

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.01.05+541.13

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ
КОМПОЗИТОВ $\text{LiFePO}_4\text{--LiMn}_2\text{O}_4$ И $\text{LiFePO}_4\text{--LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ [#]

© 2019 г. А. Е. Медведева^{1, *}, Л. С. Печень¹, Е. В. Махонина¹, А. М. Румянцев^{2, 3},
Ю. М. Коштыл^{2, 3}, В. С. Первов¹, И. Л. Еременко¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский пр-т, 31

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Россия, 194021 Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26

³Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Россия,
195251 Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29

*E-mail: anna.ev.medvedeva@gmail.com

Поступила в редакцию 07.12.2018 г.

После доработки 30.01.2019 г.

Принята к публикации 15.02.2019 г.

С применением ультразвуковой обработки синтезированы композиты на основе электрохимически активных компонентов LiFePO_4 , LiMn_2O_4 и $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ для использования в составе катодов литий-ионных аккумуляторов. Изучено влияние режима ультразвуковой обработки (серия $\text{LiFePO}_4\text{--LiMn}_2\text{O}_4$) и соотношения компонентов (серия $\text{LiFePO}_4\text{--LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$) на электрохимические характеристики полученных композитов. Полученные композиты исследованы методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенографии порошка и испытаны в дисковых макетах относительно лития. Положительные электроды на основе полученных композитов показали улучшенные электрохимические характеристики.

Ключевые слова: катодные материалы, композиты, ультразвуковая обработка, литий-ионный аккумулятор

DOI: 10.1134/S0044457X19070122

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) широко применяются в качестве перезаряжаемых источников питания портативных устройств и для активно разрабатываемого в последнее время гибридного и электротранспорта. В связи с широким использованием ЛИА необходимы новые электродные материалы с высокой удельной мощностью, высокими значениями плотности энергии, стабильностью и безопасностью [1, 2]. Материал положительного электрода (катада) сильно влияет на энергоемкость и мощность ЛИА в целом [3], что определяет актуальность исследований в области разработки новых катодных материалов. С момента использования ЛИА для изготовления положительных электродов были предложены и активно исследуются различные материалы: LiCoO_2 [4–8], LiMn_2O_4 [9–11], LiMnPO_4 [12, 13], $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [14, 15], LiFePO_4 [16, 17], $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ [18–21]. Каждый катодный

материал наряду с положительными качествами имеет недостатки. Так, например, LiCoO_2 (LCO) — первый и наиболее распространенный катод коммерческих ЛИА, используемых для питания портативной электроники, — обладает высокой плотностью энергии, высоким средним напряжением разряда (до 3.7–3.82 В в зависимости от функциональных покрытий, легирующих примесей и максимального напряжения заряда) и хорошими электрохимическими характеристиками при повышенных температурах. Однако обратимая емкость материала снижается при заряде до потенциала выше 4.2 В, что вызвано необратимыми фазовыми переходами при глубине разряда более 0.5 Li. Высокая стоимость и токсичность кобальта также обуславливают необходимость поиска новых катодных материалов [5, 7].

LiFePO_4 (LFP) с момента открытия рассматривался как один из перспективных катодных материалов ЛИА за счет высокой удельной теоретической емкости (170 мАч/г), стабильности при циклировании, низкой стоимости и экологической безопасности [22, 23]. Однако низкие значения электронной и ионной проводимости, относи-

[#] Дополнительная информация для этой статьи доступна по 10.1134/S0044457X19070122 для авторизованных пользователей.

тельно небольшое среднее разрядное напряжение (3.3 В) и малая насыпная плотность ограничивают применение материала и требуют его модификации. Так, проблема низкой электронной проводимости была решена нанесением на частицы LFP проводящего углеродного покрытия и созданием композитов с углеродом [24].

Другим коммерчески доступным катодным материалом является Li–Ni–Co–O (LNCO), в частности $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$, который обладает улучшенными скоростными характеристиками и большими значениями обратной емкости по сравнению с LCO вследствие оптимизации состава [25, 26]. Однако LNCO уступает LFP по числу циклов заряд/разряд и безопасности.

Литий-марганцевая шпинель LiMn_2O_4 (LMO) – нетоксичный и дешевый катодный материал, который способен длительно циклироваться даже при повышенной температуре (обладает высокой термической стабильностью), но имеет невысокую удельную емкость [4–8].

Перспективный однофазный катодный материал в идеале должен сочетать в себе следующие свойства: 1) высокую удельную обратимую емкость; 2) высокое значение рабочего потенциала; 3) высокую плотность энергии; 4) высокую насыпную плотность; 5) стабильность при длительном циклировании; 6) высокие скоростные характеристики; 7) термическую стабильность; 8) низкую стоимость; 9) безопасность и экологичность. Ни один из известных в настоящее время катодных материалов не удовлетворяет всем требованиям в полной мере. Одним из возможных решений этой проблемы является создание композиционных катодных материалов на основе двух или более электрохимически активных фаз, сочетание преимуществ которых обеспечивало бы более эффективную работу аккумулятора [27]. Композиты обладают важным преимуществом перед индивидуальными соединениями, поскольку транспортные, электрохимические и другие физико-химические свойства таких материалов могут быть изменены в широких пределах за счет варьирования состава, морфологии, размеров частиц и микроструктуры. В композиционных материалах при контакте структур на межфазных и межзеренных границах за счет появления новых дефектов и частичной аморфизации возникают области с повышенной ионной проводимостью, что должно положительно влиять на электрохимические свойства катодного материала.

Ранее нами показано, что композиты на основе LiCoO_2 – LiMn_2O_4 [28, 29] и LiFePO_4 – LiMn_2O_4 [30] обладают улучшенными электрохимическими характеристиками по сравнению с исходными компонентами. В данной работе были исследованы две серии композитов на основе двух электрохимически активных компонентов – LiFePO_4 ,

$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ (серия FNC) и LiFePO_4 , LiMn_2O_4 (серия FM). При изучении свойств образцов серии FM выявлено влияние режима ультразвуковой (УЗ) обработки на стадии гомогенизации композита эквимольного состава. В рамках исследований образцов серии FNC показано влияние соотношения компонентов на электрохимические характеристики катодного материала. Для выявления вклада конкретной фазы были синтезированы и охарактеризованы композиты разного состава (молярные соотношения 1 : 1 и 1 : 3). Композиционные материалы серии FNC получены с применением одного режима ультразвуковой обработки дисперсии исходных компонентов на стадии гомогенизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез композиционных материалов

Для получения композитов суспензию образца в инертном растворителе (50–100 мл) помещали в реактор из тефлона или кварца, внутри которого возбуждали ультразвуковое поле с помощью колеблющегося волновода (промышленный УЗ-генератор УЗГ-1-1М и согласованный с ним магнитострикционный преобразователь типа ПМС-1). Амплитуда УЗ-смещений волновода в суспензии пропорциональна выходной мощности ультразвукового генератора и определяет интенсивность УЗ-поля в объеме суспензии и, соответственно, интенсивность УЗ-обработки исследуемого объекта. В наших экспериментах частота собственного резонанса системы преобразователь–волновод–реактор составляла 22.4 кГц. Амплитуда ультразвуковых колебательных смещений могла меняться в диапазоне 2–4 мкм, что соответствовало диапазону интенсивности УЗ-излучения 0.1–0.4 Вт/см². Время экспозиции составляло 30–60 мин. Полученные суспензии отфильтровывали и сушили на воздухе при температуре 110°C в течение 12 ч.

