УДК 544.022+544.6

В.А. Галагуз, С.М. Мальований, Е.В. Панов

РАМАНІВСЬКА СПЕКТРОСКОПІЯ НАНОКОМПОЗИТУ $LiFePO_4$/C ТА ЙОГО ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України, м. Київ

У роботі отримані раманівські спектри для двох зразків композиту на основі синтезованих порошків літійферумфосфату, перший містить залишки реакційного середовища, другий – повністю відмитий порошок. В спектрах спостерігались яскраво виражені смуги D та G характерні для невпорядкованого вуглецю. Розкладання спектрів на гаусово-лоренцеві компоненти дозволило оцінити якість карбонового покриття композиту $LiFePO_4$/C одержаного в результаті піролізу глюкози та органічних складових реакційного середовища. Оцінювання відношення пікових інтенсивностей D та G смуг для композиту на основі відмитого порошку (I_D/I_G=0,77), і порошку із залишками реакційного середовища (I_D/I_G=1,56) та наближений розрахунок відношення sp^2/sp^3 карбону (sp^2/sp^3=3,95 та 1,35 відповідно) вказують про негативний вплив продуктів піролізу органічного реакційного середовища на якість карбонового покриття композиту. Електроди приготовані з композиту $LiFePO_4$/C на основі відмитого порошку і карбоновим покриттям, що одержане після розкладання глюкози, демонструють оборотність процесу інтеркаляції/деінтркаляції літію і стабільне плато на кривих заряду/розряду, ємність матеріалу становить 135 мА·год·г$^{-1}$ для струму 0,1 С, що є задовільними показниками і підтверджує наявність провідного вуглецевого покриття на поверхні кристалів $LiFePO_4$.

Ключові слова: $LiFePO_4$/C, нанокомпозит, катод, літій-іонний акумулятор, карбонове покриття, раманівська спектроскопія.

Вступ

Літійферумфосфат ($LiFePO_4$) зі структурою олівіну є одним з найбільш перспективних представників катодів літій-іонних акумуляторів. Його переваги у високій стабільності циклювання, екологічності матеріалу, низькій вартості та досить високій теоретичній ємності (170 мАгод/г) [1]. Однак недоліками матеріалу є низька іонна і електронна провідності, що призводить до втрати ємності і можливості використання тільки малих струмів заряду/розряду через сповільнену дифузію катіона літію. Одним з основних шляхів підвищення електронної та іонної провідності є покриття частинок $LiFePO_4$ електропровідною добавкою [1,2]. Найбільш поширеним електропровідним компонентом на даний момент є карбон і його модифікації. Основна роль вуглецевого покриття полягає у збільшенні поверхневої електронної провідності нанокристалів порошку, що при високих струмах дозволяє задіяти всю активну масу $LiFePO_4$. Також вуглецеве покриття в процесі синтезу зменшує швидкість зростання кристалів і запобігає агломерації частинок. Важлива роль вуглецю полягає і в створенні відновлювального середовища, що запобігає окисленню Fe^{2+}. Карбонове покриття може бути утворене безпосередньо при внесенні до суміші прекурсорів вуглецю різноманітної природи або ж у процесі відпалу при піролізі органічних сполук. На разі вважається, що покриття, утворене під час термічного розкладання органічних речовин є більш рівномірним, а його структура і електронна провідність залежить від джерела вуглецю і температури відпалу [1–4].

У роботі наведені результати дослідження вуглецевого покриття $LiFePO_4$, що був синтезований у рідкофазному середовищі. Для цього використана раманівська спектроскопія, яка дозволяє вивчити природу одержаного карбонового покриття. Також були зняті циклічні вольтамперограми та заряд/розрядні характери-

© В.А. Галагуз, С.М. Мальований, Е.В. Панов, 2018

стики катода на основі нанокомпозиту $LiFePO_4/C$.

Експериментальна частина

Синтез $LiFePO_4$ з вуглецевим матеріалом здійснювали в рідкофазному реакційному середовищі холін хлорид-диетиленгліколь (DEG) з використанням прекурсорів NH_4FePO_4 та CH_3COOLi. Одержані порошки розділені на дві частини, перша відмивалась дистильованою водою та ізопропіловим спиртом (зразок А), друга – лише дистильованою водою, тому містить залишки реакційного середовища (зразок Б). Для одержання нанокомпозиту $LiFePO_4/C$ зразки порошку вимочували в розчині глюкози, висушували і відпалювали в інтертній атмосфері аргону при 700^{0}C, 1 год для карбонізації прекурсору.

