

## ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ , СИНТЕЗИРОВАННЫЙ ИЗ НЕДОРОГОГО СЫРЬЯ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА(III) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕРА

© 2020 г. В. Пу<sup>a, b</sup>, В. Лю<sup>a, \*, \*\*</sup>, Ж. Чен<sup>a</sup>, К. Сие<sup>c</sup>, Ч. Жен<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Анхойский Университет, Хэфей, 230601 КНР

<sup>b</sup>Академия артиллерии и ПВО Народной армии КНР, Хэфей, 230031 КНР

<sup>c</sup>Национальный Университет оборонных технологий, Чангша, 410073 КНР

\*e-mail: wenjingpu@outlook.com

\*\*e-mail: weilu0818@ahu.edu.cn

Поступила в редакцию 22.04.2019 г.

После доработки 02.07.2019 г.

Принята к публикации 29.07.2019 г.

Наноструктурированный композит  $\text{LiFePO}_4$  со сферической морфологией был синтезирован из недорогого сырья на основе железа(III) с использованием полимера и покрыт углеродом. Процесс синтеза включал две стадии: (1) композит  $\text{LiFePO}_4$ /полианилин со структурой core-shell был синтезирован методом *in situ* полимеризации анилина; (2) композит  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  был приготовлен методом карботермического восстановления с использованием в качестве сырья  $\text{LiFePO}_4$ /полианилин и сахарозы. Структуру, морфологию поверхности материалов и свойства углеродного покрытия исследовали методами рентгенодифракционного анализа, рамановской спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Полученный наноструктурированный композит  $\text{LiFePO}_4$ /углерод имел сферическую морфологию, упорядоченную оливиную структуру, был покрыт слоем аморфного углерода толщиной 2 нм. В то же время этот аморфный углерод, образовавшийся при разложении сахарозы, скреплял частицы материала между собой. Анилин играл важную роль в процессе синтеза. Электрохимические свойства материалов испытывали методом снятия кривых заряда-разряда. Полученный наноструктурированный композит  $\text{LiFePO}_4$ /углерод продемонстрировал прекрасные электрохимические свойства, в особенности хорошую способность работать при больших токах заряда-разряда. Он показал первоначальную разрядную емкость 138, 136, 118, 103 и 92 мА ч г<sup>-1</sup> при нормированных токах, соответственно, 0,2, 1, 10, 20 и 30 С, в интервале потенциалов 3,65–2,0 В. Это делает его перспективным катодным материалом для применения в особо мощных литий-ионных аккумуляторах. Эти прекрасные электрохимические свойства можно связать с присутствием двух типов аморфного углерода. Углеродное покрытие  $\text{LiFePO}_4$  эффективно уменьшает вероятность образования агломератов между частицами  $\text{LiFePO}_4$ . Углеродные связи между частицами композита повышают электронную проводимость. Это укорачивает путь диффузии ионов лития и улучшает электрический контакт между частицами  $\text{LiFePO}_4$ .

**Ключевые слова:**  $\text{LiFePO}_4$ , литий-ионный аккумулятор повышенной мощности, углеродное покрытие

DOI: 10.31857/S0424857020050096

### ВВЕДЕНИЕ

Все возрастающая озабоченность сохранением окружающей среды и экономией энергии привела к тому, что перезаряжаемые литий-ионные аккумуляторы все шире используются в многочисленных портативных приборах, благодаря их высокой удельной энергии, высокому напряжению и компактности [1–3]. В последнее время их исследования и коммерциализация пережили огромный рост [3–7]. Однако эти аккумуляторы

все еще нуждаются в усовершенствовании, прежде чем их можно будет использовать в специальных устройствах, требующих большой энергии и мощности, таких как инструменты с механическим приводом, электромобили и гибридные средства передвижения и другие устройства с встроенными источниками электропитания [8–12]. У фосфата лития-железа ( $\text{LiFePO}_4$ ) со структурой оливина много преимуществ по сравнению с обычными катодными материалами, такими как  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  и  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Внедрение и экстрагирование

лития в применении к  $\text{LiFePO}_4$ -электроду – это двухфазная обратимая электродная реакция [13–15]:



На кривых заряда–разряда имеется плато приблизительно при 3.5 В (по отношению к литиевому электроду сравнения), а теоретическая разрядная емкость достигает  $170 \text{ мА ч г}^{-1}$ . Такой электрод отличается прекрасной структурной и химической стабильностью в ходе интеркаляции и термического циклирования. Однако у  $\text{LiFePO}_4$  есть большой недостаток – это его плохая электронная проводимость и низкий коэффициент диффузии иона лития, что оказывает самое неблагоприятное действие на способность аккумулятора работать при больших токах заряда–разряда. Все это затрудняет применение  $\text{LiFePO}_4$  в области больших мощностей, как, например, в электромобилях.

Что касается перечисленных выше недостатков, то применялись различные методы для увеличения электронной проводимости материала, такие как переход к наноразмерным частицам [8, 16–20], поверхностное углеродное покрытие [11, 19–25], проводящие полимеры и допирование в  $\text{Li}^+$ -позиции ионами  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  [12, 26]. Дополнительно, некоторые исследователи сосредоточились на изучении электрохимической кинетики и механизма процесса интеркаляции лития в катодные материалы на основе  $\text{LiFePO}_4$ , что, конечно, углубило и расширило исследования в этой области. Среди упомянутых методов, покрытие нанокристаллов  $\text{LiFePO}_4$  углеродом может повысить проводимость и ограничить размер кристаллитов  $\text{LiFePO}_4$ , что необходимо для решения задачи работы аккумулятора при больших мощностях [10, 11, 25, 27]. В литературе имеется много сообщений о синтезе структур  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  различными методами. Однако эти методы обычно включают высокотемпературную обработку для придания результирующим углеродистым материалам электропроводности. Но в ходе такой высокотемпературной обработки неизбежно увеличивается размер кристаллитов. Также и углерод не покрывает полностью поверхность материалов, как это описано, например, в работах [19, 20, 22, 25, 28, 29].

