

Памяти Владимира Сергеевича Багоцкого
мемориальная сессия



**Новые катодные материалы для
литий-ионных аккумуляторов –
текущие работы в МГУ**

Е.В. Антипов

Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова

План:

- Введение
- Катодные материалы с полиатомными анионами
- $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ и $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ – перспективные катодные материалы с высокими удельными энергетическими параметрами:
 - a) кристаллическая структура
 - b) электрохимические измерения
 - с) структурная трансформация при деинтеркаляции лития
- Заключение

1995: «Advances in battery research are always restricted by chemistry»

R. E. Powers (N.Y. Times)

Цель

Создание новых «sustainable» технологий для генерации, накопления и передачи энергии

Использование возобновляемых источников энергии

Природное топливо



Ветер

Солнце

Море



Развитие гибридных и электромобилей - улучшение экологии



Бензиновые



Электромобили

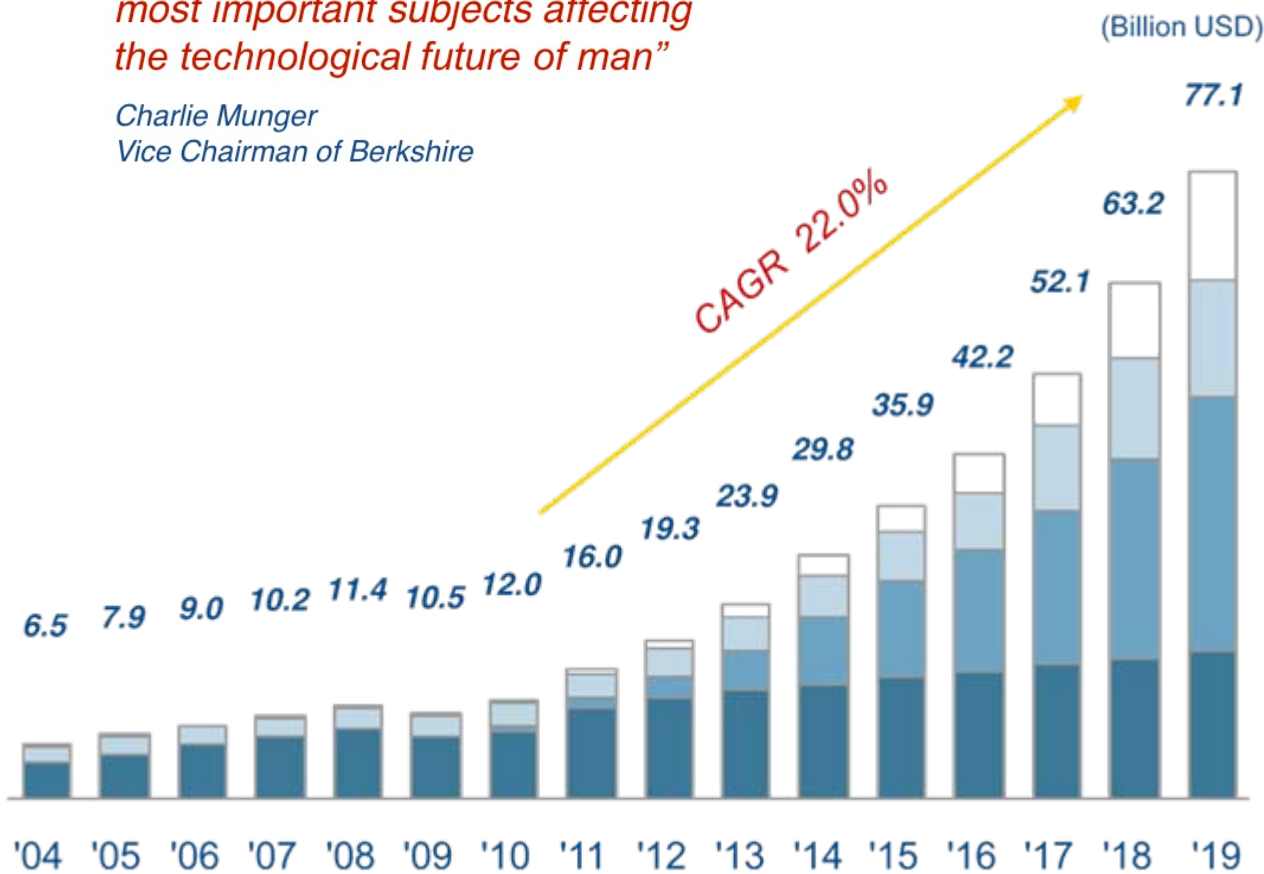
Накопление и использование электроэнергии с помощью энергии химических реакций



Перспективы литиевых аккумуляторов

“Battery technology is one of the most important subjects affecting the technological future of man”

Charlie Munger
Vice Chairman of Berkshire



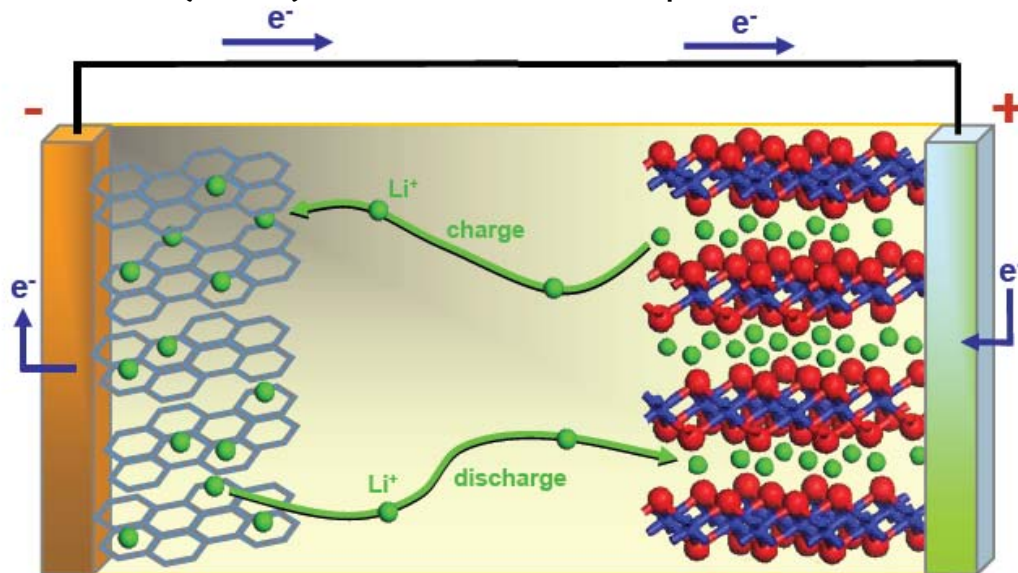
	Share ('19)	CAGR ('09-'19)
Robot	17.6%	52.4%
Storage	18.5%	18.2%
<u>EV</u>	<u>40.5%</u>	<u>79.8%</u>
IT	23.3%	9.1%

Yunil HWANG, A. D. Little Korea, Korea, “Nano-enhanced Market Perspectives in Solar & Li-ion Battery” OECD workshop on “Nanotechnology for sustainable energy options”, 2010

Литий-ионный аккумулятор

Концепция (1980)

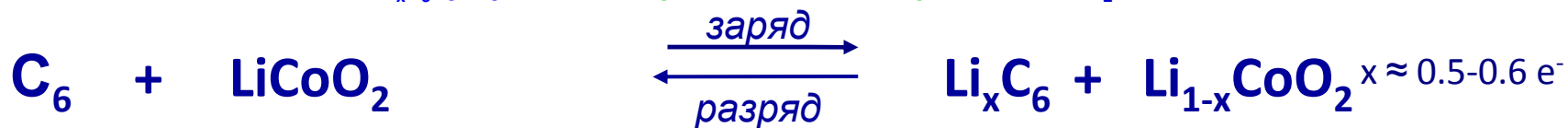
Коммерциализация: Sony (1990)



Li_xC_6 графит

Li^+ -проводящий электролит

LiMO_2

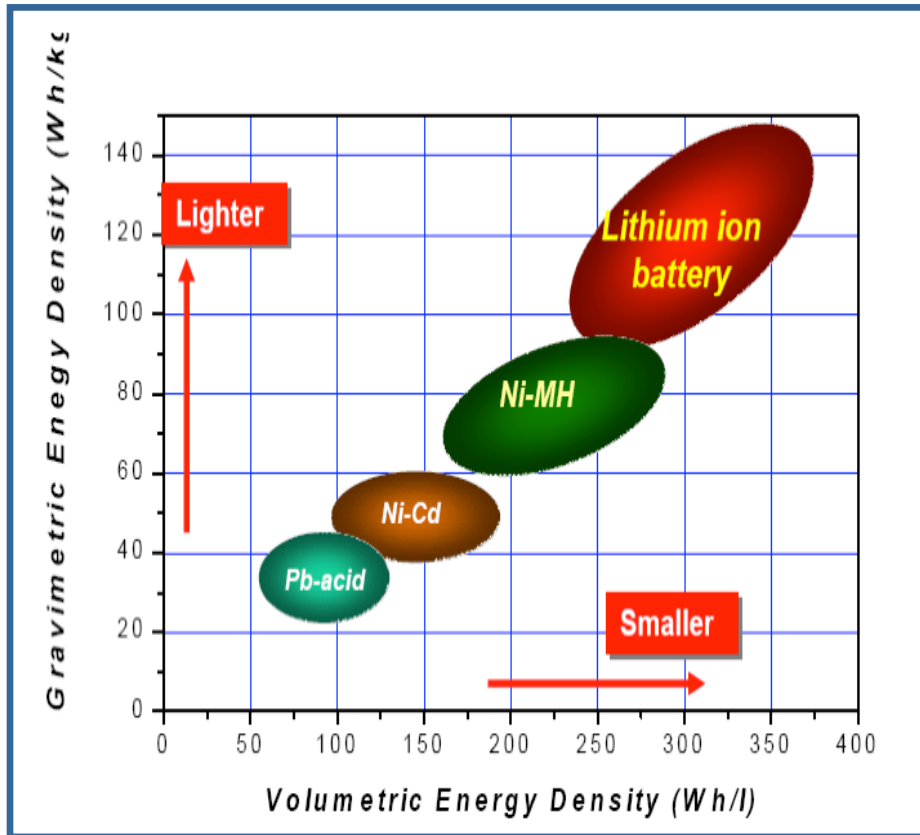


Напряжение: 3.6 в E° (cathodic) – E° (anodic) = E° (cell)