Раманівські спектри знімались за допомогою мікрораманівського спектрометра ДФС52 оснащеного CCD детектором з використанням твердотільного лазера з довжиною хвилі випромінювання 532 нм. Дослідження виконувались при кімнатній температурі в оптичному діапазоні коливань 800–1800 см$^{-1}$.

Для дослідження електрохімічних показників катода на основі $LiFePO_4$ застосовували потенціостат Autolab-30 PGSTAT 302N з Т-подібною електрохімічною коміркою, сепаратором і другим літієвим електродом, що був також електродом порівняння. Електролітом слугував 1 М розчин $LiPF_6$ в еквімолярній суміші етиленкарбонату да диметилкарбонату. Катод складався із сітки з нержавіючої сталі з нанесеною на нього катодною масою, складу: $LiFePO_4/C$ (80 мас.%), розчин PVDF (полівініідендифлуорид) в 1-метил-2-піролідоні (10 мас.%) та ацетиленової сажі (10 мас.%).

Результати та обговорення

Спектри комбінаційного розсіювання для двох зразків, що містять в якості джерела вуглецю тільки глюкозу (зразок А) надані на рис. 1, глюкозу з залишками реакційного середовища (зразок Б) – на рис. 2. Зразки $LiFePO_4/C$ показують дві інтенсивні широкі смуги з піками при ~1340 і 1600 см$^{-1}$, які зазвичай спостерігаються в невпорядкованій сажі і позначаються як смуги D і G [4].

Після здійснення поліноміальної корекції фону для них була застосована процедура розкладання піків «Voight». Використання такої гаусово-лоренцевої функції для окремих компонент є виправданим, оскільки вона описує неоднорідне розширення спектральних смуг властиве неврегульованим структурам. Адже коливання того чи іншого типу, що вносять вклад в раманівський спектр в аморфній структурі, можуть бути зміщені по частоті щодо свого положення в упорядкованому аналозі в залежності від випадкових напружень і локальних спотворень структури, що відповідає за ці коливання [3].

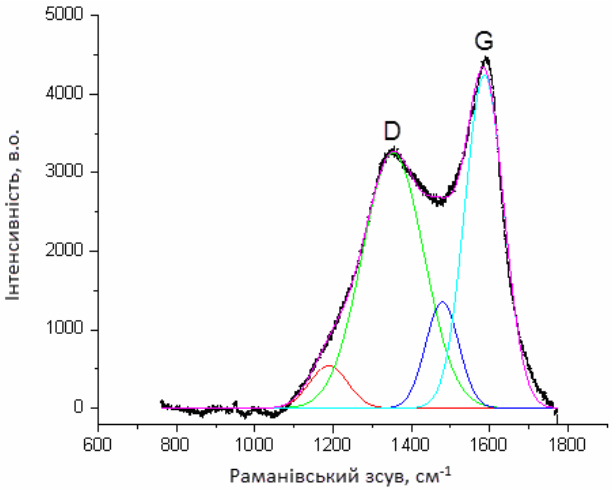

Рис. 1. Раманівські спектри $LiFePO_4/C$ для зразка А

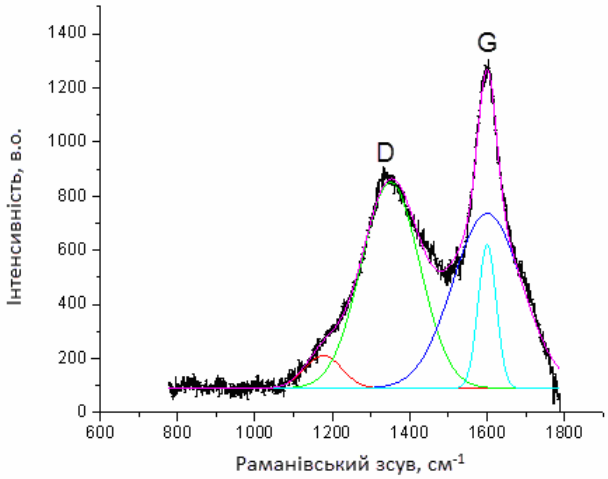

Рис. 2. Раманівські спектри $LiFePO_4/C$ для зразка Б

У роботі ми використовували чотири піки, зосереджені при ~1200, 1340, 1520 і 1600 см$^{-1}$, аналогічні кривим, наведеним в літературі [3–8]. З них дві помітні широкі смуги при ~1340 і ~1600 см$^{-1}$ відповідають D (невпорядкованій) і G (графітовій) фазам карбону відповідно. G-смуга при ~1600 см$^{-1}$ відповідає E_{2g}-коливанням, тобто розтягуванню-стисненню sp^2 зв'язків. D-смуга пов'язана з наявністю дефектів, таких як деформація валентного кута, довжини хімічного зв'язку, вакансії, крайові дефекти тощо в графітоподібному вуглеці. Дві додаткові смуги, необхідні для задовільного аналізу, розміщені