Для синтеза композиционных катодных материалов серии LiFePO_4 – LiMn_2O_4 (FM) в качестве исходных компонентов использовали литированный фосфат железа (P2, Clariant) и литий-марганцевую шпинель (TAK Technology, Китай). Композиты серии FM были синтезированы гомогенизацией исходных компонентов в молярном соотношении 1 : 1 с различной плотностью энергии УЗ-поля в средах этиленгликоля и изооктана. При этом на первой стадии непродолжительному УЗ-воздействию подвергали агломерированный порошок LiMn_2O_4 , затем к нему добавляли неагломерированный LiFePO_4 и продолжали совместную УЗ-обработку с разной интенсивностью УЗ-поля в течение 60 мин. Для сравнения были получены исходные компоненты после УЗ-обработки средней интенсивности и композит без

Таблица 1. Режим УЗ-обработки композитов серии FM

Композит/среда	Мольное соотношение компонентов $\text{LiFePO}_4 : \text{LiMn}_2\text{O}_4$	УЗ-обработка смеси LiMn_2O_4 и LiFePO_4 , амплитуда колебаний/время воздействия, мкм/с
FM0/изооктан	1 : 1	—/—
FM1/изооктан	1 : 1	2/3600
FM2/изооктан	1 : 1	4/3600
FM3/этиленгликоль	1 : 1	4/3600
LFP_US/изооктан	1 : 0	4/3600
LMO_US /изооктан	0 : 1	4/3600

Таблица 2. Режим УЗ-обработки композитов серии FNC

Композит	Мольное соотношение компонентов $\text{LiFePO}_4 : \text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$	УЗ-обработка смеси $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ и LiFePO_4 , амплитуда колебаний/время воздействия, мкм/с
FNC1	1 : 1	2/1800
FNC2	1 : 3	2/1800

применения УЗ-обработки перетиранием в агатовой ступке в изооктане (FM0, табл. 1).

Для получения образцов серии LiFePO_4 – $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ (FNC) в качестве исходных компонентов использовали модифицированный углеродом ортофосфат лития-железа LiFePO_4 (P2, Clariant) и слоистый оксид $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ (TAK Technology, Китай). Смешение активных фаз LiFePO_4 и $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ осуществляли в мольных соотношениях 1 : 1 (FNC1) и 1 : 3 (FNC2) соответственно (табл. 2). Композиты серии FNC были синтезированы при одинаковом режиме УЗ-обработки (2 мкм, 30 мин) в среде изооктана. При этом на первой стадии непродолжительному УЗ-воздействию подвергали агломерированный порошок LNCO, затем к нему добавляли компонент LiFePO_4 и продолжали совместную УЗ-обработку.

Методы исследования

Рентгенограммы порошков синтезированных композитов записывали на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в режиме $\theta/2\theta$ сканирования в интервале углов $2\theta = 4^\circ$ – 80° (серия FNC), 10° – 120° (серия FM). Фазовый и количественный анализ и уточнение параметров решетки отдельных компонентов проводили с использованием пакета программ DIFFRAC.SUITE (Германия). Для определения соотношения кристаллических фаз в образцах использовали метод Ритвельда.

Для более точного определения параметров решетки и определения наличия аморфной фазы в образцах серии FM запись дифрактограмм осуществляли с добавлением кремниевого стандарта (15 мас. %).

Морфологию образцов определяли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с локальным микроанализом методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (рабочая станция NVision 40 фирмы Carl Zeiss).

Распределение частиц по размерам определяли лазерным анализатором Analysette 22 MicroTec Plus. Диспергирование LiMn_2O_4 (LMO) и LiFePO_4 (LFP) проводили в УЗ-ванне блока диспергирования (Analysette 22 Wet Dispersion Unit) в дистиллированной воде. Для анализа гидрофобных образцов (имеющих в составе LFP) в суспензию добавляли до 0.5 мл разбавленного раствора поверхностно-активного вещества Dysazin 901. Суспензию перемешивали в течение нескольких минут до погружения в воду всех плавающих на поверхности суспензии частиц; перед вливанием в УЗ-ванну блока диспергирования дополнительно перемешивали в жидкой среде. Для проведения нескольких параллельных измерений использовали полный объем приготовленной суспензии.

Электрохимические исследования

Катодную массу готовили смешением активных материалов с высокодисперсным электро-

проводящим углеродом и поливинилдендифторидом в N-метилпирролидоне в качестве связующего компонента в массовом соотношении 93.5 : 3.2 : 3.3 (серия FNC) и 84 : 8 : 8 (серия FM). Для изготовления рабочего электрода катодную массу с помощью намазочной машины наносили на алюминиевую фольгу, применяемую в качестве токоприемника. Электрод высушивали, вырезали диски необходимого диаметра и взвешивали для определения массы активного компонента в каждом рабочем электроде. Катодные материалы были испытаны в лабораторных ячейках с литиевым электродом сравнения, сборку которых осуществляли в сухом боксе, заполненном аргоном. В качестве электролита использовали 1 М раствор LiPF_6 в смеси этиленкарбонат–этилметилкарбонат–диметилкарбонат в соотношении 1 : 1 : 1. Содержание воды в электролите, определенное кулонометрическим титрованием по методу Фишера, не превышало 20 м.д. Зарядно-разрядные характеристики записывали в гальваностатическом режиме в интервале напряжений 3.0–4.2 (серия FNC) и 2.8–4.2 В (серия FM). Каждый из образцов испытывали в нескольких параллельных ячейках (от 4 до 6). Скоростные характеристики исследовали при различных плотностях тока заряда–разряда.

Зависимости емкости композитов от номера цикла и плотности тока сравнивали с аддитивными кривыми, для построения которых величины электрохимической емкости рассчитывали как линейную комбинацию величин электрохимических емкостей исходных компонентов с коэффициентами, соответствующими их массовым долям в композите. Для этого проводили испытания исходных компонентов в условиях, аналогичных условиям испытаний соответствующего композита.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены микрофотографии исходных компонентов LiFePO_4 (а), $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ (б), LiMn_2O_4 (д) и композитов на их основе состава FNC1 (в), FNC2 (г) и FM1 (е). Как видно из представленных СЭМ-микрофотографий, частицы компонентов композитов довольно хорошо перемешаны между собой и наблюдается формирование новых агломератов, включающих в состав оба исходных компонента (рис. 1е). Это указывает на то, что режимы УЗ-обработки, выбранные для получения композиционных материалов, ведут, по крайней мере, к частичному распаду агломерированных исходных компонентов (шпинели и LNCO).

Равномерное распределение частиц исходных компонентов в составе композитов серий FNC и FM подтверждается картами распределения элементов, полученными методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX).

Карты распределения элементов для композитов FNC2 и FM1 представлены на рис. 2 и 3 соответственно. Согласно данным элементного анализа, в результате УЗ-обработки углерод, содержащийся в коммерческом LFP, равномерно распределяется по поверхности частиц всего композита.

Дифрактограмма композита FNC1 (рис. S1) включает рефлексы исходных компонентов $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ (пр. гр. $R\bar{3}m$) и трифилита LiFePO_4 (пр. гр. $Pmnb$). По данным анализа методом Ритвельда, параметры решеток в композитах незначительно изменяются по сравнению с соответствующими значениями для исходных компонентов, а результаты количественного анализа согласуются с заложенным соотношением компонентов. На дифрактограммах композитов серии FM (рис. S2a) наблюдаются рефлексы обоих исходных компонентов – фаз LiMn_2O_4 (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и LiFePO_4 (пр. гр. $Pmnb$).