Электролит - соли: LiPF_6 , LiBF_4 (LiClO_4 , LiAsF_6), LiCF_3SO_3
 - растворители: EC, PC, DMC, DEC

1M LiPF_6 в EC/DEC/DMC

Li аккумуляторы – наиболее эффективные системы для накопителей энергии



E_g (Wh/kg) определяется:

$$E^{\circ}(\text{cell}) (E^{\circ}_{\text{катод}} - E^{\circ}_{\text{анод}})$$

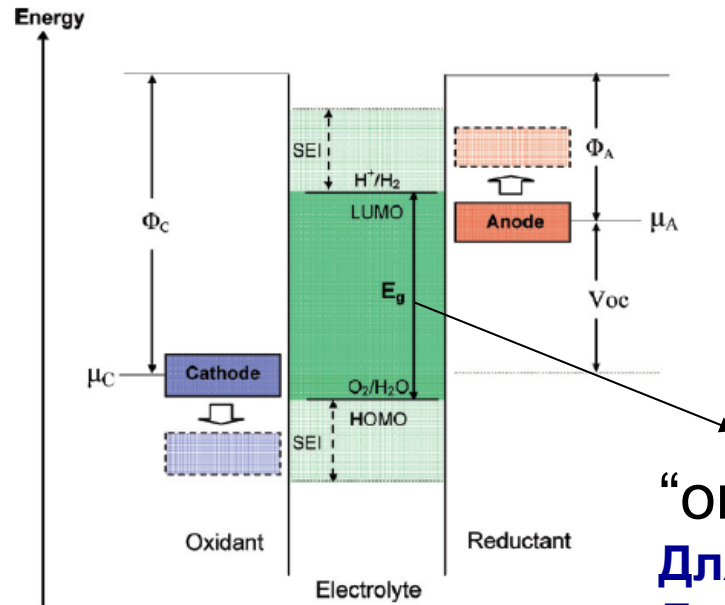
+

$$C_T (\text{Ah/g}) = \frac{26,8 n}{M}$$

Для увеличения E_g :

- 1) Увеличить E°
- 2) Уменьшить M

Почему литий ?



“окно электролита”

Для воды – 1.23 В,

Для Li-электролитов – до 4 В

- 1) Более широкое “окно электролита” \longrightarrow
Высокая энергоемкость : $E^\circ (\text{cell}) \times C$
- 2) Высокая электропроводность электролита ($\approx 10^{-2}$ См/см)
- 3) Небольшой размер \longrightarrow механическая стабильность

Требования к катодному материалу

Наличие иона переходного металла с высоким redox потенциалом
→ *рабочее напряжение ячейки*

Интеркаляция/деинтеркаляция большого количества лития (n)
→ *емкость*

⇓
Энергоемкость

$$C_T \text{ (А ч/г)} = \frac{26,8 n}{M}$$

число e⁻ от Li⁺
Молекулярный вес (г)

Высокая электронная проводимость

Быстрая диффузия ионов лития

⇒

Мощность

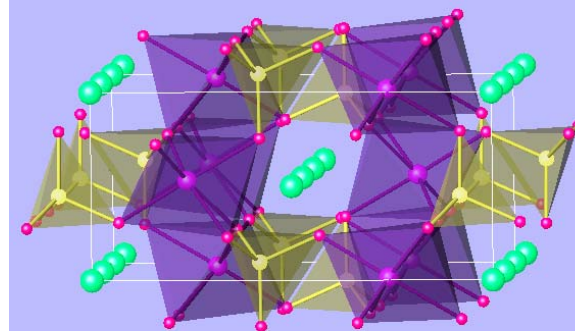
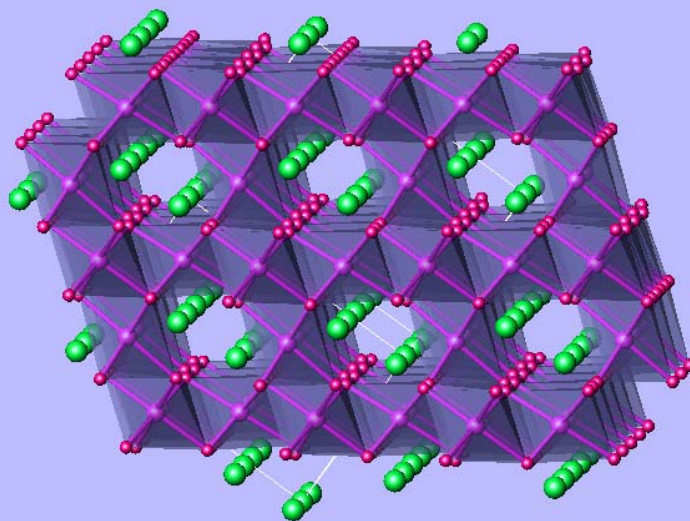
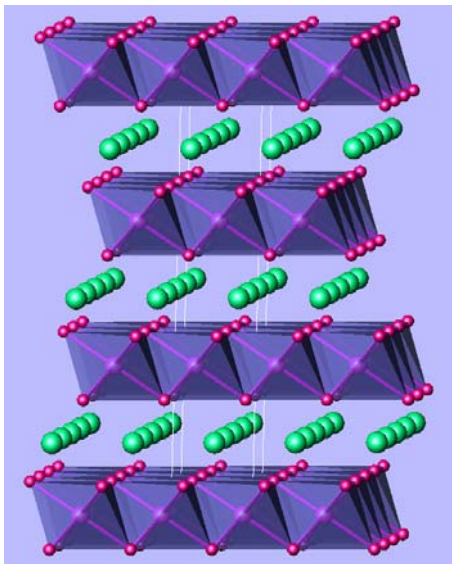
Обратимость процессов интеркаляции/деинтеркаляции лития
(минимальные структурные изменения)

Электрохимическая стабильность, устойчивость к электролиту
во всем интервале циклирования

⇓

Циклируемость (деградация)

Основные структурные типы



**гексагональная
плотнейшая
упаковка**

кубическая плотнейшая упаковка

C_T 278 мА·ч/г (0.5C_T)

