

УДК 541.136

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ НА  $\text{LiFePO}_4$  ЭЛЕКТРОДЕ В ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХА. М. Румянцев<sup>1</sup>, В. Н. Нараев<sup>2</sup>, Д. В. Агафонов<sup>2</sup>, М. М. Логинова<sup>1</sup><sup>1</sup>ОАО «Аккумуляторная компания “Ригель”», Санкт-Петербург<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)

E-mail: rumyantsev.amr@gmail.com

Поступила в редакцию 19.04.10 г.

Исследовались особенности поведения литированного фосфата железа (PH/P1, Phostech Lithium Inc, Канада) при работе в качестве положительного электрода литий-ионного аккумулятора с электролитом на основе  $\text{LiPF}_6$ . Показано, что потенциал литированного фосфата железа практически не зависит от содержания лития в активном материале. Показано, что ресурс положительного электрода сильно зависит от тока заряда/разряда. При небольших токах заряда/разряда (0.25 С и 0.5 С) происходит быстрая деградация положительного электрода. В то же время при токах разряда 1 С и 2.5 С деградация существенно ниже.

*Ключевые слова:* литий-ионный аккумулятор, литированный фосфат железа, ресурс, напряжение разомкнутой цепи.

Features of lithiated iron phosphate behavior (PH/P1, Phostech Lithium Inc, Canada) used as positive electrode of lithium-ion battery with  $\text{LiPF}_6$ -based electrolyte were investigated. It was shown that lithiated iron phosphate potential does not depend of lithium contents in active material. It was shown that cycle life of the positive electrode strongly depends on charge/discharge current. Fast degradation of the positive electrode takes place at low current rates (0.25 and 0.5C). At the same time degradation is considerably lower at 1 and 2.5C rates.

*Key words:* Li-ion battery, lithiated iron phosphate, cycling performance, open-circuit potential.

## ВВЕДЕНИЕ

Прогресс в литий-ионных аккумуляторах невозможен без детальных знаний о поведении отдельных электродов и, в частности, без знания механизма интеркаляционных процессов при внедрении (и экстракции) лития в электроды литий-ионного аккумулятора.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Экспериментально определённые кинетические зависимости для одновременно протекающих процессов переноса лития и электронов в системах с катодами из оксидов переходных металлов до настоящего времени не имеют однозначного объяснения [1]. Авторами [2] отмечено, что зависимость напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) системы, состоящей из литиевого электрода и  $\text{LiFePO}_4$ -электрода, от степени заряженности последнего не подчиняется уравнению Нернста, но причины данного факта не выявлены. В работах [3, 4] приведено экспериментально определённое среднее значение НРЦ 3.4–3.45 В по отношению к  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

Обратимый электрохимический процесс на  $\text{LiFePO}_4$ -электроде при его заряде/разряде описывается уравнением



Механизм этой реакции до сих пор окончательно не установлен.

Целью данной работы является подтверждение отсутствия влияния степени заряженности  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ -электрода на его стационарный потенциал и оценка ресурса рассматриваемого активного материала при циклировании различными токами.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе исследования проводились на литированном фосфате железа марки PH/P1 производства Phostech Lithium Inc., Канада. Согласно данным производителя, материал имеет средний размер частиц 3.5 мкм и предназначен для использования в аккумуляторах, эксплуатируемых при длинных и средних режимах разряда.

Активная масса, представляющая собой суспензию  $\text{LiFePO}_4$ , сажи и поливинилиденфторида в соотношении 84 : 8 : 8 в N-метилпирролидоне, наносилась на алюминиевую фольгу с помощью приспособления «Doctor Blade», обеспечивающего равномерную намазку с заданной толщиной. Макеты аккумуляторов собирали в перчаточном боксе, заполненном сухим аргоном, в корпусах первичных литиевых элементов CR2032 (внешним диаметром 20 мм и толщиной 3.2 мм). Диаметр исследуемого электрода составлял 15 мм, толщина намазки — 70 мкм. Отрицательный электрод представлял собой кусок литиевой фольги диаметром 16.5 мм, сепаратором служил Celgard 2325. В качестве электролита использовали 1М раствор гексафторфосфата лития в смеси этиленкарбоната, диметилкарбо-

ната и этилметилкарбоната, взятых в соотношении 1 : 1 : 1. После сборки на автоматическом зарядно-разрядном стенде СТ-3008W (Neware, КНР) проводили семь подготовительных циклов током 300 мкА ( $C/7$ ) в диапазоне напряжений 4–2.5 В.

Определение зависимости НРЦ макетов аккумуляторов (то есть потенциала положительного электрода относительно лития) от степени заряженности проводили в два этапа.

