 ррт. В качестве электролита использовали 1 М LiPF₆ в смеси этиленкарбонат-диметилкарбонат-пропилацетат (2:3:5) (все компоненты электролита имели квалификацию "extra dry" и были приобретены в Aldrich). Содержание воды в электролите, определенное кулонометрическим титрованием по К. Фишеру (установка 917 Ti-Touch фирмы Metrohm, Швейцария), не превышало 20 ррт. В качестве сепаратора использовали нетканый полипропилен толщиной 15 мкм (НПО "Уфим", Россия). На каждой собранной ячейке проводили измерения при всех температурах без промежуточного демонтажа ячеек, причем первое измерение (3 цикла заряда-разряда) проводили при температуре +20°С, затем проводили измерения сериями по 3 цикла при снижающейся температуре (последовательно +10, 0, -10, -15, -20, -25, -30, -35, -40 и -45° C), затем вновь при температуре $+20^{\circ}$ C и затем серии по 3 цикла при температурах +45 и +60°С. В заключение проводили измерения вновь при температуре 20°С. Сопоставление разрядных емкостей, полученных в первой и послед-



Рис. 2. Гальваностатические кривые при температуре -45° С и токе 100 мА/г.

ней серии измерений при температуре +20°С, позволило оценить степень деградации при циклировании. Оказалось, что снижение емкости за все время измерений (менее 1.5%, что характерно для феррофосфатной системы) было сопоставимо с разбросом емкости внутри каждой серии (как правило, емкость несколько увеличивалась от первого цикла к третьему). Таким образом, деградация электродов при циклировании не влияла существенно на изменение характеристик с температурой.

Гальваностатические измерения проводили с помощью компьютеризированного стенда АЗРВРИК 50 mA-10 V (ОАО "НТЦ Бустер", Россия). Во всех случаях ток заряда был равен току разряда. Ячейка размещалась в камере тепла-холода КТХ-74-65/165 (ОАО "Смоленское СКТБ СПУ", Россия), обеспечивающей поддержание рабочей температуры с погрешностью не более 0.5°С. Перед началом гальваностатических измерений ячейку выдерживали при рабочей температуре в течение 1 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены зарядные и разрядные кривые, полученные при токе 100 мА г⁻¹ (что примерно соответствует режиму C/1.5) и наивысшей (+60°C) и наинизшей (-45°C) температурах. Общепризнано, что характерная особенность электродов на основе феррофосфата лития, функционирующих по двухфазному механизму, — это постоянство потенциала на большей части разрядной или зарядной кривой. Однако не всегда учитывается тот факт, что горизонтальная разрядная кривая отражает термодинамическое равновесие между фазами исходного материала (FePO₄) и продукта разряда (LiFePO₄). Реально, как видно



Puc. 3. Гальваностатические катодные кривые на электроде из LiFePO₄, полученные при токе 100 мA r^{-1} и температурах -45 (1), -40 (2), -35 (3), -30 (4), -25 (5), -20 (6), -15 (7), -10 (8), 0 (9), +10 (10), +20 (11), +45 (12) и +60°C (13).

уже из рис. 1, основная часть разрядной кривой не горизонтальна, а скривленный участок, соответствующий однофазной системе (твердому раствору FePO₄ в LiFePO₄), занимает около 30% емкости, что значительно превышает равновесный состав твердого раствора. С понижением температуры отличие зарядных и разрядных кривых от равновесных сказывается сильнее. На рис. 2 видно, что снижение температуры сопровождается изменением наклонов линейных (точнее, близких к линейным) участков разрядных и зарядных кривых, а также сильным снижением разрядной емкости.

На рис. 3 приведена сводка разрядных (катодных) кривых, полученных при всех исследованных температурах. Этот рисунок позволяет наглядно оценить снижение разрядной емкости при снижении температуры. Качественно близкие результаты (полученные в совершенно ином электролите) приведены в работе [33].

Природа зависимости разрядной емкости от температуры подробно обсуждалась в [35] и [36]. Предполагалось, что в гальваностатических опытах при невысоких плотностях тока литий внедряется во всю глубину частиц активного материала, но при увеличении плотности тока толщина диффузионного слоя к моменту достижения нулевой поверхностной концентрации и резкого изменения потенциала (т.е., когда время опыта равно переходному времени τ), становится меньше размера частиц материала, и емкость оказывается меньше предельной. Поскольку переходное время, а следовательно, и разрядная емкость, пропорциональны коэффициенту диффузии лития, температурная зависимость емкости должна



Рис. 4. Температурная зависимость разрядной емкости электрода на основе LiFePO₄ при токе 100 мА г⁻¹ (примерно C/1.5) по данным настоящей работы (*1*) и по данным [26] (*2*) и [33] (*3*).

быть такой же, как температурная зависимость коэффициента диффузии.