Пики фаз LMO и LFP в композитах несколько уширены по сравнению с пиками исходных компонентов, тем больше, чем выше интенсивность УЗ-воздействия, свидетельствуя об увеличении дефектности образцов. Для более точного определения параметров решетки и наличия аморфной фазы ко всем образцам добавляли кремниевый стандарт, при этом массовая доля кремния в полученном образце составляла 15%. С помощью анализа уширений линий в рамках метода Вильямсона–Холла определяли значение параметра, отвечающего за вклад микронапряжений. Полученные данные, включая оценку размера кристаллитов (d) и содержание аморфной фазы в образцах, приведены в табл. 3.

Согласно результатам выполненного анализа, размер кристаллитов компонентов композита изменяется при различной обработке не сильно, но вместе с тем очевидна тенденция минимального изменения для композита FM2, полученного при средней интенсивности УЗ-поля по сравнению с образцом FM0, полученным без УЗ-обработки. Для этого образца также наблюдается наибольшая степень аморфизации (23%) и заметное снижение доли кристаллических компонентов LiFePO_4 и LiMn_2O_4 . Содержание аморфной фазы в образце FM3 немного ниже (17.7%), чем в композите FM2. Необходимо отметить небольшое, но значимое увеличение параметров кристаллической решетки с увеличением интенсивности УЗ-обработки. Помимо аморфизации УЗ может повышать неравновесную концентрацию вакансий в обрабатываемом материале. Несмотря на то, что была выполнена релаксация образцов, мы не можем полностью исключить формирование неравновесной структуры. Вакансионно-насыщенная структура легко внедряет атомы примесей, что может привести к увеличению средне-

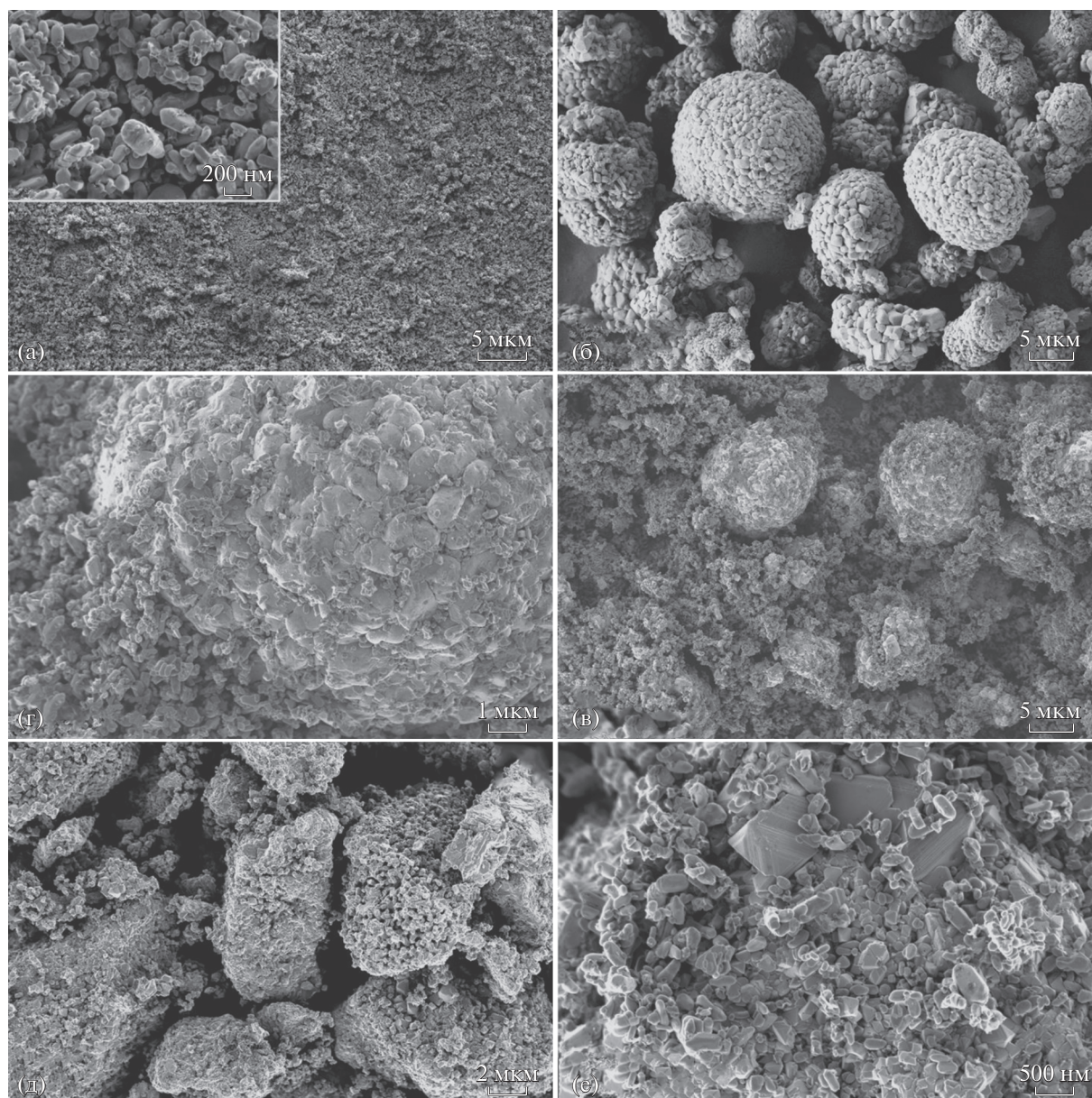


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии исходных LiFePO_4 (а) и $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ (б); композитов FNC1 (в) и FNC2 (г); исходного LiMn_2O_4 (д) и композита FMI (е). Увеличенное изображение исходного LiFePO_4 представлено на вставке (а).

го параметра решетки при уширении пиков рентгенограмм. При этом может сформироваться как худшая, так и лучшая структура для конечного продукта с точки зрения электрохимических свойств (циклируемость, емкость, проводимость). Анализ уширений линий позволил также выявить резкое увеличение параметра, отвечающего за вклад микронапряжений, для фазы LiMn_2O_4 в образце FM3.

Дифференциальная кривая (Приложение, рис. 3а) распределения частиц по размерам для LiMn_2O_4 имеет два максимума (~ 0.7 и ~ 3 мкм), что отражается на форме интегральной кривой

(Приложение, рис. 3б) гранулометрического состава в области < 2 мкм. Средний размер частиц (d_{50}) составляет 2.7 мкм (табл. 4). Распределение частиц LiFePO_4 по размерам одномодальное, максимум находится в области ~ 0.63 мкм.