при ~1200 і ~1520 $см^{-1}$ і відносяться до карбону типу sp^3, що часто спостерігається в аморфному вуглецю [3–8]. Для оцінювання природи карбонового покриття, з застосуванням деконволюційних комбінаційних діапазонів, часто використовують відношення пікових інтенсивностей смуг D і G ($I_D/I_G=I_{1340}/I_{1600}$), яке визначає якість карбонового покриття. Менші значення I_D/I_G вказують на більш провідну структуру (переважно sp^2-зв'язок). Також визначають загальну інтенсивність, що пов'язана з коливаннями sp^2-sp^3 вуглецю, $Isp^2/Isp^3=(I_{1340}+I_{1600})/(I_{1200}+I_{1520})$ [3,7,8]. Але щоб дати достовірну кількісну інформацію про скоординований sp^2/sp^3 карбон потрібний багатохвильовий аналіз [3]. У нашій роботі частка sp^2/sp^3 карбону оцінюється грубо, використовуючи тільки одну лінію збудження при 532 нм. Вважається, що смуги ~1350 $см^{-1}$ (D-діапазон) і 1600 $см^{-1}$ (G-діапазон) відповідають графітоподібній структурі, а інші дві смуги при ~1190 $см^{-1}$ та 1520 $см^{-1}$ – sp^3-подібному невпорядкованому карбону. Більш високі відношення sp^2/sp^3 корелюється з більш графітоподібним характером карбонового покриття, а отже і з вищою електронною провідністю [3,7,8].

Раманівські спектри композиту $LiFePO_4/C$ отриманого з повністю відмитого порошку і відпаленого з глюкозою (рис. 1) мають яскраво виражені D та G піки, а також дві додаткові гаусіани при ~1200 і ~1520 $см^{-1}$ отримані після застосування функції «Voight». Відношення пікових інтенсивностей смуг D і G має значення 0,77, що є хорошим показником і співвідноситься з результатами інших досліджень карбонового покриття $LiFePO_4/C$ [3–8]. Також задовільні показники відношення sp^2/sp^3 карбону – 3,95.

Спектри зразка Б також мають помітні D і G піки та дві додаткові гаусіани при ~1200 і ~1520 $см^{-1}$, проте остання зміщена, а показники відношення пікових інтенсивностей – 1,56 та sp^2/sp^3 – 1,35 мають гірші значення, що свідчить про негативний вплив залишків реакційного середовища на поверхні нанокристалів $LiFePO_4$.

Тестування синтезованого катодного матеріалу підтверджує наявність карбонового покриття графітоподібної природи. Такий висновок можна зробити з результатів вольтамперних досліджень (рис. 3) та заряд-розрядних характеристик (рис. 4) катода. На вольтамперограмі потенціали катодного і анодного піків близькі до теоретичних (3,4–3,5 В).

Циклювання композиту $LiFePO_4/C$ проводили в інтервалі потенціалів 2,2–4,2 В протягом 10 циклів (рис. 4). На заряд/розрядній кривій

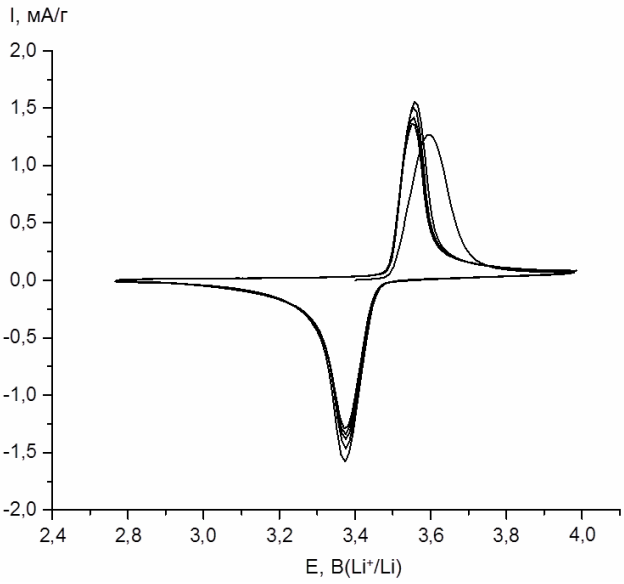

Рис. 3. Циклічна вольтамперограма катоду $LiFePO_4/C$ при швидкості розгортки потенціалу 0,1 мВ/с