E_g 518 ВТч/кг

σ 10⁻³ С/см

D 10⁻⁹ см²/с

148 мА·ч/г

400 ВТч/кг

10⁻⁵ С/см

10⁻¹⁰ см²/с

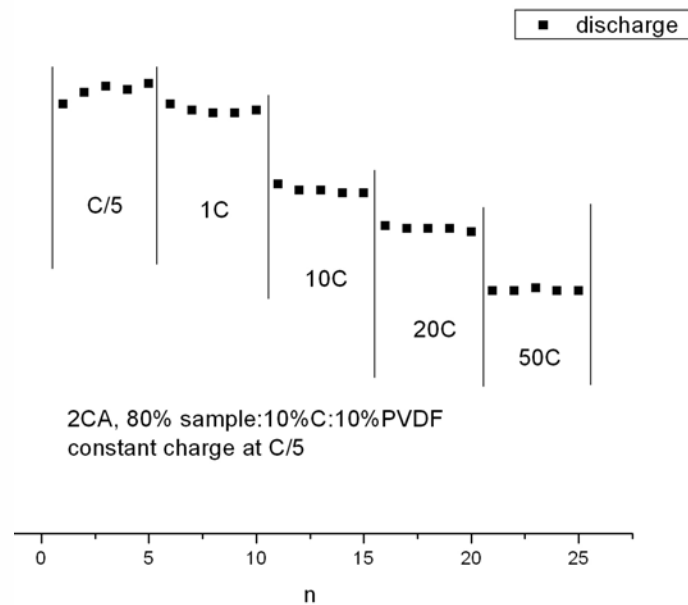
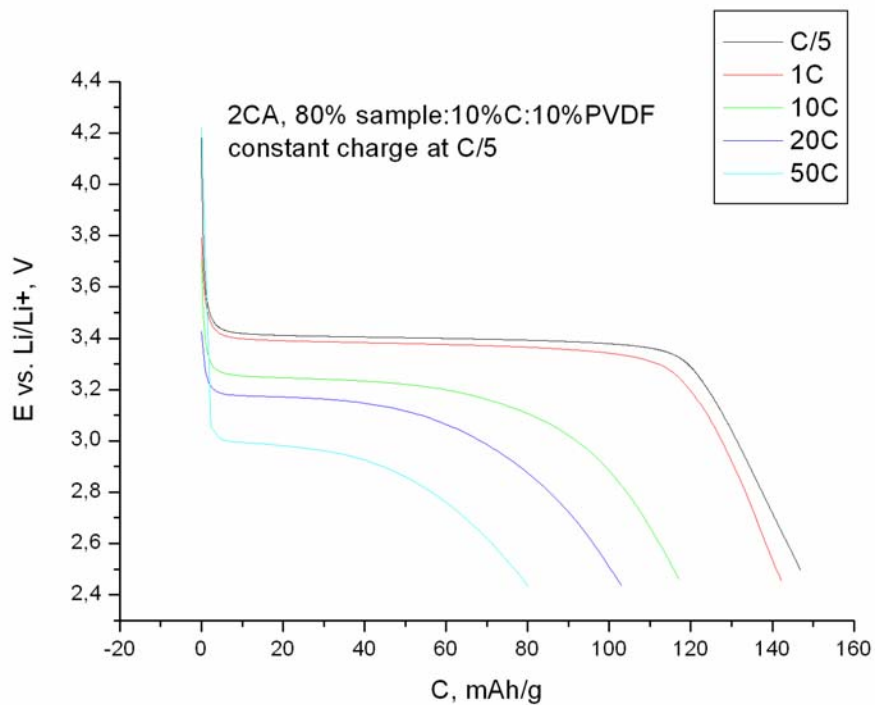
170 мА·ч/г

495 ВТч/кг

10⁻⁹ С/см

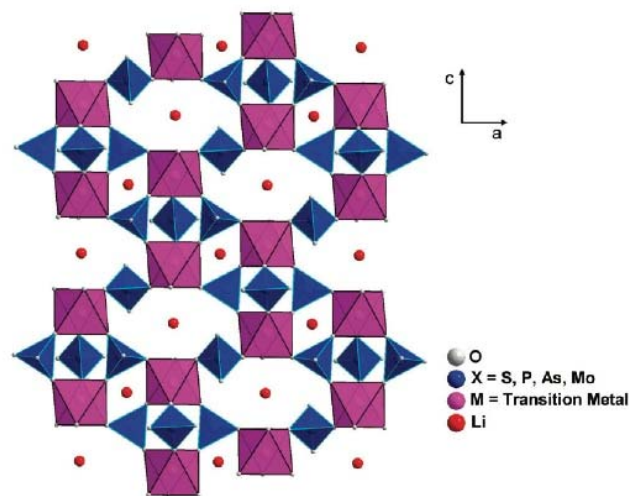
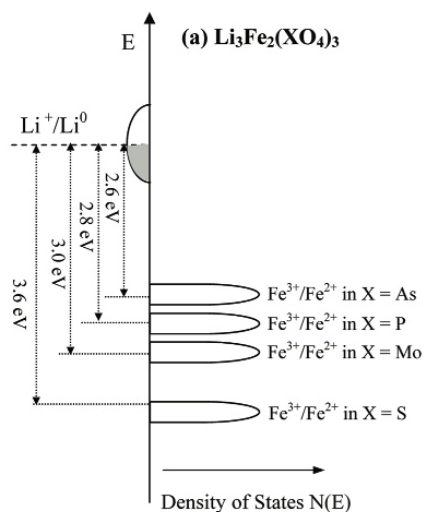
10⁻¹⁵ см²/с

Оптимизация морфологии LiFePO_4 (ЗАО «Минерал»)



Эффект полианионов

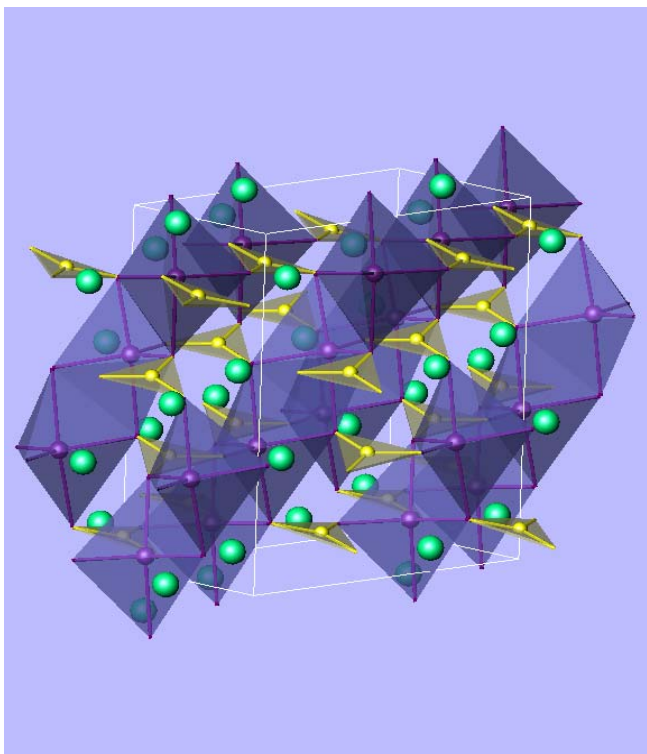
1) “Индуктивный эффект” – увеличение потенциала
→ увеличение удельной энергии



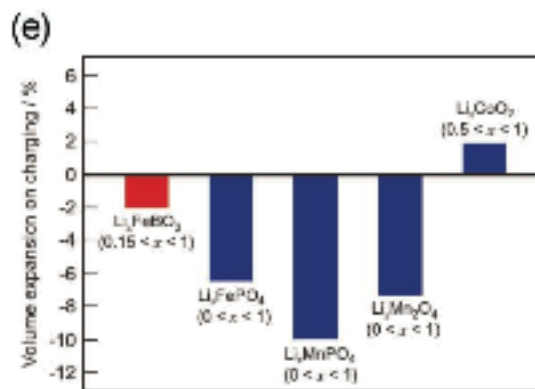
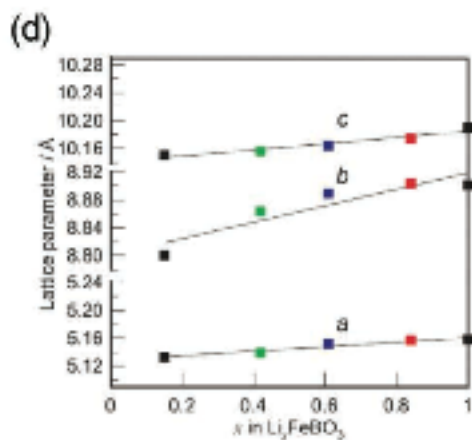
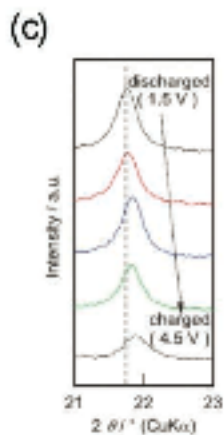
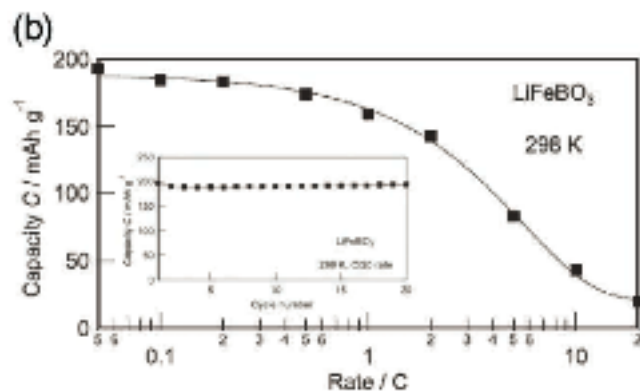
1) Увеличение скорости диффузии лития
→ увеличение мощности

J. Goodenough & Y. Kim, Chem. Mat. 22 (2010) 587

Lithium Iron Borates as High-Capacity Battery Electrodes



Емкость! ($c_T \sim 220 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$)



By Atsuo Yamada,* Nobuyuki Iwane, Yu Harada, Shin-ichi Nishimura, Yukinori Koyama, and Isao Tanaka

Зачем нужен фтор в катодных материалах

$$r(\text{O}^{2-}) = 1.21 \quad \gg \quad r(\text{F}^-) = 1.15$$

1) Разница в заряде \Rightarrow
двукратное количество фтора для аналогичного заряда переходного металла
 \Rightarrow возрастание свободного объема в структуре
 \Rightarrow ускорение транспорта лития

2) Большая ионность связи M-F (в сравнении с M-O) \Rightarrow
увеличение потенциала «редокс» пары $\text{M}^n/\text{M}^{n+1}$