Распределение частиц по размерам (и параметры d_{10} , d_{50} , d_{90}) для образца FM0 (смеси LiMn_2O_4 и LiFePO_4) по форме и положению максимума близко к распределению, характерному для LiFePO_4 . Из-за того, что в смеси эквимольного состава количества веществ исходных катодных материалов равны, число частиц LiFePO_4 за

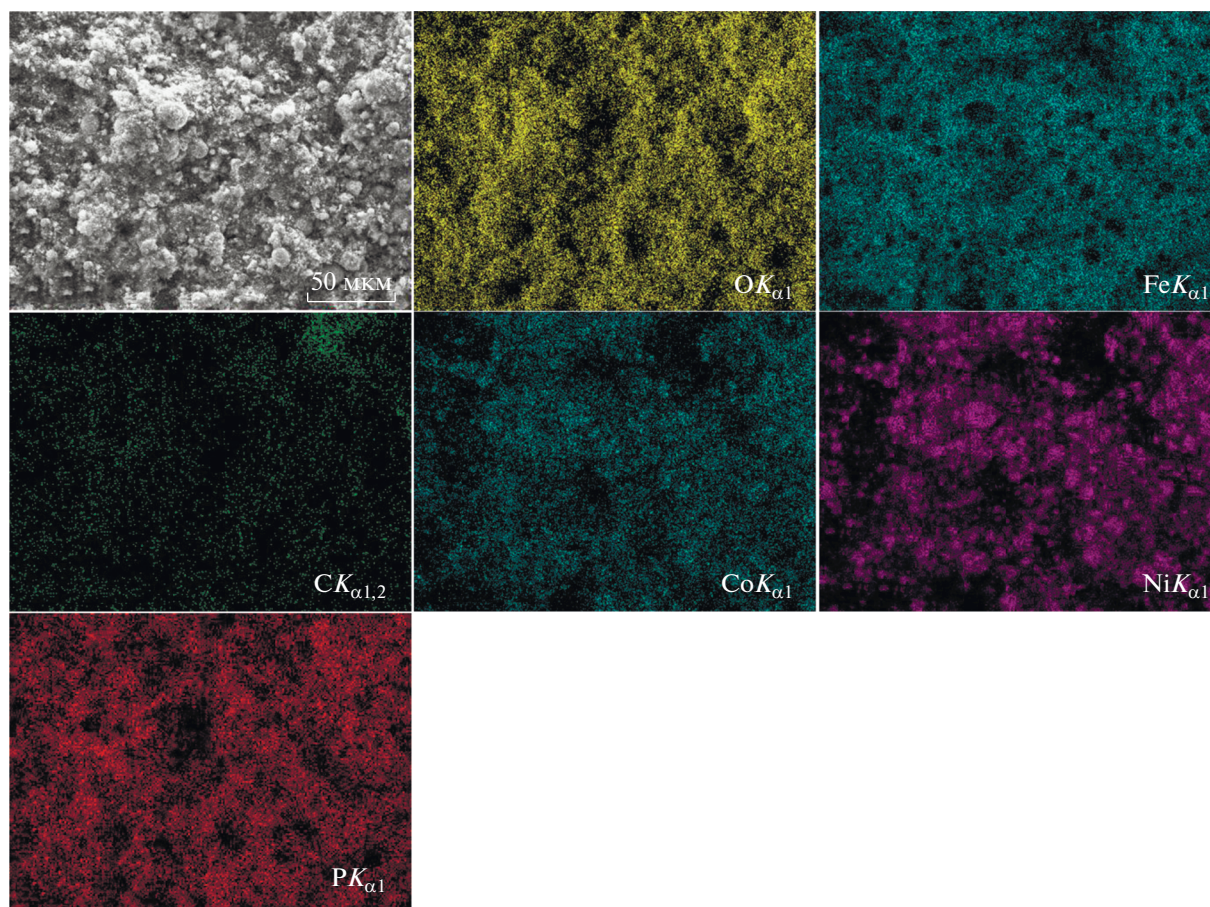


Рис. 2. Карты распределения элементов (O, Fe, C, Co, Ni, P), полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в образце FNC2.

счет их меньшего размера существенно превышает число частиц LiMn_2O_4 , и при анализе суспензии они дают наибольший вклад в суммарное распределение частиц по размерам.

Применение ультразвука при приготовлении композитов серии FM ведет к более узкому модальному распределению и снижению определяемого размера частиц, что может быть связано

Таблица 3. Параметры решетки и размер кристаллитов (d) фаз LiMn_2O_4 и LiFePO_4 в композитах эквимольного состава, полученных при различной интенсивности УЗ-поля

Параметр	Образец			
	FM0	FM1	FM2	FM3
Фаза LiMn_2O_4				
a , Å	8.2359(1)	8.2363(1)	8.2362(1)	8.2424(1)
d , нм	69(1)	84(2)	78(2)	88(3)
Микронапряжение	0.563(6)	0.566(5)	0.579(6)	0.764(8)
Фаза LiFePO_4				
a , Å	10.3190(2)	10.3180(2)	10.3170(2)	10.3269(1)
b , Å	6.0018(1)	6.0016(1)	6.0033(1)	6.0034(1)
c , Å	4.6886(1)	4.6888(1)	4.6898(1)	4.6894(1)
d , нм	89(3)	110(2)	96(2)	108(2)
Доля аморфной фазы, %	0	0	23.0	17.7

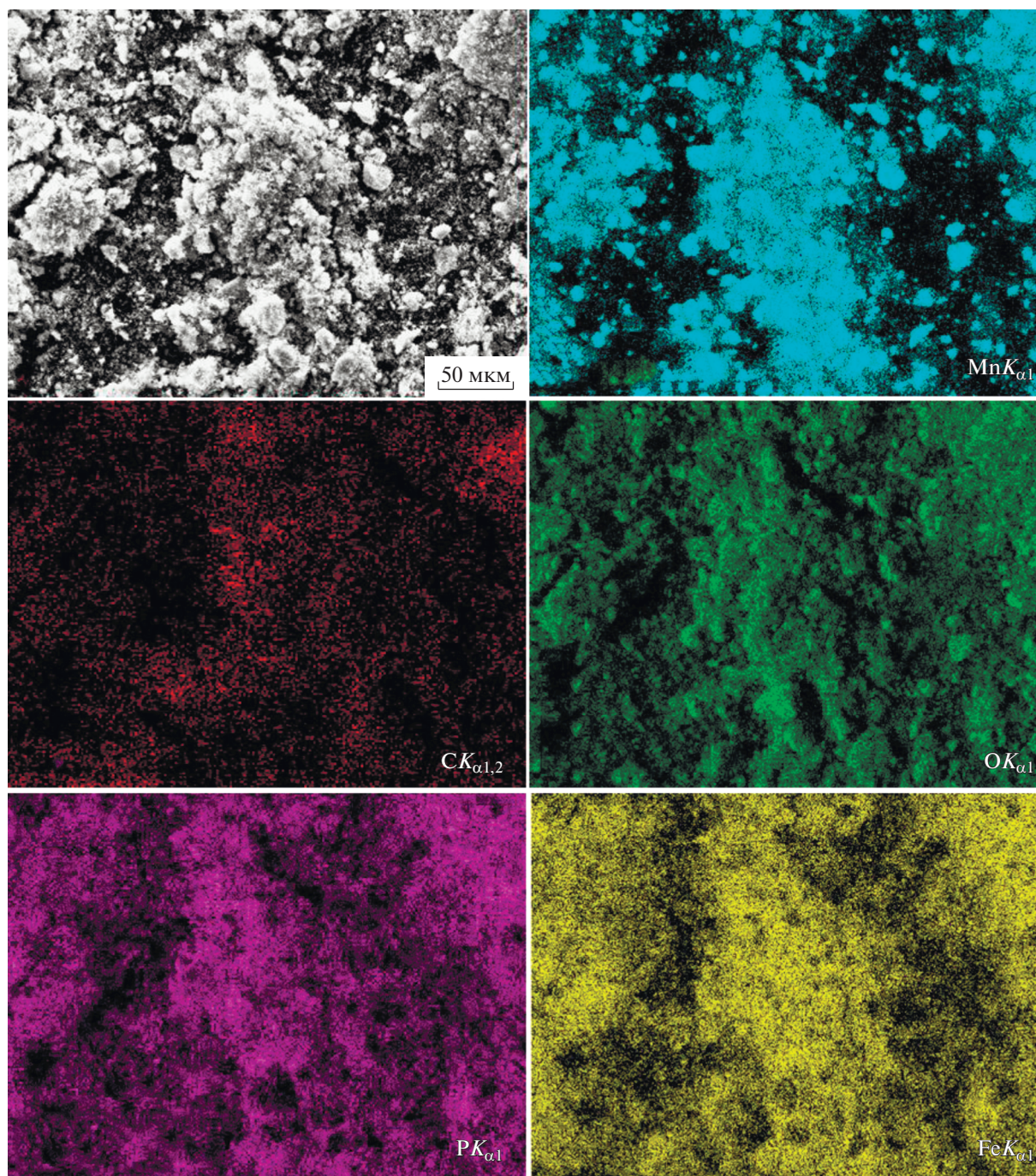


Рис. 3. Карты распределения элементов (Mn, C, O, P, Fe), полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в образце FM1.