1. Макет аккумулятора заряжали током 300 мкА ( $C/7$ ) до напряжения 4 В и выдерживали в течение двух часов для установления постоянного значения НРЦ. Затем его разряжали током 200 мкА ( $0.1C$ ) в течение 30 мин и после двухчасовой выдержки вновь разряжали тем же током в течение 30 мин и т. д.

2. Макет аккумулятора разряжали током 300 мкА до напряжения 2.5 В и выдерживали в течение двух часов для установления постоянного значения НРЦ. Затем его заряжали током 200 мкА в течение 30 минут и после двухчасовой выдержки вновь заряжали тем же током в течение 30 мин и т. д.

Величину времени выдержки выбирали из соображения достижения стационарного потенциала (рис. 1). За значение НРЦ во всех случаях принималась средняя из установившихся величин при заряде и разряде.

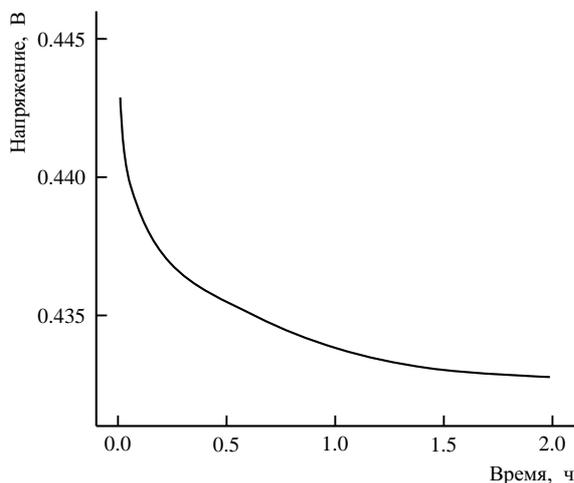


Рис. 1. Зависимость напряжения  $\text{LiFePO}_4$ -электрода относительно лития от времени с момента отключения зарядного тока

Проверку влияния тока заряда/разряда на ресурс положительного электрода на основе литированного фосфата железа проводили на дисковых макетах аккумуляторов, изготовленных по методике, описанной выше. Три группы аккумуляторов циклировали токами 0.25, 0.5, 1  $C$  в диапазоне

напряжений 2.5–3.8 В. Четвёртую группу аккумуляторов разряжали током  $2.5C$ , а заряжали током  $1C$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из полученных результатов видно, что НРЦ макетов аккумуляторов остаётся практически постоянным (рис. 2) во всём диапазоне степеней заряженности. В диапазоне от 5 до 90% получено значение  $(3.43 \pm 0.05)$  В.

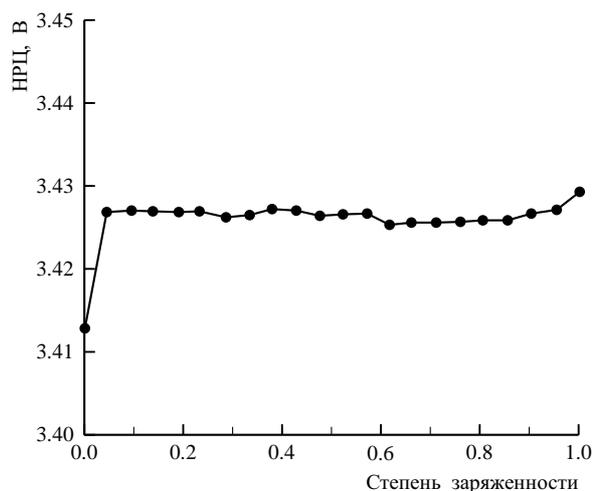


Рис. 2. Зависимость НРЦ макета аккумулятора с положительным электродом из  $\text{LiFePO}_4$  и отрицательным из  $\text{Li}$  от степени заряженности

Таким образом, изменение концентрации лития в компонентах активного материала не отражается на величине НРЦ аккумулятора  $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ .

Анализ работ [5–8] показывает, что литированный фосфат железа имеет ряд особенностей. Было установлено, что движение иона  $\text{Li}^+$  ограничено в некоторых направлениях из-за несходства решёток  $\text{FePO}_4$  и  $\text{LiFePO}_4$ , что обуславливает разделение фаз. Несмотря на такие ограничения, замедленной стадией является не диффузия ионов лития, а перенос электрона от иона металла в низкой степени окисления ( $\text{Fe}^{2+}$ ) к иону металла в высокой степени окисления ( $\text{Fe}^{3+}$ ) [5].