+

$(\text{BO}_n)^{m-}$ полианионы с сильными ковалентными M-O связями

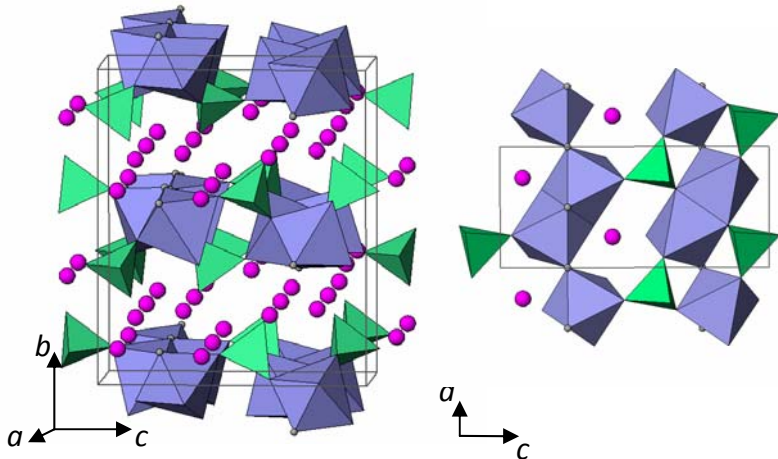


Фторфосфаты с двумя типами анионов :
 $(\text{PO}_4)^{3-}$ and F^-

Катодный материал для высокоэнергоемких и мощных аккумуляторов

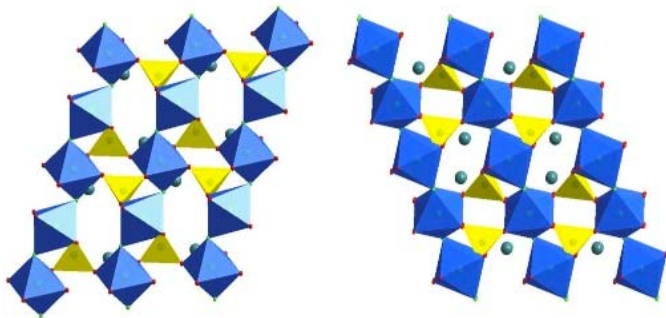
Фторфосфаты: $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$

$\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ – 2D ($E_{\text{av}} = 3.5\text{V}$)



B.L. Ellis et al. Nature Materials 6 (2007) 749

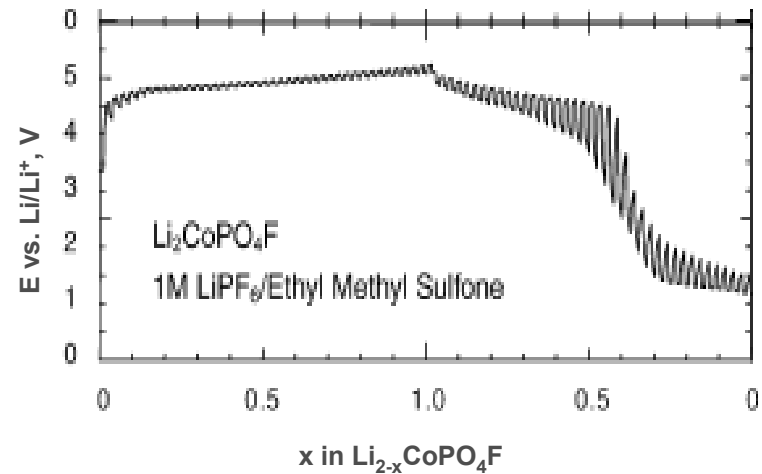
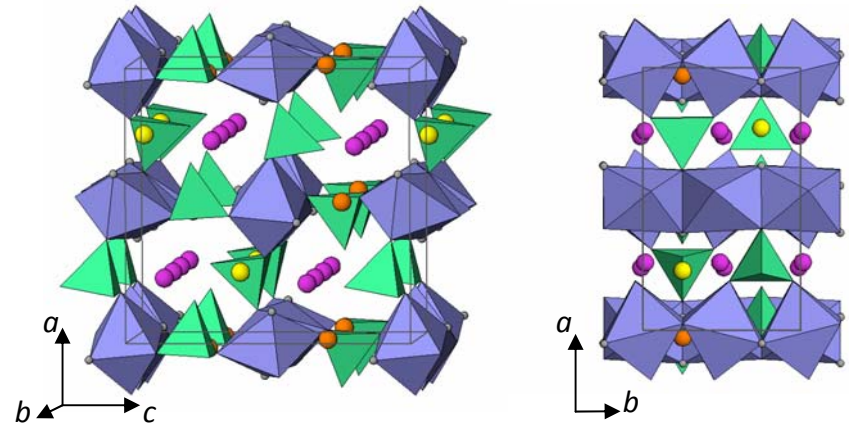
From Tavorite: $\text{Li}_{1+x}\text{FePO}_4\text{F}$ ($E_{\text{av}} = 3.0\text{V}$)



N. Recham et al., Chem. Mat. 22 (2010) 1142

T.N. Ramesh et al., Electrochem. And Solid State Lett. 13 (2010) A43

$\text{Li}_2\text{MO}_4\text{F}$ (M=Ni, Co) – 3D

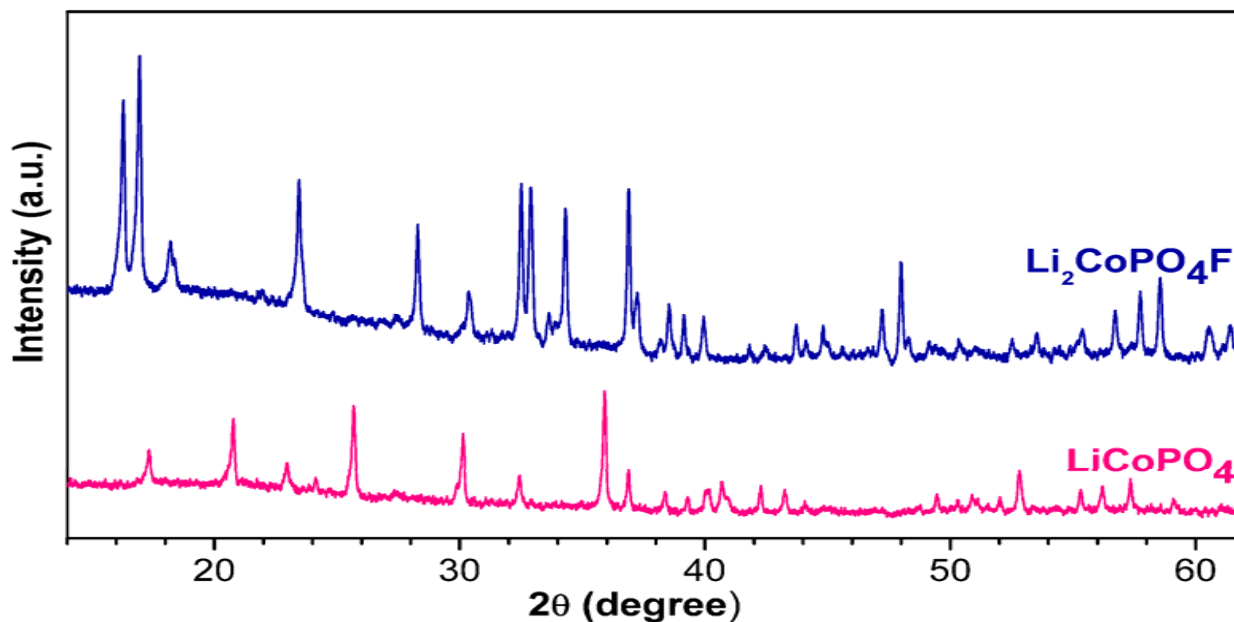
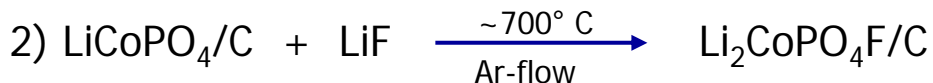
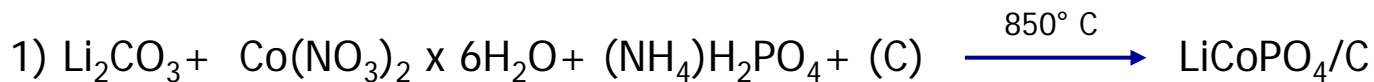


Ni-phase: M. Dutreilh et al. JSSC 142 (1999) 1

Co-phase: S. Okada et al., J. Power Sources 146 (2005) 565

Синтез

- Синтез:



- Электрохимические измерения

Li₂CoPO₄F/C средний размер частиц **0.6 μm**

Состав электрода Li₂CoPO₄F/ C / PVdF = 72/18/10

электролит: 1M LiPF₆ in EC:DMC:DEC (1:1:1 vol.%)