Действительно, как было обнаружено в [35], температурная зависимость емкости электрола на основе титаната лития в определенном температурном интервале описывается уравнением Аррениуса с разумным значением энергии активации (около 35 кДж/моль). Близкая закономерность была отмечена в [36] для температурной зависимости емкости графитового электрода. Для электродов на основе феррофосфата лития это оказалось не так. На рис. 4 приведена температурная зависимость разрядной емкости электрода на основе LiFePO₄ в аррениусовских координатах. Как видно, при температурах выше 45°C разрядная емкость не зависит от температуры и близка к предельному теоретическому значению. При более низких температурах понижение температуры сопровождается увеличением энергии активации (повышением наклона кривой в аррениусовских координатах). Для сравнения на рис. 4 приведены данные, заимствованные из литературы. В работах [26] и [33] были созданы специальные условия для улучшения характеристик феррофосфата лития при низких температурах – в первом случае частицы феррофосфата были покрыты тонким слоем полиацена, во втором случае был использован электролит на основе смеси тетрафторбората и бисоксалатобората лития. Видно, что и в этих случаях температурная зависимость линеаризируется лишь на ограниченных интервалах обратной температуры. Для реализации температурной зависимости емкости в форме уравнения Аррениуса должны соблюдаться определенные условия, в частности диффузия потенциалопределяющих частиц должна быть лимитирующей стадией все-



Рис. 5. Кривые рис. 3 в нормализованных координатах.



Рис. 6. Температурная зависимость наклонов линейных участков разрядных гальваностатических кривых.



Рис. 7. Характерные значения потенциалов катодного (1) и анодного (2) процессов по данным настоящей работы. Значения характерных потенциалов катодного процесса из [34] (3).

го электродного процесса, геометрия диффузии должна быть близка к полубесконечной, не должно быть широкого распределения частиц активного материала по размерам и т.д. Весьма вероятно, что в данном случае нельзя считать диффузию лимитирующей стадией процесса.

Наглядное представление о том, как количественно изменяется форма разрядной кривой с изменением температуры, дает рис. 5, где разрядные кривые приведены в нормализованных координатах (когда по оси абсцисс отложено отношение текущей емкости к конечной емкости).

Выше уже отмечалось, что на всех разрядных кривых можно выделить некоторый средний прямолинейный участок, соответствующий существованию двух несмешивающихся фаз. При температуре +60°C этот участок практически горизонтален (потенциал не изменяется по мере разряда). При снижении температуры абсолютное значение наклона этого участка увеличивается, т.е. поляризация увеличивается по мере разряда. (Наклон имеет размерность г Φ^{-1} или Ом г с⁻¹). Температурная зависимость этого наклона при температурах ниже 0°С описывается уравнением Аррениуса с относительно высоким значением энергии активации 47.8 кДж моль⁻¹ (рис. 6). Столь высокое значение формальной энергии активации, возможно, указывает на смешанный диффузионно-активационный режим процесса внедрения лития, что и объясняет особенности температурной зависимости разрядной емкости электродов на основе феррофосфата лития.

Часто в качестве количественной характеристики поляризации используют характерное значение потенциала, соответствующего половине емкости в гальваностатических измерениях (см., например, [34, 35]). На рис. 7 приведены данные о характерных потенциалах анодного и катодного процессов на электроде на основе феррофосфата лития. Формально эти зависимости можно кусочно описать уравнением Аррениуса с наклонами 95.8 и –106 ВК (в интервале температур от –15 до +45°C) и 548 и –357 ВК (в интервале температур от –45 до –15°C) для анодного и катодного процессов соответственно.

Интересно, что в отличие от результатов, полученных на электродах из титаната лития [35], в данном случае при низких температурах анодная поляризация заметно превышает катодную и сильнее возрастает при снижении температуры.

На рис. 7 для сравнения приведены данные также для характерного потенциала катодного процесса из работы [34]. Гальваностатические измерения в этой работе проводили при меньшем токе (C/5), причина повышенной катодной поляризации здесь остается неясной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведено систематическое исследование влияния температуры на процесс внедрения лития в электроды на основе феррофосфата лития LiFePO₄ в стандартном электролите 1 М LiPF₆ в смеси этиленкарбонат диметилкарбонат—пропилацетат (2 : 3 : 5). Гальваностатические циклические измерения проведены в диапазоне температур от -45 до $+60^{\circ}$ C.