Добавим, что для получения чистой фазы  $\text{LiFePO}_4$  в ходе синтеза необходимо избежать окисления  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ . Но, поскольку  $\text{Fe}^{2+}$  легко окисляется при такой обработке, обычно не удается получить чистую фазу  $\text{LiFePO}_4$  при использовании сырья, содержащего  $\text{Fe}^{2+}$ . Притом, необходимые для этого соли намного дороже солей  $\text{Fe}^{3+}$ . Согласно литературным данным [30],  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  способны восстанавливать железо до более низкой степени окисления в процессе синтеза. А

это говорит о том, что гораздо дешевле использовать в синтезе  $\text{LiFePO}_4$  непосредственно материалы на основе  $\text{Fe(III)}$ . В 2015 г. был разработан метод на основе процесса окисления полимерного геля, для образования которого используют различные количества анилина в качестве мономера. Окончательный размер частиц  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  зависит от первоначального количества мономера, используемого в процессе синтеза. Приготовленный таким образом катодный материал  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  обладает лучшей способностью работать при больших токах заряда–разряда, благодаря малому размеру частиц, более низкому сопротивлению переносу заряда и более высокому коэффициенту диффузии иона  $\text{Li}^+$  [31].

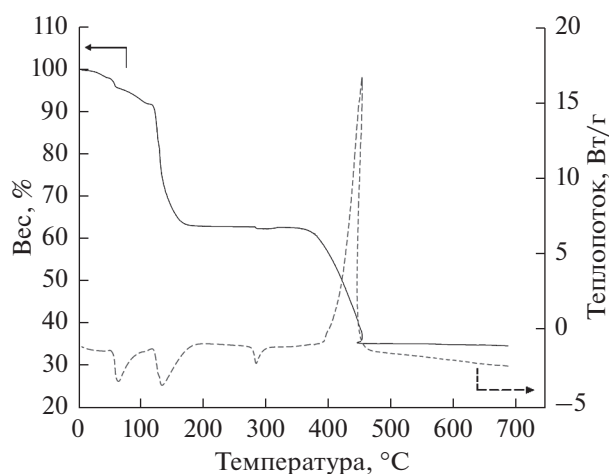
В настоящей работе наноструктурированный катодный композит  $\text{LiFePO}_4$  с углеродным покрытием и сферической морфологией был синтезирован из недорогого сырья на основе железа(III) с использованием полимера. Процесс синтеза, в котором анилин играл важную роль, включал две стадии. Свежеприготовленный композит  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  содержал два типа аморфного углерода, и это существенно улучшило электронную проводимость материала. Композит показал высокую разрядную емкость (около  $118 \text{ мА ч г}^{-1}$ ) при режиме заряда–разряда 10 С и прекрасную циклируемость. Это делает его перспективным катодным материалом для применения в особо мощных электрохимических устройствах, таких как литий-ионные аккумуляторы и суперконденсаторы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез катодных материалов $\text{FePO}_4/\text{ПАНИ}$ и $\text{LiFePO}_4/\text{C}$*

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (Aldrich, 99%) и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (Aldrich, 99%) с мольным отношением 1 : 1 растворяли в деионизованной воде. Затем к раствору добавляли анилин (Aldrich, 99.5%) и небольшое количество эмульгатора tween-60 (обозначим его, как раствор А).  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (Aldrich, 99.9%) в эквимолярном количестве по отношению к  $[\text{PO}_4]^{3-}$  растворяли в деионизованной воде (обозначим его, как раствор Б). Затем раствор Б медленно приливали к раствору А при помешивании. Величину рН регулировали с помощью насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  (Sinopharm Group Co., Ltd., 99%). Реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре. Образовавшийся  $\text{FePO}_4/\text{ПАНИ}$  ( $\text{ПАНИ}$  = полианилин) отфильтровывали и несколько раз промывали деионизованной водой.

Эквимолярную смесь  $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 99.9%) с  $\text{FePO}_4/\text{ПАНИ}$ , содержащую некоторое количество сахарозы (Sigma–Aldrich, 99.5%),



**Рис. 1.** Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа прекурсора, снятые в смешанной атмосфере ( $\text{Ar} : \text{H}_2 = 95 : 5$ ).

диспергировали в этаноле и использовали в качестве прекурсора. После размола в течение приблизительно 1 ч прекурсор нагревали при  $400^\circ\text{C}$  в течение 4 ч в атмосфере  $\text{Ar}$  с примесью 5%  $\text{H}_2$  (Jingxiang, 99.999%) для того, чтобы разложить органические соединения. Затем прекурсор вновь размалывали в течение приблизительно 1 ч и в конце концов прокаливали при  $700^\circ\text{C}$  в течение 10 ч в атмосфере  $\text{Ar}$  с примесью 5%  $\text{H}_2$  для получения композита.

#### *Структурные характеристики*

Прекурсор характеризовали методами дифференциальной сканирующей калориметрии—термогравиметрического анализа на термогравиметрическом анализаторе TA SDT Q600 (США) в смешанной атмосфере ( $\text{Ar} : \text{H}_2 = 95 : 5$ ). Рамановские спектры образцов снимали на рамановском спектрометре Bruker RAM, Германия. Кристаллическую структуру порошка  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  идентифицировали методом рентгенодифракционного анализа на приборе D/MaX-2500 (Япония) в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении при сканировании в интервале углов  $20^\circ$ – $45^\circ$ . Размер частиц и их морфологию изучали методом автоэлектронной сканирующей микроскопии (SEM) на приборе S-4800 (Hitachi, Япония). Природу и толщину углеродного покрытия изучали по изображениям, полученным с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) на микроскопе JEM-2100 JEOL (Япония).