Соединение  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  представляет собой сочетание двух фаз, по своему составу близких к  $\text{FePO}_4$  и  $\text{LiFePO}_4$  [6] в различных соотношениях, одна из которых и определяет потенциал электрода. Такое поведение материала сходно с электрохимическим поведением ряда сплавов, где потенциал электрода из данного сплава остаётся постоянным в очень широком диапазоне концентраций компонентов [7].

Частица рассматриваемого активного материала разделена на области, обеднённые и обогащённые литием, а химический состав отражается

формулой  $x\text{Li}_y\text{FePO}_4 + (1-x)\text{Li}_z\text{FePO}_4$ , где значение «x» пропорционально степени заряженности,  $y = 0.03$ ;  $z = 0.964$  [6], а не  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$ .

Результаты циклирования макетов аккумуляторов с положительным электродом на основе литированного фосфата железа (рис. 3) показали, что наибольшим ресурсом обладают электроды, циклировавшиеся током  $1C$ . Снижение ёмкости образцов при циклировании токами  $0.25C$  и  $0.5C$  происходит уже после сорока циклов.

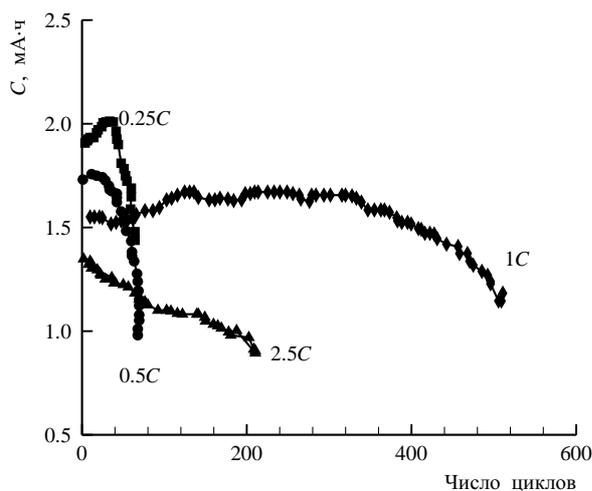


Рис. 3. Зависимость ресурса макетов аккумуляторов с положительным электродом из  $\text{LiFePO}_4$  от скорости заряда/разряда

Таким образом, полученная зависимость ресурса от тока разряда существенно отличается от традиционной зависимости, где с увеличением тока разряда ресурс снижается. По-видимому, снижение ресурса при циклировании небольшими токами вызвано происходящими структурными изменениями кристаллической решётки. Исследование динамики структурной трансформации во время заряда/разряда  $\text{LiFePO}_4$  показало, что изменение структуры происходит со значительной задержкой, приводящей к нарушению равновесия между составом

и строением кристаллов [8]. Задержка в изменении структуры сильно зависит от тока заряда/разряда, и авторы [8] делают вывод о положительном влиянии нескольких непрерывных циклов заряда/разряда электродов на основе  $\text{LiFePO}_4$  средними или большими токами на структуру активного материала, а значит, и на его ресурс, что подтверждается полученными результатами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подтверждено, что потенциал положительного электрода литий-ионного аккумулятора из литированного фосфата железа не зависит от степени его заряженности в интервале 5–90%. Данный факт объяснён наличием двух фаз в материале электрода, одна из которых определяет значение его потенциала.

Определено, что ресурс положительного электрода из  $\text{LiFePO}_4$  марки PH/P1 имеет необычную зависимость от величины тока заряда/разряда и наибольшее снижение ресурса наблюдается при циклировании небольшими токами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кедринский И. А., Яковлев В. Г. Li-ионные аккумуляторы. Красноярск: ИПК «Платина», 2002.
2. Chen J., Vacchio M. J., Wang S., Chernova N., Zavalij P. Y., Whittingham M. S. // *Solid State Ionics*. 2008. Vol. 178. P. 1676–1693.
3. Prosini P. P., Carewska M., Scaccia S., Wisniewski P., Pasquali M. // *Electrochem. Acta*. 2003. Vol. 48. P. 4205–4211.
4. Padhi A. K., Nanjundaswamy Y., Goodenough J. S. // *J. of Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144. P. 1188–1194.
5. Singh G. K., Ceder G., Bazant M. Z. // *Electrochim. Acta*. 2008. Vol. 53. P. 7599–7613.
6. Yamada A., Koizumi H., Sonoyama N., Kanno R. // *Electrochem. and Solid State Letters*. 2005. Vol. 8. P. 409–413.
7. Ramana C. V., Mauger A., Gendron F., Julien C. M., Zaghib K. // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 187. P. 555–564.
8. Chang H., Chang C., Wu H., Yang M., Sheu H., Wu N. // *Electrochem. Commun.* 2008. Vol. 10. P. 335–339.