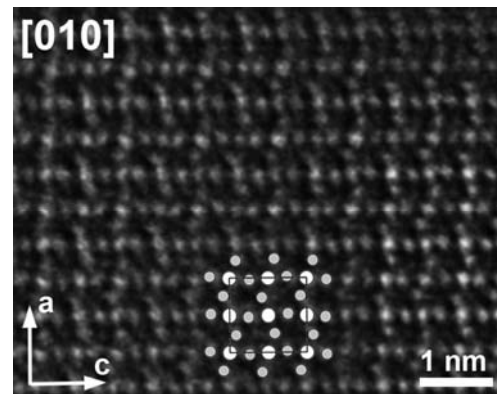
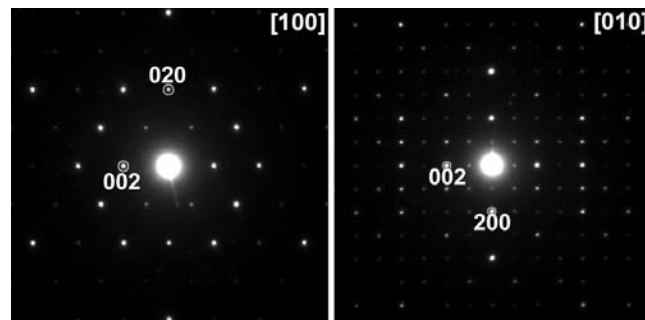
Диапазон потенциалов **3.0-5.1 В**

Структура $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ из данных электронной дифракции

Challa, G. K. (1964) *Structure analysis by electron diffraction*. New York: Pergamon Press

Интенсивности ($\approx |F|^2$) для определения структуры были взяты из 13 различных зон

Formula	$\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$
Space group	$Pnma$
a , Å	10.452(2)
b , Å	6.3911(8)
c , Å	10.874(2)
Z	8
Cell volume, Å ³	726.4
Calculated density, g/cm ³	3.415
Radiation	electrons, $\lambda =$ 0.025 Å
Number of reflections	326
Parameters refined	28
R_F	0.24

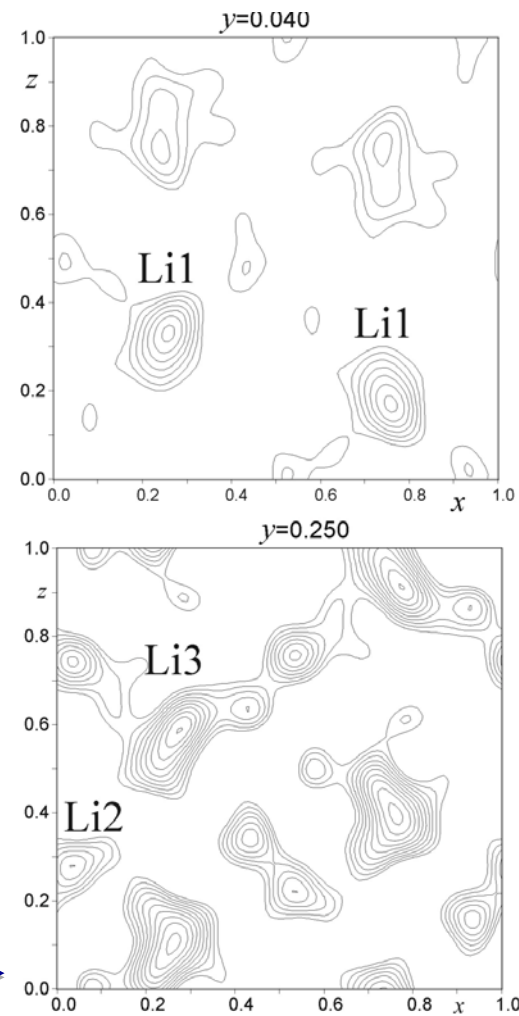


[010] HAADF-STEM image of $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$. The structure projection is overlaid with marked positions of the Co columns (large white circles) and P columns (small grey circles).

Co и P найдены прямыми методами (SIR2008), O(F) и Li из карт Фурье

Структура $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ из данных электронной дифракции

Atom	Position	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{iso}}, \text{\AA}^2$
Li(1)	8d	0.724(13)	0.963(11)	0.665(5)	0.014(2)
Li(2)	4c	0.936(14)	3/4	0.729(9)	0.014(2)
Li(3)	4c	0.244(19)	1/4	0.581(7)	0.014(2)
Co(1)	4a	0	0	0	0.014(2)
Co(2)	4b	0	0	1/2	0.014(2)
P(1)	4c	0.739(3)	3/4	0.9278(12)	0.014(2)
P(2)	4c	0.008(3)	1/4	0.7470(13)	0.014(2)
O(1)	8d	0.800(3)	0.945*	0.9833(12)	0.014(2)
O(2)	4c	0.596(3)	3/4	0.9562(12)	0.014(2)
O(3)	4c	0.759(3)	3/4	0.7885(12)	0.014(2)
O(4)	8d	-0.041(3)	0.445*	0.6808(13)	0.014(2)
O(5)	4c	0.154(3)	1/4	0.7466(12)	0.014(2)
O(6)	4c	-0.041(3)	1/4	0.8798(13)	0.014(2)
F(1)	4c	0.047(6)	3/4	0.877(4)	0.014(2)
F(2)	4c	0.872(5)	3/4	0.545(5)	0.014(2)



2D сечения разностных карт Фурье с максимумами, отвечающими атомам Li.

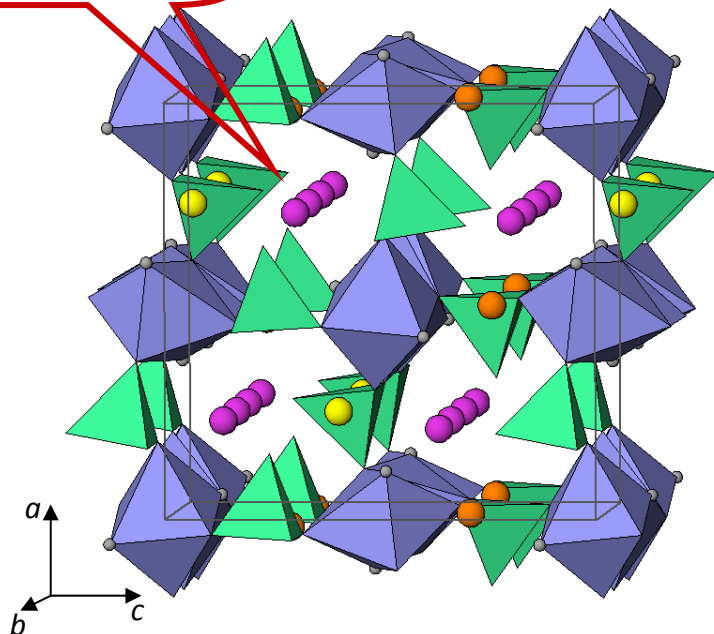
Структура уточнена JANA 2006 (PO_4 - rigid body)

J. Hadermann et al. , Chem. Mat. 23 (2011) 3540




Li₂CoPO₄F: структура

Pnma: $a = 10.452(2) \text{ \AA}$
 $b = 6.3911(8) \text{ \AA}$
 $c = 10.874(2) \text{ \AA}$
 $V = 726.4(3) \text{ \AA}^3$