#### *Электрохимические измерения*

Электрохимические свойства полученных материалов исследовали в двухэлектродном испытательном элементе с литиевой фольгой в качестве отрицательного электрода. Положительный электрод готовили, намазывая пасту из наноструктурированного композита  $\text{LiFePO}_4$ , ацетиленовой сажи и поливинилиденфторида (связующее) в отношении 80 : 10 : 10 (вес. %) на коллектор тока из алюминиевой фольги. Фольга с пленкой из этой пасты подвергалась вальцовке, затем из нее вырубали электроды диаметром 10 мм. Положительные электроды сушили при  $120^\circ\text{C}$  в течение 12 ч в вакуумной печи. Для сравнения готовили положительные электроды также из коммерческого порошка  $\text{LiFePO}_4$  с зерном микронного размера (в дальнейшем обозначен, как образец А), приобретенного у компании Hao Run Technology Co., Ltd., с той же поверхностной плотностью, что и электроды из композита  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ . Элементы собирали в перчаточном боксе в атмосфере аргона с электролитом 1 М  $\text{LiPF}_6$  в смеси диэтилкарбонат—диметилкарбонат (1 : 1 по объему) и сепаратором Celgard 2400. Кривые заряда—разряда снимали на многоканальном приборе для тестирования аккумуляторов LAND CT2001A (КНР) в гальваностатическом режиме при различных скоростях между напряжениями 2.0 и 3.85 В.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### *Структурные, морфологические и физические свойства*

Рисунок 1 показывает кривые дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа прекурсора, снятые в смешанной атмосфере ( $\text{Ar} : \text{H}_2 = 95 : 5$ ). Видно, что потеря веса на участке от комнатной температуры до  $120^\circ\text{C}$  составляет приблизительно 12 вес. % и связана с испарением воды. В интервале от 120 до  $150^\circ\text{C}$  потеря веса составляет 29 вес. %, что вызвано пиролизом сахарозы и полианилина, сопровождающимся декалесценцией (поглощением тепла при аллотропических превращениях веществ). В интервале от  $360$  до  $450^\circ\text{C}$   $\text{Fe}^{3+}$  восстанавливается до  $\text{Fe}^{2+}$  и образует  $\text{LiFePO}_4$  с потерей веса 26 вес. %. В то же время на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии наблюдается экзотермический пик при  $400$ – $450^\circ\text{C}$ . Он показывает, что  $\text{LiFePO}_4$  может образоваться и при температуре выше  $450^\circ\text{C}$ . Рентгеновские дифрактограммы показывают, что элемент железо существует главным образом, как  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  и  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ , а небольшое количество — в форме  $\text{LiFePO}_4$ . С ростом температуры образуется кристаллический  $\text{LiFePO}_4$ . Углерод, образовавшийся в результате пиролиза сахарозы и полианилина, в

ходе синтеза производит два действия. Он может восстанавливать  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$ , а также сдерживать рост кристаллитов  $LiFePO_4$ .

На рис. 2 даны рентгеновские дифрактограммы коммерческого образца А и наноструктурированного композита  $LiFePO_4/C$ . Ясно видно, что на дифрактограмме образца А (наноструктурированный композит  $LiFePO_4/C$ ) имеются четыре сильных дифракционных пика при  $2\theta = 20.68^\circ$  (101),  $25.50^\circ$  (111),  $29.69^\circ$  (211) и  $35.54^\circ$  (311). Кроме того, при  $2\theta = 22.63^\circ$ ,  $23.99^\circ$ ,  $32.18^\circ$ ,  $36.46^\circ$ ,  $37.83^\circ$ ,  $39.24^\circ$  и  $42.16^\circ$  появляется слабый пик. Все эти пики согласуются со стандартом  $LiFePO_4$  (JCPDS 81-1173), что доказывает присутствие фазы  $LiFePO_4$  в упорядоченной структуре оливина. Согласно уравнению Шеррера, размер кристаллов наноструктурированного композита  $LiFePO_4/C$  равен приблизительно 50.2 нм, что указывает на высокую степень кристалличности. В то же время на дифрактограмме отсутствуют пики, относящиеся к углероду, скорее всего, из-за того, что в наноструктурированном композите  $LiFePO_4/C$  может присутствовать аморфный углерод или небольшое количество кристаллического.

На рис. 3 показан рамановский спектр наноструктурированного композита  $LiFePO_4/C$ . Рамановская спектроскопия – важный способ исследования свойств углерода. Типичные характеристики углерода в рамановском спектре – это две широких полосы при  $1350$  и  $1582\text{ см}^{-1}$ , называемые соответственно, D-полосой (разупорядоченная/дефектная, disorder/defect) и G-полосой (графитовая, graphitic). Именно эти две полосы наблюдаются в рамановском спектре наноструктурированного композита  $LiFePO_4/C$ . Это указывает на то, что углерод состоит из аморфной фазы и небольшой примеси графитизированного углерода. Электронная проводимость композита коррелирует сложным образом с интенсивностью отношения пиков и полос D и G. Это отношение ( $I_D/I_G$ ) для синтезированного порошка равняется 0.92, указывая на то, что углеродное покрытие может состоять из аморфной фазы. Данный результат согласуется с данными рентгенофазового анализа, показавшего отсутствие в дифрактограммах наноструктурированного композита  $LiFePO_4/C$  дифракционных полос, принадлежащих графитизированному углероду.