как с более равномерным распределением частиц LiFePO_4 , с одной стороны, так и с частичной деагломерацией LiMn_2O_4 – с другой, а в композитах FM2 и FM3 дополнительно сказывается аморфизация, наблюдаемая для этих образцов (табл. 4). С определенной долей вероятности можно сказать, что наиболее узким распределением частиц по размерам характеризуется образец FM2 с наибольшей степенью аморфизации.

Для определения влияния массовой доли LFP на параметры распределения частиц по размерам композитов были исследованы смеси LFP–LNCO различного состава. Ввиду того, что литированный оксид переходных металлов состоит из агломерированных частиц, а ортофосфат лития-железа не агломерирован, распределение частиц в этих образцах не имеет зоны перекрывания. Величины площадей под участками дифференци-

Таблица 4. Численные значения результатов распределения частиц по размерам для LiFePO_4 , LiMn_2O_4 и композитов серии FM, мкм

Образец	d_{10}	d_{50}	d_{90}
LMO	0.58	2.7	5.19
LFP	0.34	0.63	1.13
FM1	0.29	0.57	1.07
FM2	0.29	0.59	1.21
FM3	0.31	0.63	1.37
FM0	0.41	0.79	1.45

альных кривых, соответствующих частицам LFP и LNCO, изменяются линейно (рис. 4).

Результаты электрохимических испытаний образцов полученных композитов состава $\text{LiFePO}_4\text{--LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ (FNC1 и FNC2) представлены на рис. 5. Кривые зависимости разрядной емкости от номера цикла для образцов FNC1 и FNC2 сравниваются с соответствующими теоретически рассчитанными аддитивными кривыми (рис. 5а, 5б).

Разрядные емкости композитов обоих составов превышают аддитивные значения, полученные исходя из данных для компонентов, подвергнутых УЗ-обработке, аналогичной обработке композитов, но меньше соответствующих значений, рассчитанных по данным для исходных необработанных компонентов. Можно отметить, что образец эквимольного состава обладает лучшим ресурсом. Разрядная емкость образца FNC1 с увеличением числа циклов начинает превосходить соответствующие аддитивные величины (рис. 5а).

Вместе с тем скоростные характеристики композитов обоих составов превышают соответствующие

аддитивные значения, рассчитанные исходя из данных для исходных компонентов как после их обработки ультразвуком, так и без нее. На рис. 5в, 5г представлены кривые зависимости разрядной емкости композитов FNC от тока в сравнении с аддитивными кривыми для исходных компонентов после УЗ-обработки. В этих испытаниях лучшие характеристики также показал образец эквимольного состава. Лучшие скоростные характеристики композита FNC1 можно объяснить большим содержанием LiFePO_4 . Однако следует отметить, что, несмотря на увеличение содержания $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ в образце FNC2, его удельная разрядная емкость не превышает соответствующего аддитивного значения. Более вероятным объяснением, с нашей точки зрения, является то, что воздействие ультразвука помимо гомогенизации компонентов композита может способствовать формированию межзеренных структур с повышенной ионной проводимостью.

Зарядно-разрядные характеристики композитов серии FM записывали в гальваностатическом режиме при плотности тока 0.5С (50 мА/г), 1С и 2С в интервале напряжений 2.8–4.2 В. Результаты измерений для композитов сравнивали с таковыми, полученными для исходных компонентов LMO и LFP, LMO и LFP после обработки ультразвуком (LMO_US и LFP_US соответственно) по той же методике, что и композит FM2, и их смеси FM0 того же состава, но без УЗ-обработки.

Исходный образец LFP без УЗ-обработки показал высокую удельную емкость (рис. 6а). Однако увеличение тока разряда приводит к существенному снижению среднего разрядного напряжения (с 3.2 В при 0.5С до 2.7 В при 2С). УЗ-обработка при достаточно невысокой интенсивности УЗ-поля ведет к повышению среднего

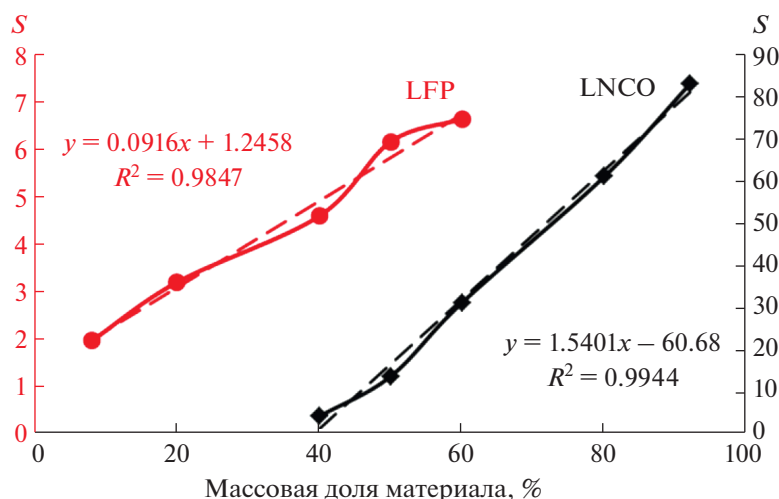


Рис. 4. Зависимости площади (S) под кривой распределения (LFP, LNCO) от массовой доли материала в суспензии.