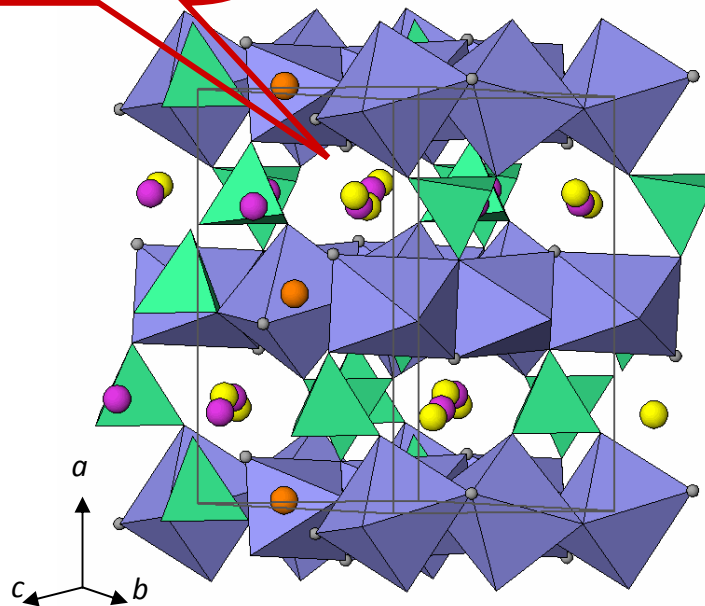
[010] туннель



3 позиции Li

	- Li1 (8 <i>d</i>)	+0.77
	- Li2 (4 <i>c</i>)	+0.98
	- Li3 (4 <i>c</i>)	+1.22

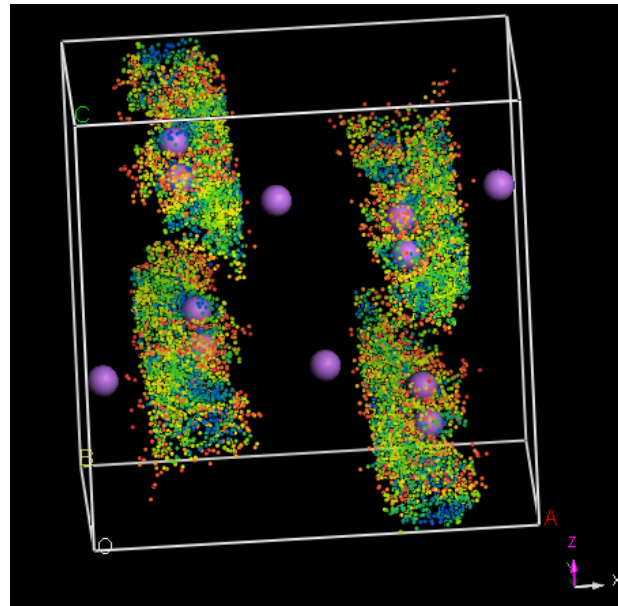
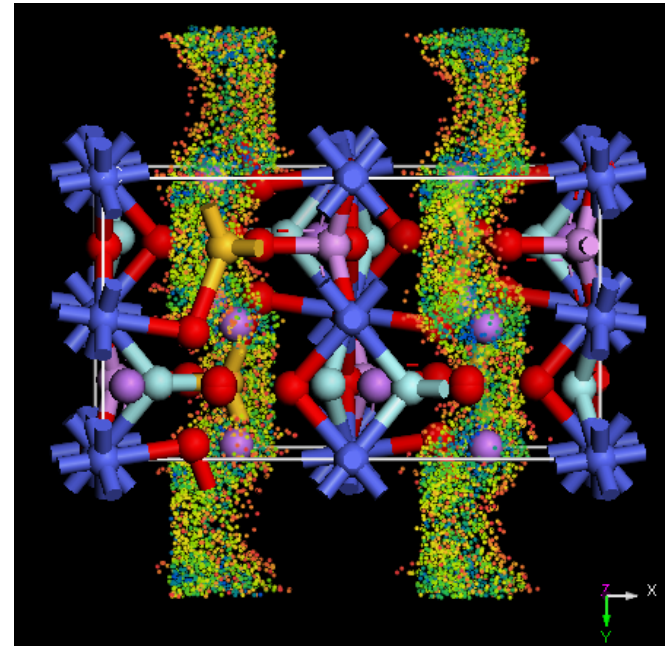
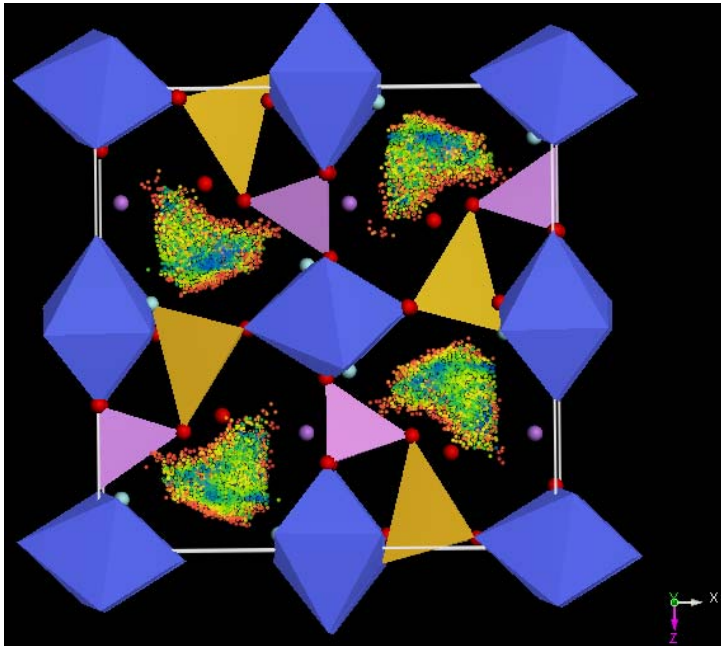
[011] туннель



путь диффузии

[010] and [011]
 [011]
 -

Li подвижность: Li1 > Li2 > Li3

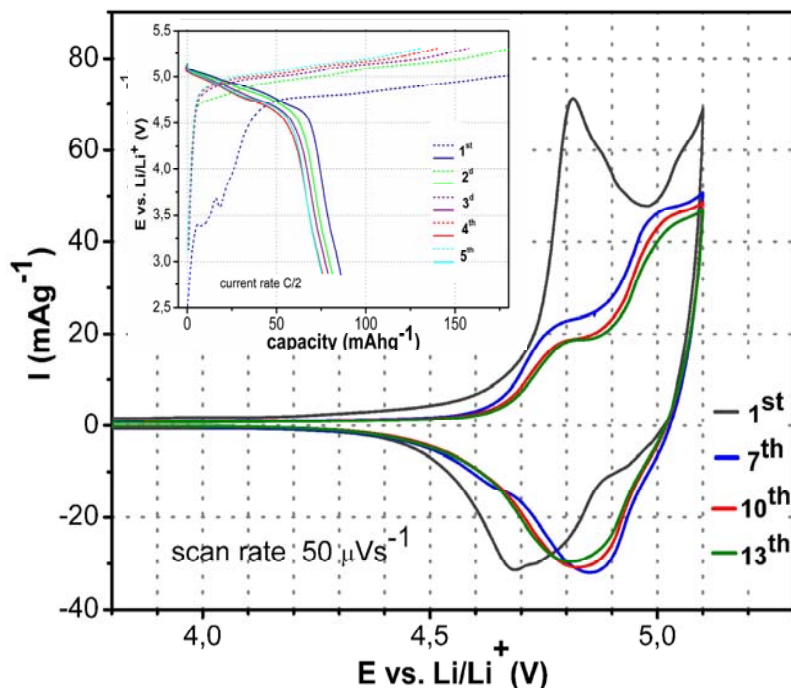


Из расчетов BVS

—

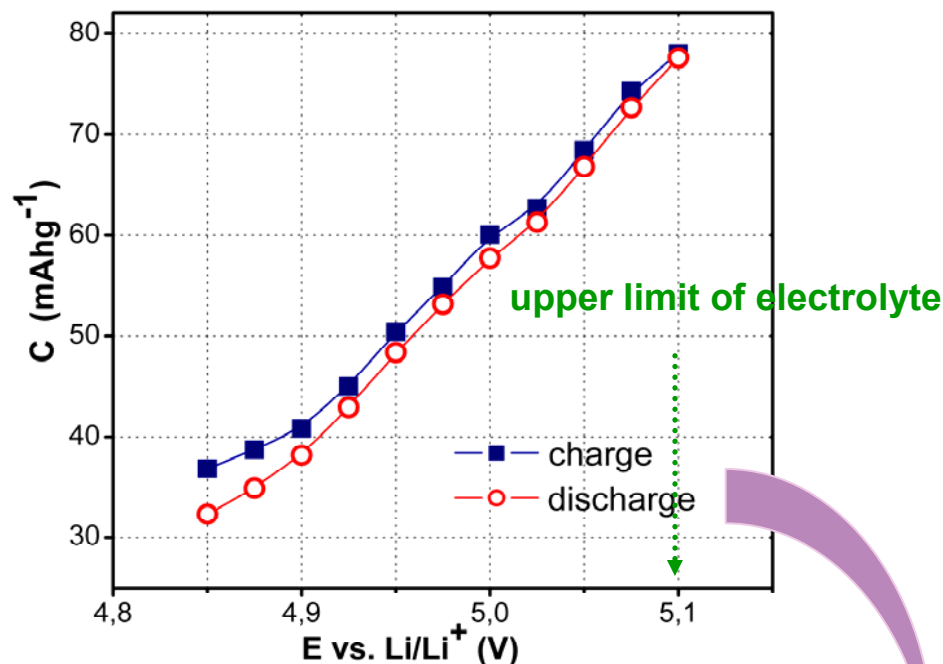
М. Авдеев
(ANSTO)