Морфологию поверхности частиц прекурсора и образца  $LiFePO_4/C$ , а также форму частиц углеродного покрытия исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, как показано на рис. 4. Рисунок 4а показывает, что порошок прекурсора  $FePO_4/ПАНИ$  имеет сферическую морфологию, а диаметр частиц составляет приблизительно 30 нм. Как показано на

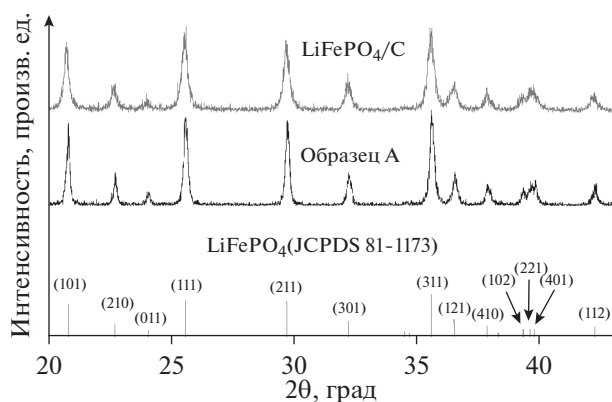


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошка  $LiFePO_4$  и наноструктурированного композита  $LiFePO_4/C$ .

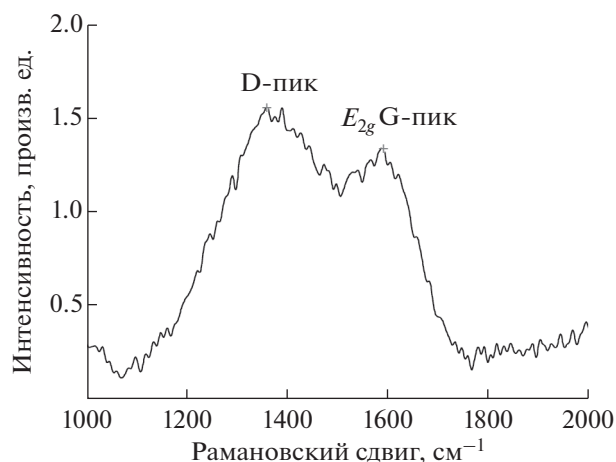
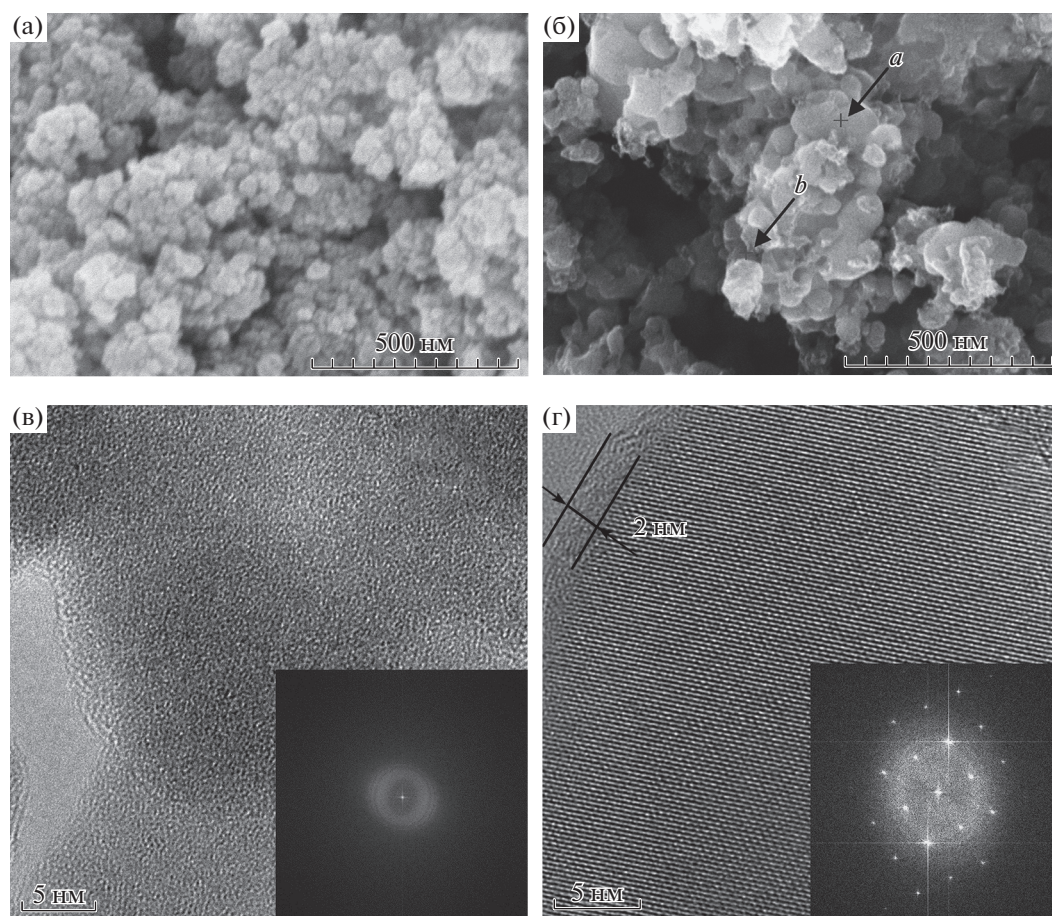


Рис. 3. Рамановский спектр наноструктурированного композита  $LiFePO_4/C$ .