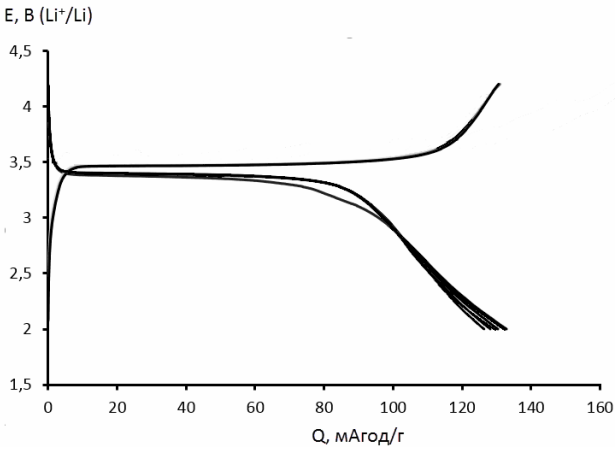

Рис. 4. Заряд/розрядні характеристики катода $LiFePO_4/C$

спостерігається плато на ділянці потенціалів 3,4–3,5 В, яке відповідає за інтеркаляцію/деінтеркаляцію літію в структурі олівіну. Питома ємність $LiFePO_4$ при струмі 0,1 С становить ~135 $мА{\cdot}год{\cdot}г^{-1}$.

Висновки

Отримані раманівські спектри для композиту одержаного на основі літійферумфосфату, що містить в якості джерела карбону глюкозу та органічні залишки реакційного середовища, а також для композиту на основі повністю відмитого $LiFePO_4$ з глюкозою у якості прекурсору карбону. Спектри комбінаційного розсіювання проаналізовані із застосуванням гаусо-лоренцевої функції показали наявність чотирьох піків,

що відповідають sp^2 та sp^3 типам карбону. Для оцінювання природи вуглецевого покриття використане відношення пікових інтенсивностей смуг D і G, що свідчить про задовільну якість композиту з використанням глюкози (I_D/I_G=0,77), матеріал з комбінованими прекурсорами карбону показав значно гірший результат (I_D/I_G=1,56). Приблизне оцінювання відношення sp^2/sp^3 карбону (для зразка А – 3,95, Б – 1,35) також свідчить про негативний вплив залишків реакційного середовища на якість карбонового покриття. Показники електрохімічного тестування катодів на основі синтезованого порошку підтверджують наявність графітоподібного карбонового покриття. Електроди показують зворотність процесу інтеркаляції/деінтеркаляції літію та стабільне плато на заряд/розрядних кривих з питомою ємністю 135 мА·год·г$^{-1}$ при струмі 0,1 С.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *The effect* of carbon doping on electrochemical properties of $LiFePO_4$/C powders prepared by spray pyrolysis / Kodera T., Bi D.Y., Ogawa D., Ogihara T. // Key Eng. Mater. – 2011. – Vol.485. – P.107-110.

2. *Electrochemical* performance comparison of $LiFePO_4$ supported by various carbon materials / D. Zhao, Y.-L. Feng, Y.-G Wang, Y.Y Xia. // Electrochim. Acta. – 2013.– Vol.88. – P.632-638.

3. *Carbon* coating on the current collector and $LiFePO_4$ nanoparticles inыuence of sp^2 and sp^3-like disordered carbon on the electrochemical properties / P. Swain, M. Viji, P.S.V. Mocherla, C. Sudakar // J. Power Sources. – 2015. – Vol.293. – P.613-625.

4. *Crystallinity* of nano C–$LiFePO_4$ prepared by the polyol process / T. Azib, S. Ammar, S. Nowak, et al. // J. Power Sources. – 2012. – Vol.217. – P.220-228.

5. *Nagpure S.C., Bhushan B., Babu S.S.* Raman and NMR studies of aged $LiFePO_4$ cathode // App. Surf. Sci. – 2012. – Vol.259. – P.49-54.