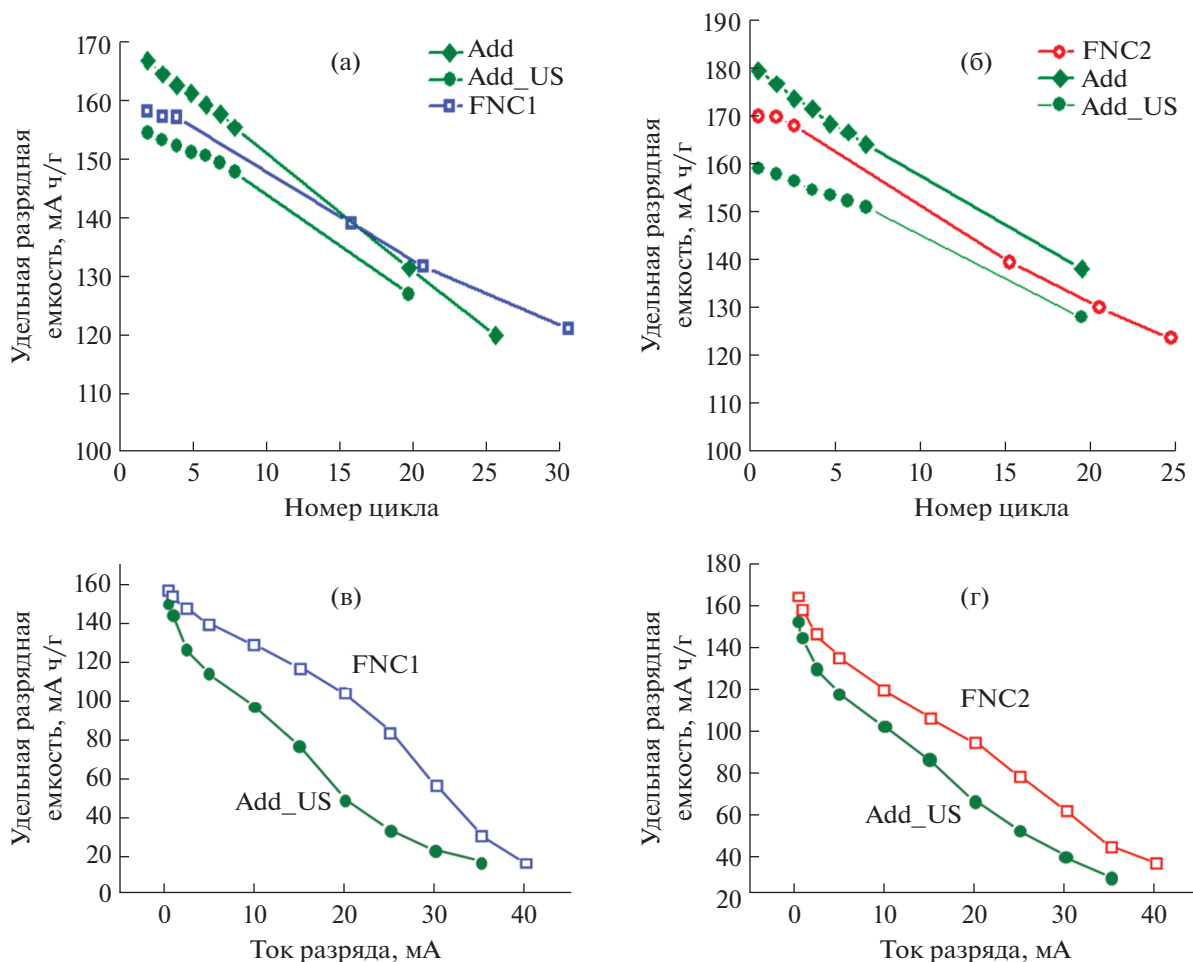


Рис. 5. Зависимости разрядной емкости от номера цикла для композитов FNC1 (а) и FNC2 (б) (скорость циклирования 0.5С в интервале 4.2–3.0 В); разрядной емкости от тока разряда для композитов FNC1 (в) и FNC2 (г); кривые, рассчитанные из аддитивных значений разрядных емкостей компонентов: Add – на основе испытаний исходных компонентов, Add_US – на основе испытаний исходных компонентов после УЗ-обработки. Обозначения образцов приведены на рисунке.

напряжения разряда и при этом практически не влияет на его разрядную емкость при разных скоростях, однако несколько ухудшает стабильность материала при длительном циклировании (рис. 6б). Образец LiMn_2O_4 показал типичную для применяемых на практике образцов LiMn_2O_4 величину разрядной емкости порядка 120 мАч/г (рис. 6в). Воздействие ультразвука на LMO приводит даже к некоторому увеличению удельной разрядной емкости при увеличении скорости циклирования; зависимость удельной емкости от номера цикла при длительном циклировании при этом не изменяется (рис. 6г). Таким образом, можно сделать вывод о положительном влиянии УЗ-обработки на электрохимические свойства исходных компонентов композитов.

На рис. 7а, 7б сравниваются разрядные кривые композитов FM1, FM2 и FM3, полученных УЗ-обработкой с разной энергией УЗ-поля, меж-

ду собой и с реперным образцом FM0, представляющим собой физическую смесь исходных компонентов. Согласно проведенным испытаниям, FM3, подвергнутый УЗ-воздействию с высокой плотностью энергии УЗ-поля, показывает значительно меньшую разрядную емкость, чем образцы, полученные при УЗ-обработке малой и средней интенсивности (FM1, FM2), а также смесь исходных компонентов FM0.

В табл. 5 приведены величины кулоновской эффективности первого цикла $K_{эф}(1)$ как отношения удельной разрядной емкости к зарядной в процентах для всех полученных композитов и образцов сравнения. Эта величина характеризует необратимые потери емкости, связанные с протеканием побочных реакций в системе, с поляризацией электродов, ростом сопротивления и образованием пленки SEI. Наиболее высокие значе-

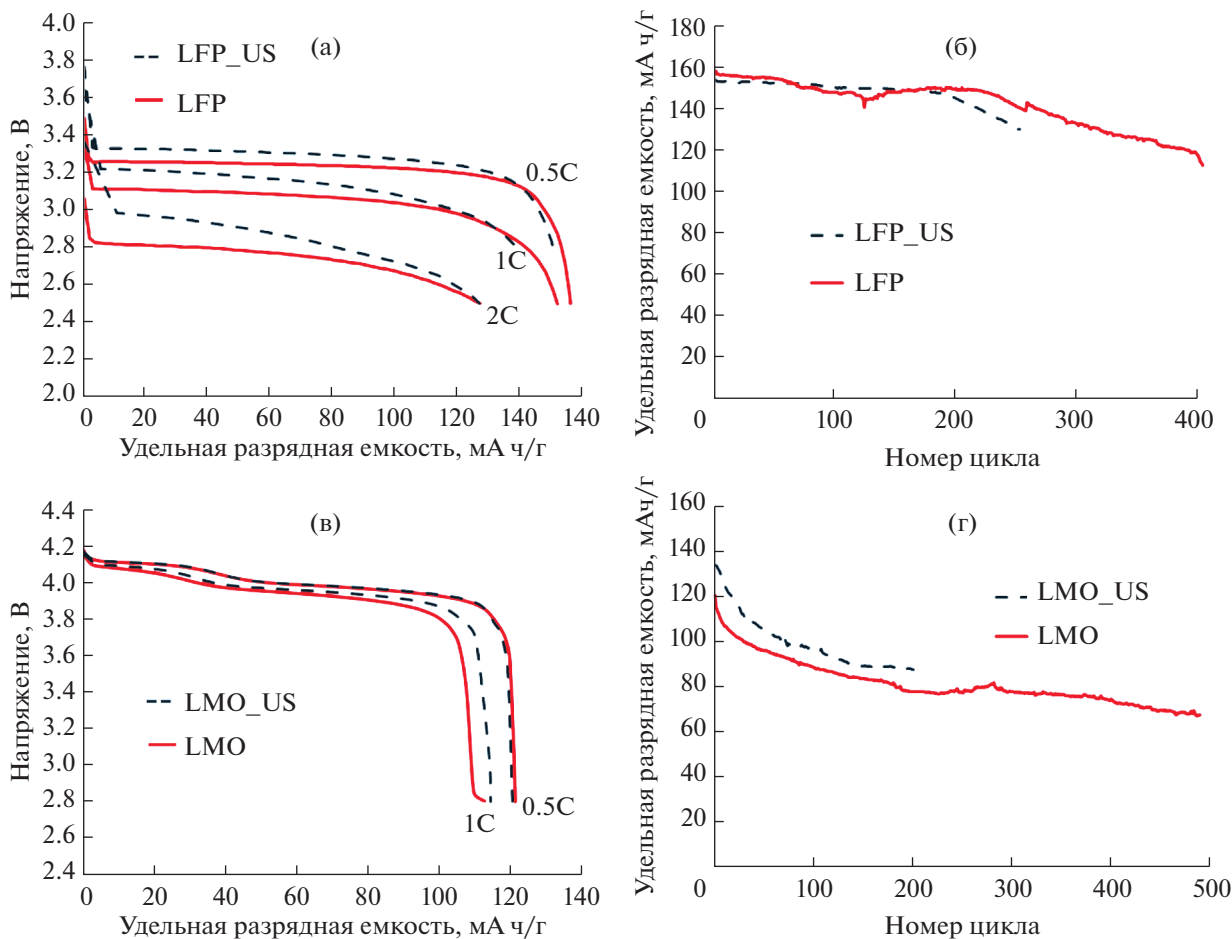


Рис. 6. Разрядные кривые исходных компонентов при плотностях тока 0.5С, 1С и 2С: а – LFP и LFP_US, в – LMO и LMO_US, б, г – их ресурсные испытания в интервале напряжений 4.2–2.8 В при скорости циклирования 0.5С соответственно.