рис. 4б, диаметр частиц наноструктурированного композита  $LiFePO_4/C$  – около 55 нм. В отличие от прекурсора  $FePO_4/ПАНИ$ , диаметр частиц наноструктурированного композита  $LiFePO_4/C$  оказался больше. Изображения, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (рис. 4в), показывают, что  $FePO_4$  аморфный и что между  $FePO_4$  и ПАНИ нет четкой границы. На рис. 4г ясно видны регулярные кристаллические грани частиц  $LiFePO_4$  и слабо закристаллизованный слой покрытия. Видно, что толщина углеродного покрытия составляет около 2 нм. Эти результаты в совокупности с данными рентгенофазового анализа и рамановской спектроскопии могут помочь нам убедиться в том, что эти зерна имеют структуру core-shell с кристаллическим ядром из  $LiFePO_4$  и оболочкой – углеродным покрытием. Зерна  $LiFePO_4$  имеют сферическую форму, они полностью покрыты слоем



**Рис. 4.** SEM-микрофотографии (а) частиц прекурсора и (б) наноструктурированного композита  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ; HRTEM-микрофотографии (в) порошка прекурсора  $\text{FePO}_4/\text{ПАНИ}$  и (г) частиц  $\text{LiFePO}_4$  и углеродного слоя.

углерода. Результирующий композит  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  способен работать при больших токах заряда–разряда благодаря своей улучшенной электронной проводимости, обеспечиваемой углеродным покрытием.

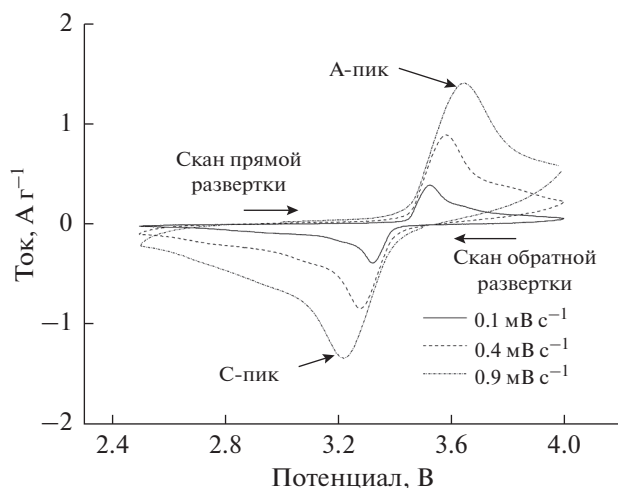
Энергодисперсионный рентгено-спектральный микроанализ показал, что различные участки композита  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  отличаются различным содержанием углерода. Как видно из рис. 4б, содержание углерода в точке “b” намного больше, чем в точке “a”. Их отношение составляет приблизительно 4 : 1, вероятнее всего, из-за того, что углерод в точке “b” происходит от разложения сахарозы, а углерод в точке “a” — от разложения ПАНИ. Эти результаты помогают понять распределение углерода в наноструктурированном  $\text{LiFePO}_4$  и причину того, что этот композит способен работать при больших токах заряда–разряда.

#### *Электрохимическое поведение*

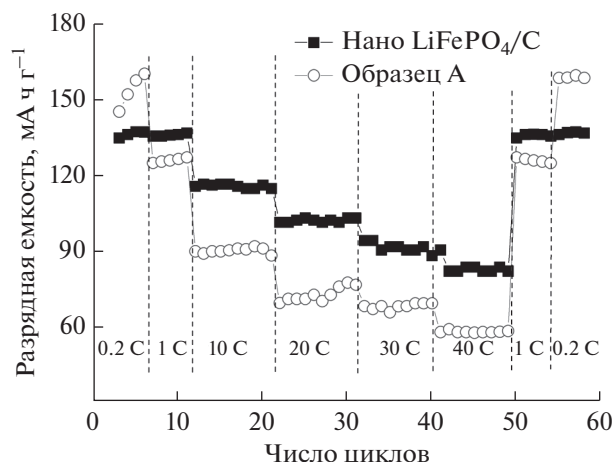
Для того чтобы оценить возможные применения наноструктурированного композита  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  в

качестве катодного материала в литий-ионных аккумуляторах, мы исследовали его электрохимическое поведение в отношении внедрения–экстракции Li. На рис. 5 даны циклические вольтамперограммы композита  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  при различных скоростях развертки потенциала. На вольтамперограммах видна пара окислительно-восстановительных пиков тока: на кривой, снятой при скорости развертки потенциала  $0.1 \text{ мВ с}^{-1}$ , они лежат между 3.3 и 3.5 В (отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ -электрода сравнения). Эти пики соответствуют экстракции и внедрению ионов лития. Эти же пики ясно наблюдаются при скорости развертки потенциала  $0.9 \text{ мВ с}^{-1}$ . Они говорят о том, что композит хорошо работает в режиме большой мощности. Этот результат согласуется с тестом в двухэлектродной ячейке, как видно из рис. 6 и табл. 1.

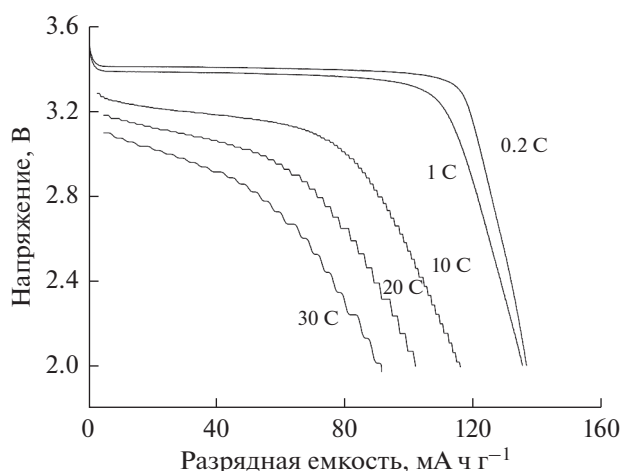
Чтобы исследовать рабочее напряжение и работу при больших токах заряда–разряда,  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ -электроды подвергали разряду различными нормированными токами, как показано на рис. 6. На каждой ступени заряда электрод заряжали током  $0.2 \text{ С}$ , а затем разряжали с все уве-



**Рис. 5.** Циклические вольтамперограммы наноструктурированного композита  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ , снятые при различных скоростях развертки потенциала.