6. *Solution* combustion synthesis of high-rate performance carbon-coated lithium iron phosphate from inexpensive iron (III) raw material / B. Zhao, X. Yu, R. Cai, et al. // J. Mater. Chem. – 2012. – Vol.22. – P.2900-2907.

7. *In-situ* synthesizing superior high-rate $LiFePO_4$/C nanorods embedded in graphene matrix / Y. Long, Y. Shu, X. Ma, M. Ye // Electrochim. Acta – 2014. – Vol.117. – P.105-112.

8. *Optimization* of electrochemical properties of $LiFePO_4$/C prepared by an aqueous solution method using sucrose / Y. Kadoma, J.M. Kim, K. Abiko et al. // Electrochim. Acta. – 2010. – Vol.55. – P.1034-1041.

Надійшла до редакції 19.03.2018

RAMAN SPECTROSCOPY OF THE $LiFePO_4$/C NANOCOMPOSITE AND ITS ELECTROCHEMICAL PROPERTIES

V.A. Galaguz, S.M. Malovanyi, E.V. Panov

V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Raman spectra were obtained for two samples of the composite based on synthesized lithium iron phosphate powders. The first sample contained some traces of the reaction medium, and the second one was a thoroughly washed powder. In the obtained experimental spectra, well-visible D and G bands were observed which are characteristic for disordered carbon. The decomposition of the spectra into the Gaussian-Lorentz components allowed assessing the quality of the carbon coating of a $LiFePO_4$/C composite obtained by pyrolysis of glucose and organic components of the reaction medium. The estimation of the ratio of peak intensities of the D and G bands of the powdered composite (I_D/I_G=0.77) and the powder with residues of the reaction medium (I_D/I_G=1.56) as well as the approximate calculation of the sp^2/sp^3 carbon ratio (3.95 and 1.35, respectively) shows the negative effect of the products of pyrolysis of the organic reaction medium on the quality of the carbon coating of the composite. The electrodes fabricated from the $LiFePO_4$/C composite based on the washed powder with a carbon coating obtained after glucose decomposition demonstrate the reversibility of the process of lithium intercalation/deintercalation, and a stable plateau on the charge/discharge curves is observed. The material capacity is 135 mA·h·g^{-1} for 0.1 C. This is a quite satisfactory index and it confirms the presence of a conductive carbon coating on the surface of the $LiFePO_4$ crystals.

Keywords: $LiFePO_4$/C; nanocomposite; cathode; lithium ion battery; carbon coating; Raman spectroscopy.

References

1. Kodera T., Bi D.Y., Ogawa D., Ogihara T. The effect of carbon doping on electrochemical properties of $LiFePO_4$/C powders prepared by spray pyrolysis. *Key Engineering Materials*, 2011, vol. 485, pp. 107-110.

2. Zhao D., Feng Y.-L., Wang Y.-G, Xia Y.Y. Electrochemical performance comparison of $LiFePO_4$ supported by various carbon materials. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 88, pp. 632-638.

3. Swain P., Viji M., Mocherla P.S.V., Sudakar C. Carbon coating on the current collector and $LiFePO_4$ nanoparticles – inыuence of sp^2 and sp^3-like disordered carbon on the electrochemical properties. *Journal of Power Sources*, 2015, vol. 293, pp. 613-625.

4. Azib T., Ammar S., Nowak S., Lau-Truing S., Groult H., Zaghib K., Mauger A., Julien C.M. Crystallinity of nano C-$LiFePO_4$ prepared by the polyol process. *Journal of Power Sources*, 2012, vol. 217, pp. 220-228.

5. Nagpure S.C., Bhushan B., Babu S.S. Raman and NMR studies of aged $LiFePO_4$ cathode. *Applied Surface Science*, 2012, vol. 259, pp. 49-54.

6. Zhao B., Yu X., Cai R., Ran R., Wang H., Shao Z. Solution combustion synthesis of high-rate performance carbon-coated lithium iron phosphate from inexpensive iron (III) raw material. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, pp. 2900-2907.

7. Long Y., Shu Y., Ma X., Ye M. In-situ synthesizing superior high-rate $LiFePO_4$/C nanorods embedded in graphene matrix. *Electrochimica Acta*, 2014, vol. 117, pp. 105-112.

8. Kadoma Y., Kim J.-M., Abiko K., Ohtsuki K., Ui K., Kumagai N. Optimization of electrochemical properties of $LiFePO_4$/C prepared by an aqueous solution method using sucrose. *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 55, pp. 1034-1041.