Установлено, что с понижением температуры происходит сильное снижение разрядной и зарядной емкости, а также рост перенапряжения по мере заряда и разряда. Температурная зависимость разрядной емкости не описывается простым уравнением Аррениуса (что наблюдалось, в частности, при работе электродов из титаната лития и из углерода). Это позволяет предположить, что процесс на электродах из феррофосфата лития протекает в смешанном диффузионно-активационном режиме.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований президиума РАН "Фундаментальные основы прорывных технологий в интересах национальной безопасности".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Yuan, L.-X., Wang, Z.-H., Zhang, W.-X., Hu, X.-L., Chen, J.-T., Huang, Y.-H., and Goodenough, J.B., Development and challenges of LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, p. 269.
- Wang, Y., He, P., and Zhou, H., Olivine LiFePO₄: development and future, *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, p. 805.
- Wang, J. and Sun, X., Olivine LiFePO₄: the remaining challenges for future energy storage, *Energy Environ*. *Sci.*, 2015, vol. 8, p. 1110.
- Gong, C., Xue, Z., Wen, S., Ye, Y., Xie, X., Advanced carbon materials/olivine LiFePO₄ composites cathode for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 2016, vol. 318, p. 93.
- Eftekhari, A., LiFePO₄/C nanocomposites for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2017, vol. 343, p. 395.
- Ma, Z., Shao, G., Wang, X., Song, J., and Wang, G., Li₃V₂(PO₄)₃ modified LiFePO₄/C cathode materials with improved high-rate and low-temperature properties, *Ionics*, 2013, vol. 19, issue 12, p. 1861.
- Chen, L., Lu, C., Chen, Q., Gu, Y., Wang, M., and Chen, Y., Preparation and characterization of nano-LiFePO₄/C using two-fluid spray dryer, *Applied Mechanics and Materials*, 2014, vol. 563, p. 62.
- 8. Zhao, N., Li, Y., Zhao, X., Zhi, X., and Liang, G., Effect of particle size and purity on the low temperature

ЭЛЕКТРОХИМИЯ том 55 № 3 2019

electrochemical performance of LiFePO₄/C cathode material, *J. Alloys and Comp.*, 2016, vol. 683, p. 123.

- Liu, H., Liu, Y., An, L., Zhao, X., Wang, L., and Liang, G., High energy density LiFePO₄/C cathode material synthesized by wet ball milling combined with spray drying method, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, issue 14, p. A3666.
- Zhi, X., Liang, G., Ou, X., Zhang, S., and Wang, L., Synthesis and electrochemical performance of LiFe-PO₄/C composite by improved solid-state method using a complex carbon source, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, issue 6, p. A1285.
- 11. Li, S., Liu, X., Liu, G., Wan, Y., and Liu, H., Highly enhanced low-temperature performances of LiFePO₄/C cathode materials prepared by polyol route for lithium-ion batteries, *Ionics*, 2017, vol. 23, issue 1, p. 19.
- Wang, G., Kang, H., Chen, M., Yan, K., Hu, X., and Cairns, E.J., Effects of Solvents on the Electrochemical Performance of LiFePO₄/C Composite Electrodes, *ChemElectroChem.*, 2017, vol. 4, issue 2, p. 376.
- Xie, D., Cai, G., Liu, Z., Guo, R., Sun, D., Zhang, C., Wan,Y., Peng, J., and Jiang, H., The low temperature electrochemical performances of LiFePO₄/C/graphene nanofiber with 3D-bridge network structure. *Electrochim. Acta*, 2016. vol. 217. p. 62.
- Zheng, F., Yang, C., Ji, X., Hu, D., Chen, Y., and Liu, M., Surfactants assisted synthesis and electrochemical properties of nano-LiFePO₄/C cathode materials for low temperature applications, *J. Power Sources*, 2015, vol. 288, p. 337.
- Cai, G., Guo, R., Liu, L., Yang, Y., Zhang, C., Wu, C., Guo, W., and Jiang, H., Enhanced low temperature electrochemical performances of LiFePO₄/C by surface modification with Ti₃SiC₂, *J. Power Sources*, 2015, vol. 288, p. 136.
- Wang, H.-Q., Zhang, X.-H., Zheng, F.-H., Huang, Y.-G., and Li, Q.-Y., Surfactant effect on synthesis of coreshell LiFePO₄/C cathode materials for lithium-ion batteries, *J. Solid State Electrochem.*, 2015, vol. 19, p. 187.
- Ma, Z., Shao, G., Qin, X., Fan, Y., Wang, G., Song, J., and Liu, T., Ionic conductor cerous phosphate and carbon hybrid coating LiFePO₄ with improved electrochemical properties for lithium ion batteries, *J. Power Source*, 2014, vol. 269, p. 194.
- Liao, L., Cheng, X., Ma, Y., Zuo, P., Fang, W., Yin, G., and Gao, Y., Fluoroethylene carbonate as electrolyte additive to improve low temperature performance of LiFePO₄ electrode, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 87, p. 466.
- Gong, C., Xue, Z., Wang, X., Zhou, X.-P., Xi, X.-L., and Mai, Y.-W., Poly(ethylene glycol) grafted multiwalled carbon nanotubes/LiFePO₄ composite cathodes for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 2014, vol. 246, p. 260.
- Yang, X., Xu, Y., Zhang, H., Huang, Y., Jiang, Q., and Zhao, C., Enhanced high rate and low-temperature performances of mesoporous LiFePO₄/Ketjen Black nanocomposite cathode material, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 114, p. 259.
- Xiao, Z., Zhang, Y., and Hu, G., An investigation into LiFePO₄/C electrode by medium scan rate cyclic voltammetry, *J. Appl. Electrochem.*, 2014, vol. 45, p. 225.