**Рис. 7.** Циклирование наноструктурированного композита  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  при различных режимах заряда–разряда: сравнение с коммерческим образцом А.



**Рис. 6.** 4-е кривые заряда–разряда наноструктурированного композита  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ , снятые при различных режимах.

личивающимися токами. При низких токах разряда (0.2, 1 C) кривые заряда–разряда наноструктурированного композита  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  почти не изменялись, как и разрядная емкость (138.0, 142.5  $\text{mA h g}^{-1}$ ); сохранялось и плоское плато. Это плоское плато наблюдается при каждом C-режиме. Даже при 20 C плато разряда остается выше 3.0 В (отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ -электрода сравнения), а измеряемая емкость превышает 103  $\text{mA h g}^{-1}$ . Более того, разность напряжений плато заряда и плато разряда составила, соответственно, 0.1, 0.15, 0.5 и 0.7 В при режимах заряда–разряда 0.2, 1.0, 10 и 20 C. Этот результат показывает, что электрод из наноструктурированного композита  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  отличается низкой поляризацией, хорошей электро-

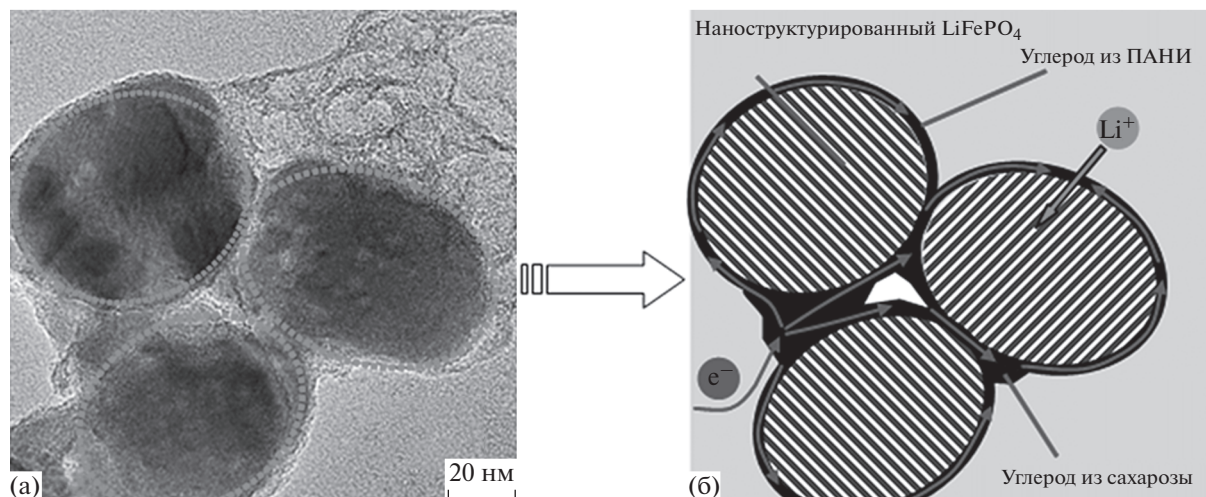
проводностью и способен работать при больших токах заряда–разряда.

Сохранение разрядной емкости ( $Q_{nC}/Q_{0.2C}$ ,  $n = 0.2, 1, 10, 20, 30$ ) для  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  при различных разрядных токах продемонстрировано в табл. 1. Видно, что наноструктурированный композит  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  способен работать при больших токах заряда–разряда. При режимах заряда–разряда 10, 20 и 30 C разрядная емкость сохраняется на 85.5, 74.6 и 66.7%; она равняется, соответственно, 118, 103 и 92  $\text{mA h g}^{-1}$ . На основании этих результатов можно заключить, что наноструктурированный композит  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  обладает способностью работать при больших токах заряда–разряда, что можно объяснить его оптимальной структурой.

На рис. 7 показана разрядная емкость, измеренная при различных токах заряда–разряда (0.2, 1.0, 10, 20, 30 и 40 C) как функция числа циклов для наноструктурированного композита  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  и для коммерческого образца А. В режиме 0.2 C наноструктурированный композит и коммерческий образец А достигли разрядной емкости, соответственно, 138 и 158  $\text{mA h g}^{-1}$ . После

**Таблица 1.** Разрядная емкость и сохранение разрядной емкости при различных значениях  $Q_{nC}/Q_{0.2C}$  для наноструктурированного композита  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  при различных режимах заряда–разряда

Режим разряда	Разрядная емкость, $\text{mA h g}^{-1}$	$Q_{nC}/Q_{0.2C}$ , %
0.2 C	138	100
1 C	136	98.6
10 C	118	85.5
20 C	103	74.6
30 C	92	66.7



**Рис. 8.** (а) HRTEM-микрофотографии частиц  $\text{LiFePO}_4$ , покрытых углеродом, и (б) пути переноса электронов к наночастицам  $\text{LiFePO}_4$  с углеродом двух типов.

50 циклов при различных токах заряда–разряда обратимая емкость этих двух материалов остается равной 138 и 158  $\text{mA ч г}^{-1}$ , что говорит о хорошем сохранении обратимой емкости и хорошей циклируемости даже в условиях больших токов заряда–разряда. Но из рисунка можно видеть, что при более высоких токах заряда–разряда обратимая емкость наноструктурированного композита  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  выше, чем емкость образца А. Видно, что у наноструктурированного композита  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  хорошие эксплуатационные характеристики.