Электрохимические измерения



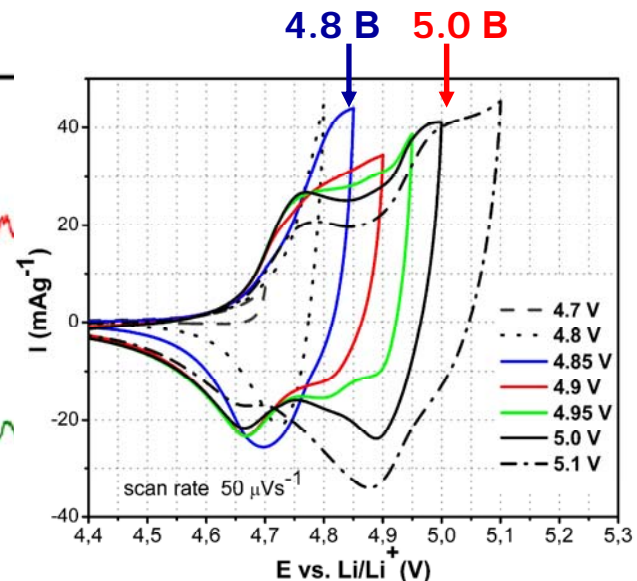
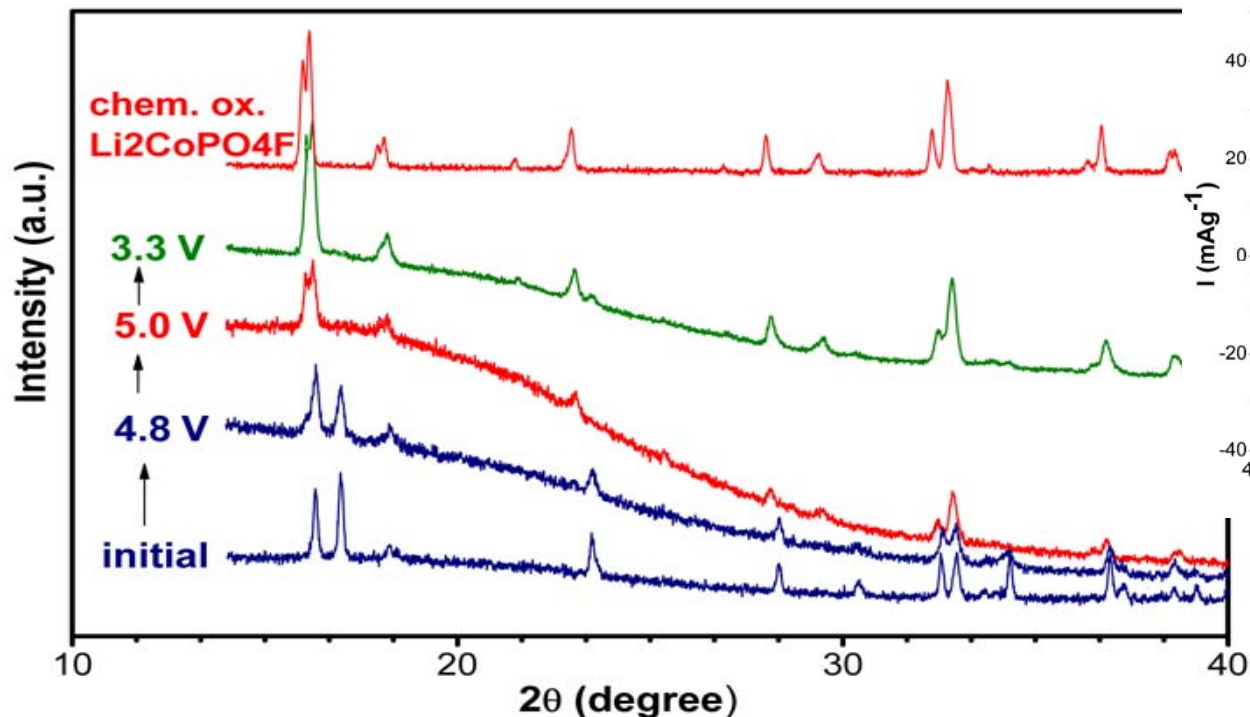
Cyclic voltammograms measured with $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ electrodes in the potential range 3.0-5.1 V at the scan rate $50 \mu\text{Vs}^{-1}$. The insert shows charge-discharge performance at C/2 cycling rate.

- разрядная емкость 80 mAh/g ~ 0.55 mole Li
- наклон зависимости «емкость-потенциал» : ~ 0.7 В на 1Li ($\text{Li}_{2-x}\text{CoPO}_4\text{F}$ $x=1$ при 5.5 V)
- “твёрдый раствор”



Capacity vs. voltage: from potentiostatic step measurements between 4.2 V and variable anodic potentials.

Ex-situ XRPD

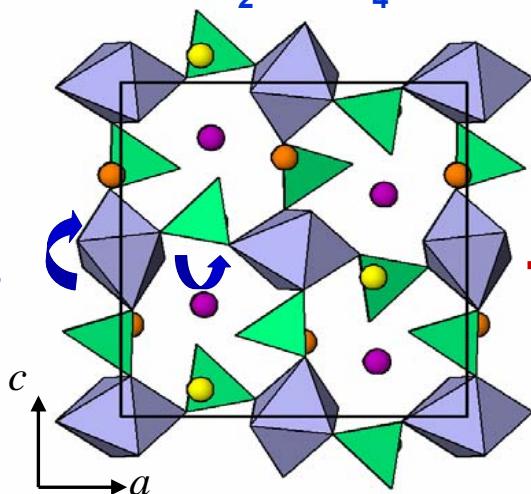


4.8 В после 3 полных циклов в диапазоне 3.0-4.8 В; 5.0 В;
3.3 В после 7 полных циклов в диапазоне 3.0-5.1 В

	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³
исходный	10.452(2)	6.3911(8)	10.874(2)	726.4(3)
заряжен до 4.8 В	10.446(3)	6.3591(13)	10.854(3)	721.0(6)
заряжен до 5.0 В	10.933(3)	6.2815(13)	11.048(2)	758.7(5)
разряжен до 3.3 В	10.835(5)	6.298(2)	11.018(6)	752.1(8)

2 различные фазы; *a*-параметр увеличивается $\approx 0.5\text{\AA}$; Объем увеличивается $\approx 4.5\%$

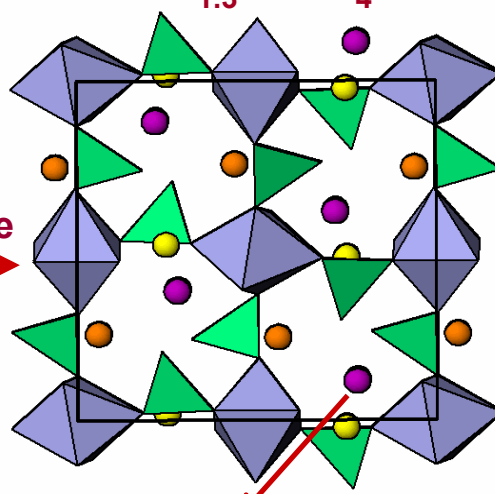
Структурное превращение при экстракции Li



$a = 10.45452(8) \text{ \AA}$
 $b = 6.38525(5) \text{ \AA}$
 $c = 10.87550(9) \text{ \AA}$
 $V = 725.990(9) \text{ \AA}^3$

Окисление

- Li⁺



$a = 10.94923(9) \text{ \AA}$
 $b = 6.28318(8) \text{ \AA}$
 $c = 11.0680(11) \text{ \AA}$
 $V = 760.43(1) \text{ \AA}^3$

Вакансии лития в Li1-site

(MO_4F_2) октаэдр

Co-O 2.090(5) X 2
 Co-O 2.070(8) X 2
 Co-F 2.121(6) X 2

BVS

Li1 +0.77
 Li2 +0.98
 Li3 +1.22
 Co + 1.92

BVS

Li1 +0.63
 Li2 +0.85
 Li3 +0.93
 Co +2.08

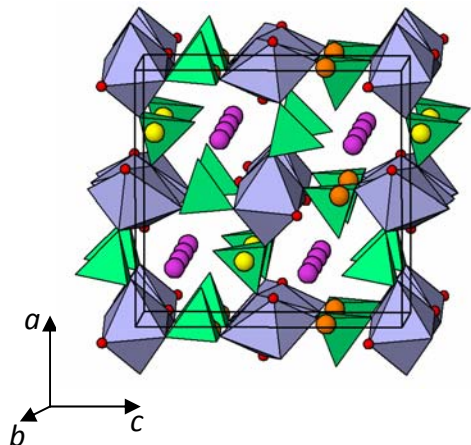
(MO_4F_2) октаэдр

Co-O 2.070(8) X 2
 Co-O 2.048(6) X 2
 Co-F 2.092(8) X 2

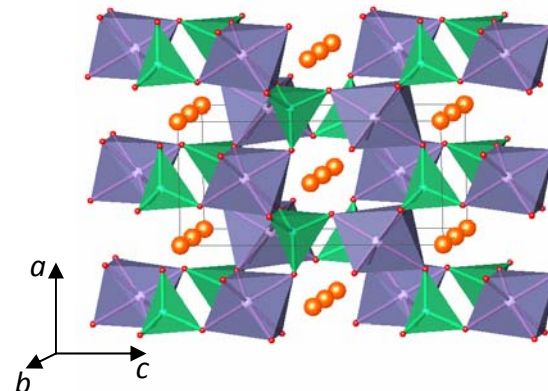
- сжатие октаэдров (MO_4F_2) \longrightarrow уменьшение параметра b ;
- совместные повороты полиэдров $(\text{MO}_4\text{F}_2)^-$ и $(\text{PO}_4)^{3-}$ в плоскости (ac) \longrightarrow
 \longrightarrow **увеличение объема (~ 4.5%)**;
- расширение туннелей благоприятствует диффузии Li⁺ в новой структуре

Оптимизация структуры (тюнинг)

$\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ в сравнении с LiMPO_4



при Li- деинтеркаляции



Твердый раствор
(нет интерфейсных проблем)

Расширение объема ~ 4.5 %
(способствует улучшению диффузии Li)



Высокие диапазон потенциалов



Высокая мощность + высокая удельная энергия

? : высоковольтный электролит

? : $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ (M=Fe, Mn)