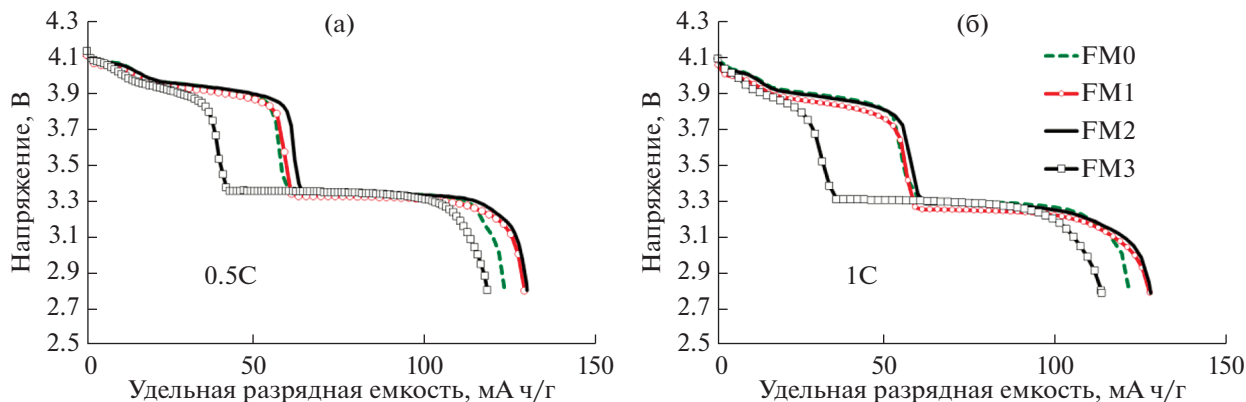


Рис. 7. Разрядные кривые при плотности тока 0.5С (а) и 1С (б) композитов FM0, FM1, FM2 и FM3.

ния кулоновской эффективности получены для композита FM2.

Таким образом, лучшими электрохимическими характеристиками из исследованных композитов обладает композит FM2 (рис. 7). Следует

отметить, что в композите в ходе заряда-разряда наблюдается ступенчатое изменение потенциала, однако ступени напряжения отдельных компонентов в композите сближены между собой по сравнению с плато исходных компонентов

Таблица 5. Кулоновская эффективность первого цикла

Образец	FM0	FM1	FM2	FM3	LMO	LMO_US	LFP	LFP_US
$K_{\text{эф}}(1), \%$	93.1	90.8	97.8	90.4	94.0	95.4	97.4	94.3

(рис. 6а, 6в), наблюдается “выравнивание” потенциала благодаря близкому контакту частиц. Значение средней разрядной емкости для плато литий-марганцевой шпинели несколько снижено, а для плато фосфата лития-железа существенно повышено по сравнению с исходными компонентами, особенно при увеличении токовой нагрузки. Этот интересный результат в совокупности с данными, полученными из рентгеновской дифракции и результатами дисперсионного анализа, позволяет предположить существенную роль аморфизации и увеличения числа интерфейсных границ в композитах. Дальнейшее повышение плотности энергии УЗ-поля ведет к ухудшению электрохимических свойств материала (композит FM3). По-видимому, это связано с ростом микронапряжений в зернах литий-марганцевой шпинели в композите FM3.

Результаты ресурсных испытаний полученных композитов и исходных компонентов, в том числе после УЗ-обработки, приведены на рис. 8а. В состав результатов включены также аддитивные значения, рассчитанные как сумма соответствующих величин для исходных компонентов с УЗ-обработкой и без нее. Сравнение скоростных характеристик исходных компонентов и синтезированных композитов представлено на рис. 8б.

Приведенные данные показывают очевидное преимущество композитов над отдельными компонентами, использованными при их получении. Этот факт был отмечен и в работах [31–34]. Одна-

ко наши данные, в том числе [28–30], показывают, что значительную роль в улучшении электрохимических характеристик играет также УЗ-обработка смесей исходных компонентов. Достигнута очень хорошая циклируемость – уменьшение емкости составляет <0.02% на цикл, что является очень высоким показателем для исследуемых материалов при циклировании в ячейках с литиевым анодом. Улучшены также скоростные характеристики композитов.

Результаты исследования свидетельствуют в пользу того, что использование УЗ-обработки с интенсивностью УЗ-излучения порядка 0.1–0.3 Вт/см² не только гомогенизирует исходную смесь, но и приводит к значительным изменениям в электрохимических характеристиках полученных композитов. Наблюдаемая высокая стабильность при циклировании помимо очевидного выигрыша в энергии системы за счет энтропии смешения, возможно, объясняется морфологическими изменениями. Увеличение числа дефектов, количества межфазных границ и аморфизации, а также наличие процесса частичной деагломерации–агломерации могут способствовать повышению диффузионной подвижности ионов лития. Перечисленные факторы ведут к улучшению циклируемости катодов на основе таких композитов, замедляется также падение номинального напряжения с увеличением токовой нагрузки, наблюдаемое для исходных компонентов.