Причину этих хороших эксплуатационных характеристик наноструктурированного композита  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  следует приписать углероду, покрывающему поверхность  $\text{LiFePO}_4$ , а также обеспечивающему промежуточное сцепление его частиц, как показано на рис. 8. Согласно литературным данным, хотя проводящий углерод и добавляется к электродным материалам в ходе их приготовления, он не может образовать эффективной пространственной структуры вследствие дисперсии. Поэтому при интеркаляции  $\text{LiFePO}_4$  электронам не удается достичь всех возможных позиций, в которых находятся интеркалированные ионы  $\text{Li}^+$ , и это приводит к поляризации электрода, в особенности при условиях больших токов заряда–разряда. А в композите, приготовленном методом с использованием полимера,  $\text{LiFePO}_4$  полностью покрыт проводящим углеродом, который происходит от разложения ПАНИ. Ионы лития могут легко интеркалироваться в  $\text{LiFePO}_4$  сквозь углеродную оболочку (толщиной около 2 нм). Более того, между полностью покрытыми углеродом частицами  $\text{LiFePO}_4$  углерод, происходящий от разложения сахарозы, обеспечивает промежуточное

сцепление, образуя в композите проводящую сетчатую структуру. Когда происходит интеркаляция ионов  $\text{Li}^+$ , электроны могут достичь всех возможных позиций в этой проводящей сети. Это снимает явления поляризации и обеспечивает работоспособность при любых токах заряда–разряда.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наноструктурированный композит  $\text{LiFePO}_4$ , покрытый углеродом со сферической морфологией, синтезирован методом с использованием полимера из недорогого сырья на основе железа(III). Этот катодный материал имеет разрядную емкость 138, 136, 118, 103 и 92  $\text{mA ч г}^{-1}$  при режимах заряда–разряда, соответственно, 0,2, 1, 10, 20 и 30 С. Наноструктурированный композит  $\text{LiFePO}_4$  демонстрирует хорошую работоспособность при различных токах заряда–разряда и хорошую циклируемость. Эти прекрасные эксплуатационные характеристики композита следует приписать углероду, покрывающему поверхность  $\text{LiFePO}_4$ , а также обеспечивающему промежуточное сцепление его частиц. Предложенный метод синтеза с использованием недорогого сырья на основе Fe(III) в комбинации с сахарозой в качестве органического источника углерода представляет собой легкий и энергосберегающий путь к синтезу высокопроизводительного наноструктурированного композита  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  для литий-ионных аккумуляторов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа поддержана Национальным фондом естественных наук КНР (проекты № 51576208,