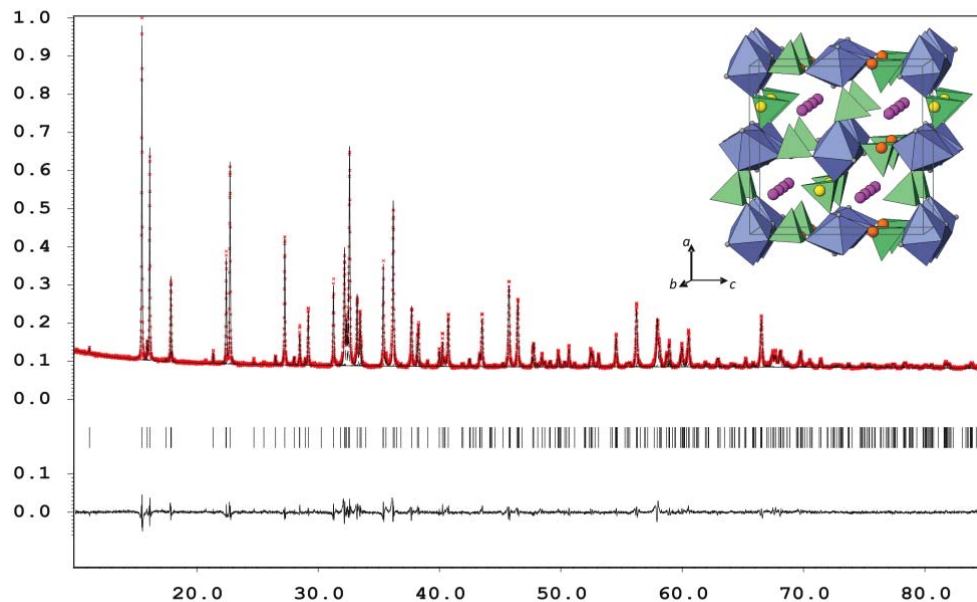
Двухфазный механизм

уменьшение объема ~ 7%

Новая модификация $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$: перспективный катодный материал

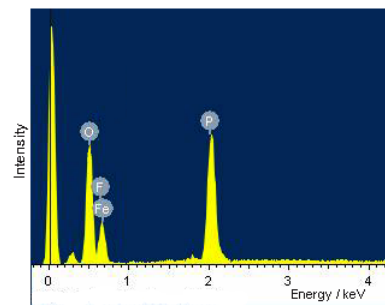
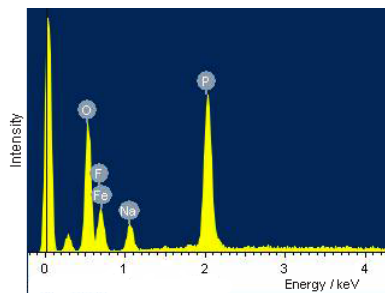
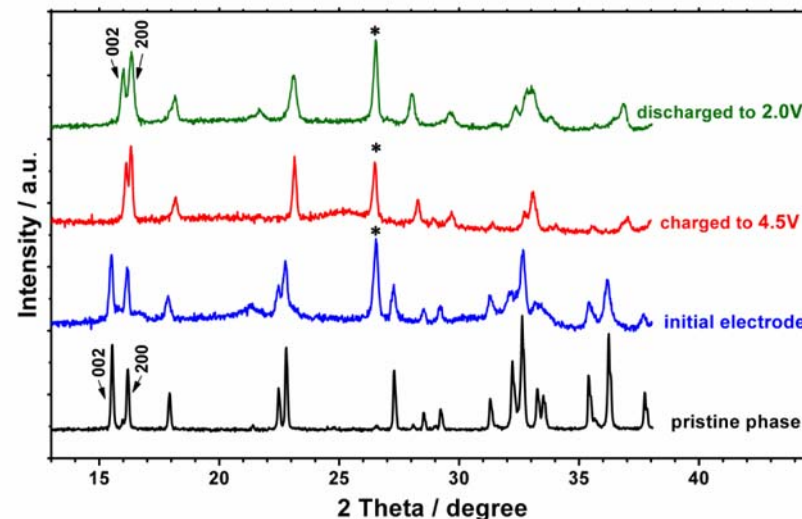
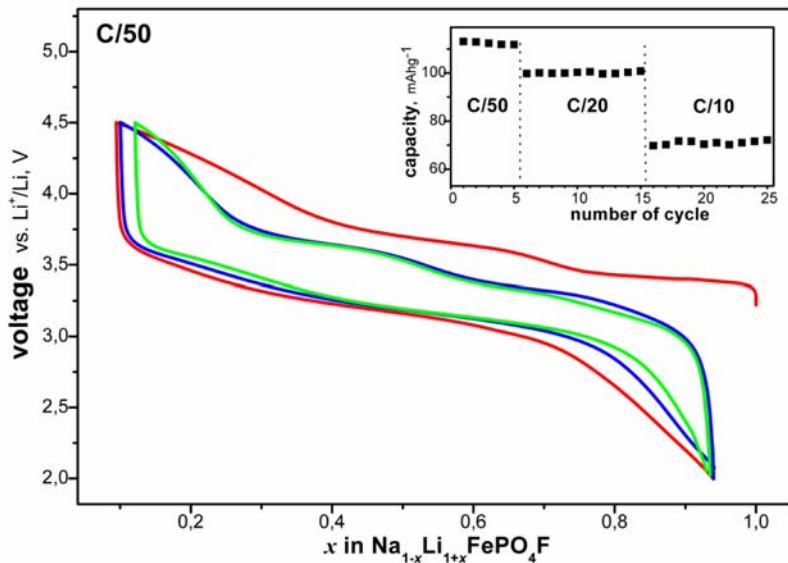
3D структура не образуется при твердотельном синтезе: $\text{LiF} + \text{LiFePO}_4$

Подход: синтез $\text{NaLiFePO}_4\text{F}$ и электрохимическое замещение Na^+ на Li^+ в ячейке



Na^+ и Li^+ занимают
различные позиции

Электрохимические свойства $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$



EDX:

Исходный

После 6
циклов

Преимущества:

- 1) Твердый раствор – быстрая кинетика
- 2) Малые изменения объема (1.7%)
- 3) Возможность деинтеркаляции 2 Li (емкость возрастет на 70% vs. LiFePO_4)

N.R. Khasanova et al., Chemistry of materials (2012)

Возможные направления развития?

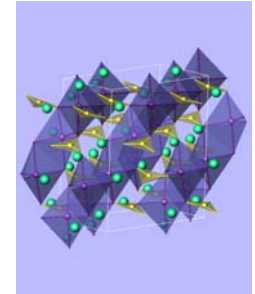
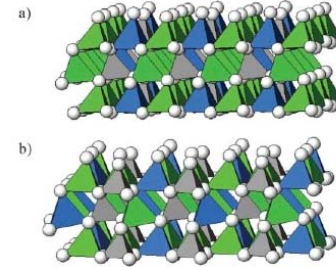
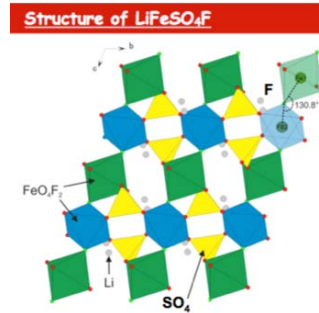
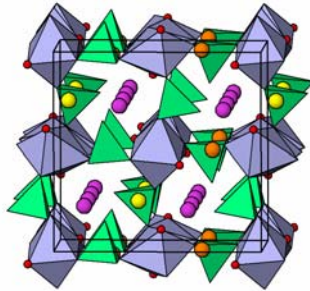
1) Новые типы электродных материалов:

Фторфосфаты

Фторсульфаты

Силикаты

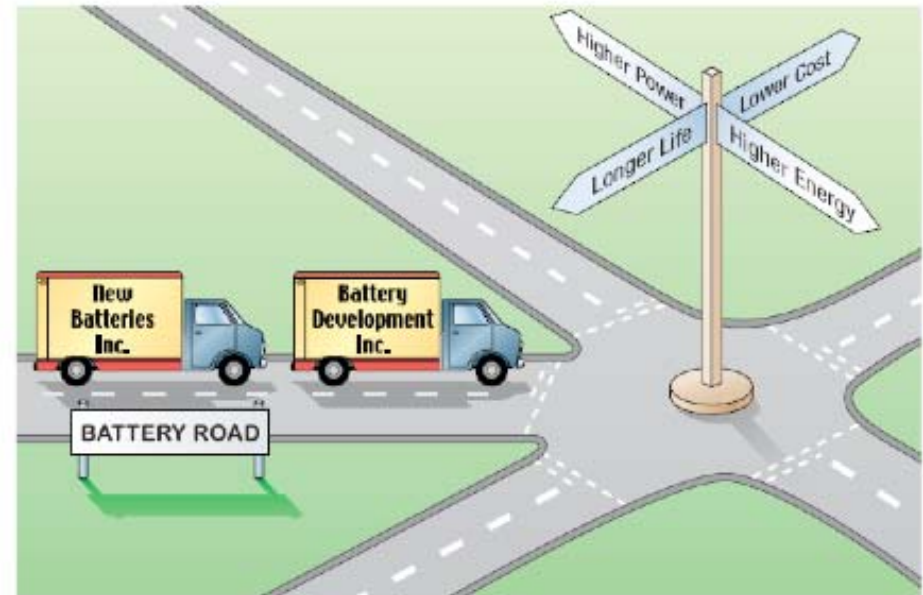
Бораты и др.



2) Новые электролиты

3) Нанокompозиты

4) Магниевые аккумуляторы



Различные электроды – различное применение!

Благодарности

Н.Р. Хасанова
А. Гаврилов
О.А. Дрожжин

Artem Abakumov
Antwerp
Joke Hadermann
Gustaaf Van Tendeloo

Claude Delmas
Bordeaux

Поддержка РФФИ

Химический факультет
МГУ им. М.В. Ломоносова

EMAT, RUCA,

ICMCB, CNRS,