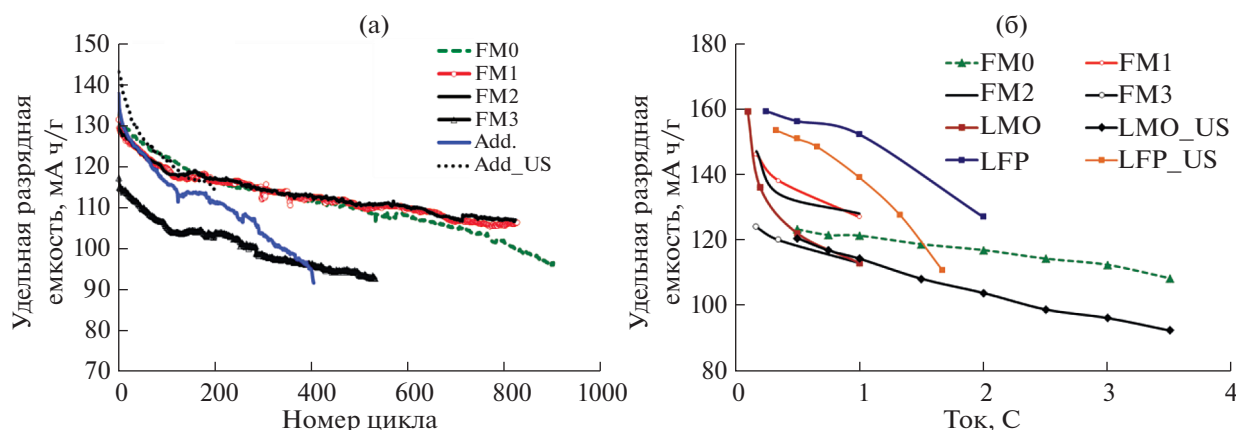


Рис. 8. Ресурсные испытания (4.2–2.8 В, скорость циклирования 0.5С) в сравнении с аддитивными кривыми (а) (Add – на основе испытаний исходных компонентов, Add_US – на основе испытаний исходных компонентов после УЗ-обработки) и зависимости удельной разрядной емкости от тока разряда в единицах С (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований композитов, полученных в системах $\text{LiFePO}_4\text{—LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ и $\text{LiFePO}_4\text{—LiMn}_2\text{O}_4$, показали улучшение скоростных характеристик катодов на их основе по сравнению с исходными компонентами этих систем. По-видимому, воздействие ультразвука помимо гомогенизации компонентов композита способствует формированию межзеренных структур с повышенной ионной проводимостью. УЗ-обработка для получения композитов применена впервые; исследовано ее влияние на электрохимические характеристики положительных электродов, изготовленных с применением композитов. Определен режим УЗ-обработки, который позволил получить композит с уникально низким процентом падения разрядной емкости и улучшенными скоростными характеристиками.

Полученные нами композиты $\text{LiFePO}_4\text{—LiMn}_2\text{O}_4$ показали также значительно лучшую циклируемость в длительных ресурсных испытаниях по сравнению с исходными структурами шпинели и оливина. Предлагаемый способ получения композиционных катодных материалов не требует существенных вложений и прост в использовании. За счет частичного замещения LFP на более дешевую LMO в композиционном материале можно существенно снизить стоимость аккумулятора, повысить его мощность и волюмометрическую плотность по сравнению с чистым фосфатом лития-железа. Частичная замена LiFePO_4 на материал со слоистой структурой (использование композита на основе системы $\text{LiFePO}_4\text{—LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$) позволит также увеличить гравиметрическую и волюмометрическую плотность электрода и повысить удельную емкость аккумулятора с сохранением его скоростных характеристик при относительно невысоком удорожании.

Таким образом, проведенные исследования показали, что метод формирования композитов из электрохимически активных соединений с использованием УЗ-обработки эффективен для получения катодных материалов с улучшенными электрохимическими характеристиками.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований, и при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (МК-150.2017.3)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Whittingham M.S.* // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 4271. <https://doi.org/10.1021/cr020731c>
2. *Su L., Jing Y., Zhou Z.* // Nanoscale. 2011. V. 3. P. 3967. <https://doi.org/10.1039/C1NR10550G>
3. *Wang S., Zhang Z., Deb A. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. P. 19525. <https://doi.org/10.1021/ie502917b>
4. *Kostoff R.N., Tshiteya R., Pfeil K.M. et al.* // J. Power Sources. 2002. V. 110. P. 163. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00233-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00233-1)
5. *Amatucci G.G., Tarascon J.M., Klein L.C.* // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 1114. <https://doi.org/10.1149/1.1836594>
6. *Reimers J.N., Dahn J.R.* // J. Electrochem. Soc. 1992. V. 139. P. 2091. <https://doi.org/10.1149/1.2221184>
7. *Ohzuku T., Ueda A.* // J. Electrochem. Soc. 1994. V. 141. P. 2972. <https://doi.org/10.1149/1.2059267>
8. *Xia L., Xia Y., Liu Z.* // Electrochim. Acta. 2015. V. 151. P. 429. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.062>
9. *Guyomard D., Tarascon J.M.* // Solid State Ionics. 1994. V. 69. P. 222. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90412-X](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90412-X)
10. *Gao X., Sha Y., Lin Q. et al.* // J. Power Sources. 2015. V. 275. P. 38. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.099>
11. *Zhang H., Xu Y., Liu D.* // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 11091. <https://doi.org/10.1039/C4RA13041C>
12. *Kellerman D.G., Chukalkin Yu.G., Medvedeva N.I. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 149. P. 209. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.10.008>
13. *Gu Y., Wang H., Zhu Y. et al.* // Solid State Ionics. 2015. V. 274. P. 106. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.03.010>
14. *Zhang P., Wang H., Si Q. et al.* // Solid State Ionics. 2015. V. 272. P. 101. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.01.004>
15. *Svitan'ko A., Scopets V., Novikova S. et al.* // Solid State Ionics. 2015. V. 271. P. 42. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.10.022>
16. *Delaporte N., Perea A., Amin R. et al.* // J. Power Sources. 2015. V. 280. P. 246. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.014>
17. *Majdabadi M.M., Farhad S., Farkhondeh M. et al.* // J. Power Sources. 2015. V. 275. P. 633. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.066>
18. *Koyama Y., Makimura Y., Tanaka I. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2004. V. 151. P. A1499. <https://doi.org/10.1149/1.1783908>
19. *Shaju K.M., Subba Rao G.V., Chowdari B.V.R.* // Electrochim. Acta. 2002. V. 48. P. 145. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00593-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00593-5)
20. *Nukuda T., Inamasu T., Fujii A. et al.* // J. Power Sources. 2005. V. 146. P. 611. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.074>

21. *Hwang B.J., Tsai Y.W., Carlier D. et al.* // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 3676.
<https://doi.org/10.1021/cm030299v>
22. *Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Goodenough J.B.* // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. P. 1188.
<https://doi.org/10.1149/1.1837571>
23. *Guo Y., Huang Y., Jia D. et al.* // J. Power Sources. 2014. V. 246. P. 912.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.047>
24. *Eftekhari A.* // J. Power Sources. 2017. V. 343. P. 395.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.080>
25. *Kim K.M., Kim J.-C., Park N.-G. et al.* // J. Power Sources. 2003. V. 123. № 1. P. 69.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00512-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00512-3)
26. *Abraham D.P., Twisten R.D., Balasubramanian M. et al.* // Electrochem. Commun. 2002. V. 4. № 8. P. 620.
[https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(02\)00388-0](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(02)00388-0)
27. *Pechen' L.S., Makhonina E.V., Rumyantsev A.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 12. P. 1534. [Печень Л.С., Махонина Е.В., Румянцев А.М. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 12. С. 1522.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023618120173>
28. *Shatilo Y.V., Pervov V.S., Makhonina E.V. et al.* // Inorg. Mater. 2006. V. 42. № 7. P. 782. [Шатило Я.В., Махонина Е.В., Первов В.С. и др. // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 7. С. 863.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168506070168>
29. *Makhonina E.V., Shatilo Y.V., Dubasova V.S. et al.* // Inorg. Mater. 2009. V. 45. № 8. P. 935. [Махонина Е.В., Шатило Я.В., Дубасова В.С. // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 8. С. 1006.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168509080214>
30. *Makhonina E.V., Medvedeva A.E., Dubasova V.S. et al.* // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 12. P. 1264. [Махонина Е.В., Медведева А.Е., Дубасова В.С. // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 12. С. 1361.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168515110059>
31. *Heubner C., Lammel C., Schneider M.* // J. Power Sources. 2017. V. 344. P. 170.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.106>
32. *Park S.H., Kang S.H., Johnson C.S. et al.* // Electrochem. Commun. 2007. V. 9. P. 262.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.09.014>
33. *Arrebola J.C., Caballero A., Hernan L.* // Electrochem. Solid State Lett. 2005. V. 8. P. A641.
<https://doi.org/10.1149/1.2116147>
34. *Ma Z.F., Yang X.Q., Liao X.Z.* // Electrochem. Commun. 2001. V. 3. P. 425.
[https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(01\)00195-3](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(01)00195-3)