11505290), Национальной программой КНР “Ядерный синтез с магнитным удержанием плазмы” (проект № 2018YFE0310400) и Национальной программой ключевых НИОКР КНР (проект № 2017YFE0300603).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chen, S.e, Zheng, J., Mei, D., Han, K.S., Engelhard, M.H., Zhao, W., Xu, W., Liu, J., and Zhang, J., High-Voltage Lithium-Metal Batteries Enabled by Localized High-Concentration Electrolytes, *Adv. Mater.*, 2018, vol. 30(21), p. 1706102.
- Liu, Y., Xie, K., Pan, Y., Li, Y., Wang, H., Lu, W., and Zheng, C., LiPON as a protective layer on graphite anode to extend the storage life of Li-ion battery at elevated temperature, *Ionics*, 2018, vol. 24, p. 723.
- Lu, W., Xiong, S., Pu, W., Xie, K., and Zheng, C., Carbonate-Grafted Polysilane as a New Additive for Elevated-Temperature Lithium-Ion Batteries, *ChemElectroChem*, 2017, vol. 4, p. 2012.
- Lu, W., Xie, K., Chen, Z., Pan, Y., and Zheng, C., Preparation and characterization of trifluoroethyl aliphatic carboxylates as co-solvents for the carbonate-based electrolyte of lithium-ion batteries, *J. Fluorine Chem.*, 2014, vol. 161, p. 110.
- Lu, W., Xiong, S., Xie, K., Pan, Y., and Zheng, C., Identification of solid electrolyte interphase formed on graphite electrode cycled in trifluoroethyl aliphatic carboxylate-based electrolytes for low-temperature lithium-ion batteries, *Ionics*, 2016, vol. 22(11), p. 2095.
- Lu, W., Xie, K., Pan, Y., Chen, Z., and Zheng, C., Effects of carbon-chain length of trifluoroacetate co-solvents for lithium-ion battery electrolytes using at low temperature, *J. Fluorine Chem.*, 2013, vol. 156, p. 136.
- Lu, W., Xie, K., Chen, Z., Xiong, S., Pan, Y., and Zheng, C., A new co-solvent for wide temperature lithium ion battery electrolytes: 2,2,2-Trifluoroethyl-*n*-caproate, *J. Power sources*, 2015, vol. 274, p. 676.
- Chen, Y., Xiang, K., Zhou, W., Zhu, Y., Bai, N., and Chen, H., LiFePO<sub>4</sub>/C ultra-thin nano-flakes with ultra-high rate capability and ultra-long cycling life for lithium ion batteries, *J. Alloys Compounds*, 2018, vol. 749, p. 1063.
- Tsuda, T., Ando, N., Matsubara, K., Tanabe, T., Itagaki, K., Soma, N., Nakamura, S., Hayashi, N., Gunji, T., Ohsaka, T., and Matsumoto, F., Improvement of high-rate charging/discharging performance of a lithium ion battery composed of laminated LiFePO<sub>4</sub> cathodes/graphite anodes having porous electrode structures fabricated with a pico-second pulsed laser, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 291, p. 267.
- Feng, J. and Wang, Y., High-rate and ultralong cycle-life LiFePO<sub>4</sub> nanocrystals coated by boron-doped carbon as positive electrode for lithium-ion batteries, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, vol. 390, p. 481.
- Guo, H. and Gao, Q., High-performance LiFePO<sub>4</sub>/C nanocomposites prepared from a micro-reactor based on an unusual water–oil system, *RSC Advances*, 2013, vol. 3, p. 7245.
- Kim, S., Mathew, V., Kang, J., Gim, J., Song, J., Jo, J., and Kim, J., High rate capability of LiFePO<sub>4</sub> cathodes doped with a high amount of Ti, *Ceramics Int.*, 2016, vol. 42, p. 7230.
- Takahashi, I., Mori, T., Yoshinari, T., Orikasa, Y., Koyama, Y., Murayama, H., Fukuda, K., Hatano, M., Arai, H., Uchimoto, Y., and Terai, T., Irreversible phase transition between LiFePO<sub>4</sub> and FePO<sub>4</sub> during high-rate charge-discharge reaction by operando X-ray diffraction, *J. Power Sources*, 2016, vol. 309, p. 122.
- Kuei-Feng Hsua, B. S. H. B. Tsay, S., Chou, T., Sheu, H., Lee, J., and Hwang, B., Formation mechanism of LiFePO<sub>4</sub>/C composite powders investigated by X-ray absorption spectroscopy, *J. Power Sources*, 2009, vol. 192, p. 660.
- Yi, X., Zhang, F., Zhang, B., Yu, W., Dai, Q., Hu, S., He, W., Tong, H., Zheng, J., and Liao, J., (010) facets dominated LiFePO<sub>4</sub> nano-flakes confined in 3D porous graphene network as a high-performance Li-ion battery cathode, *Ceram. Internat.*, 2018, vol. 44, p. 18181.
- Shang, H., Chu, W., Cheng, J., Pan, F., Cheng, D., Xia, D., Wang, W., and Wu, Z., Surface Phase Composition of Nanosized LiFePO<sub>4</sub> and Their Enhanced Electrochemical Properties, *J. Materi. Chem. A*, 2013.
- Zhang, L. and Liang, H., Rapid Synthesis of LiFePO<sub>4</sub> Nanoparticles by Microwave-Assisted Hydrothermal Method, *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49(5), p. 492.
- Liu, J., Zhang, X., Wang, R., and Zhang, J., Facile Synthesis of LiFePO<sub>4</sub> Nanoparticles Coated by Few Layers of PAS with Quasi-Graphene Structure, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, vol. 7, p. 12983.
- Chen, M., Kou, K., Tu, M., Hu, J., Du, X., and Yang, B., Conducting reduced graphene oxide wrapped LiFePO<sub>4</sub>/C nanocrystal as cathode material for high-rate lithium secondary batteries, *Solid State Ionics*, 2017, vol. 310, p. 95.
- Xie, G., Zhu, H., Liu, X., and Yang, H., A Core-shell LiFePO<sub>4</sub>/C nanocomposite prepared via a sol-gel method assisted by citric acid, *J. Alloys Compounds*, 2013.
- Hu, Z., Yang, D., Yin, K., Liu, J., Li, F., Gao, W., Qin, Y., and Liu, H., The effect of Lithium source on the electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub>/C cathode materials synthesized by Sol-gel method, *Advanced Mater Res*, 2013, vol. 669, p. 311.
- Cech, O., Thomas, J.E., Sedlarikova, M., Fedorkova, A., Vondrak, J., Moreno, M.S., and Visintin, A., Performance Improvement on LiFePO<sub>4</sub>/C Composite Cathode for Lithium-ion Batteries, *Solid State Sci.*, 2013.
- Li, X., Shao, Z., Liu, K., Zhao, Q., Liu, G., and Xu, B., Influence of Li : Fe molar ratio on the performance of the LiFePO<sub>4</sub>/C prepared by high temperature ball milling method, *J. f Electroanal. Chem.*, 2017, vol. 801, p. 368.
- Shangguan, E., Fu, S., Wu, S., Wan, Q., Wu, C., Li J., Cai, X., Chang, Z., Wang, Z., Li, Q., and Jiang, K., Evolution of spent LiFePO<sub>4</sub> powders into LiFePO<sub>4</sub>/C/FeS composites: A facile and smart approach to make sustain-



- able anodes for alkaline Ni–Fe secondary batteries, *J. Power Sources*, 2018, vol. 403, p. 38.
25. Zhou, N., Uchaker, E., Liu, Y., Liu, S., Liu, Y., and Cao, G., Effect of Carbon Content on Electrochemical Performance of LiFePO<sub>4</sub>/C Thin Film Cathodes, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, vol. 7, p. 12633.
26. Zhao, N., Li, Y., Zhi, X., Wang, L., Zhao, X., Wang, Y., and Liang, G., Effect of Ce<sup>3+</sup> doping on the properties of LiFePO<sub>4</sub> cathode material, *J. Rare Earths*, 2016, vol. 34(2), p. 174.
27. Zhao, C., Wang, L., Chen, J., and Gao, M., Environmentally benign and scalable synthesis of LiFePO<sub>4</sub> nanoplates with high capacity and excellent rate cycling performance for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 255, p. 266.
28. Li, X., Shao, Z., Liu, K., Zhao, Q., Liu, G., and Xu, B., A facile ultrasound assisted high temperature ball mill- ing synthesis of LiFePO<sub>4</sub>/graphene with enhanced electrochemical performance, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 18773.
29. Wang, Q., Peng, D., Chen, Y., Xia, X., Liu, H., He, Y., and Ma, Q., A facile surfactant-assisted self-assembly of LiFePO<sub>4</sub>/graphene composites with improved rate performance for lithium ion batteries, *J. Electroanal. Chem.*, 2018, vol. 818, p. 68.
30. Wang, Y., Wang, Y., Hosono, E., Wang, K., and Zhou, H., The Design of a LiFePO<sub>4</sub>/Carbon Nanocomposite With a Core–Shell Structure and Its Synthesis by an in situ Polymerization Restriction Method, *Angew. Chem.*, 2008, vol. 47, p. 7461.
31. Sehrawat, R. and Sil, A., Polymer gel combustion synthesis of LiFePO<sub>4</sub>/C composite as cathode material for Li-ion battery, *Ionics*, 2015, vol. 21(3), p. 673.