- 22. Yang, C.-C., Jang, J.-H., and Jiang, J.-R., Comparison electrochemical performances of spherical LiFePO₄/C cathode materials at low and high temperatures, *Energy Procedia*, 2014, vol. 61, p. 1402.
- Yang, C.-C., Jang, J.-H., and Jiang, J.-R., Study of electrochemical performances of lithium titanium oxide-coated LiFePO₄/C cathode composite at low and high temperatures, *Applied Energy*, 2016, vol. 162, p. 1419.
- 24. Wu, G., Liu, N., Gao, X., Tian, X., Zhu, Y., Zhou, Y., and Zhu, Q., A hydrothermally synthesized LiFePO₄/C composite with superior low-temperature performance and cycle life, *Appl. Surface Science*, 2018, vol. 435, p. 1329.
- Oh, S.W., Myung, S.-T., Oh, S.-M., Oh, K.H., Amine, K., Scrosati, B., and Sun, Y.-K., Double Carbon Coating of LiFePO₄ as High Rate Electrode for Rechargeable Lithium Batteries, *Advanced materials*, 2010, vol. 22, p. 4842.
- 26. Xie, H.-M., Wang, R.-S., Ying, J.-R., Zhang, L.-Y., Jalbout, A.F., Yu, H.-Y., Yang, G.-L., Pan, X.-M., and Su, Z.-M., Optimized LiFePO₄–Polyacene Cathode Material for Lithium-Ion Batteries, *Advanced materials*, 2006, vol. 18, p. 2609.
- Hsieh, C.-T., Pai, C.-T., Chen, Y.-F., Yu, P.-Y., and Juang, R.-S., Electrochemical performance of lithium iron phosphate cathodes at various temperatures, *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 115, p. 96.
- Lewandowski, A., Kurc, B., Swiderska-Mocek, A., and Kusa, N., Graphite LiFePO₄ lithium-ion battery working at the heat engine coolant temperature, *J. Power Sources*, 2014, vol. 266, p. 132.
- 29. Wongittharom, N., Wang, C.-H., Wang, Y.-C., Fey, G.T.-K., Li, H.-Y., Wu, T.-Y., Lee, T.-C., and Chang, J.-K., Charge-storage performance of

Li/LiFePO₄ cells with additive incorporated ionic liquid electrolytes at various temperatures, *J. Power Sources*, 2014, vol. 260, p. 268.

- Huang, Y., Xu, Y., and Yang, X., Enhanced electrochemical performances of LiFePO₄/C by co-doping with magnesium and fluorine, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 113, p. 156.
- Chen, M.-S., Wu, S.-h., and Pang, W.K., Effects of vanadium substitution on the cycling performance of olivine cathode materials, *J. Power Sources*, 2013, vol. 241, p. 690.
- 32. Kurita, T., Lu, J., Yaegashi, M., Yamada, Y., Nishimura, S.-i., Tanaka, T., Uzumaki, T., and Yamada, A., Challenges toward higher temperature operation of LiFePO₄, *J. Power Sources*, 2012, vol. 214, p. 166.
- Zhang, S.S., Xu, K., and Jow, T.R., An improved electrolyte for the LiFePO₄ cathode working in a wide temperature range, *J. Power Sources*, 2006, vol. 159, p. 702.
- 34. Wu, X.-L., Guo, Y.-G., Su, J., Xiong, J.-W., Zhang, Y.-L., and Wan, L.-J., Carbon-Nanotube-Decorated Nano-LiFePO₄@C Cathode Material with Superior High-Rate and Low-Temperature Performances for Lithium-Ion Batteries, *Advanced Energy Materials*, 2013, vol. 3, p. 1155.
- 35. Тусеева, Е.К., Кулова, Т.Л., Скундин, А.М. Влияние температуры на поведение электродов из титаната лития. Электрохимия [в печати, принято в № 2, 2019 г.].
- 36. Кулова, Т.Л. Влияние температуры на обратимые и необратимые процессы при интеркаляции лития в графит. Электрохимия. 2004. Т. 40. С. 1221 [Kulova, T.L., Effect of Temperature on Reversible and Irreversible Processes during Lithium Intercalation in Graphite. Russ. J. Electrochem., 2004. vol. 40. p. 1052].