

УДК 538.911, 543.424.2, 544.6
DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-3-86-91

**А. Р. Махмутов¹, В. С. Горшков², Б. Н. Слаутин¹
Е. А. Киселёв¹, Д. В. Пелегов¹**

¹ Уральский федеральный университет
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, Россия

² Независимый исследователь
ул. Белинского, 156-100, Екатеринбург, 620142, Россия

dmitry.pelegov@urfu.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФАЗОВОГО СОСТАВА ЖЕЛЕЗОФОСФАТА ЛИТИЯ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА *

При помощи спектроскопии комбинационного рассеяния света проведен анализ фазового состава образцов железозосфата лития, полученных методом твердофазного синтеза. Продемонстрирован эффект индуцированного лазерным излучением распада LiFePO_4 с формированием фазы Fe_2O_3 . С использованием статистического анализа серии измерений сделано предположение о пороговом характере данного эффекта.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, железозосфат лития, спектры КРС.

Введение

В настоящее время материалы, используемые в современных и перспективных литий-ионных аккумуляторах (далее ЛИА), являются одним из наиболее важных объектов исследований материаловедов. За последние четверть века ЛИА уже изменили современную мировую экономику и общество, сделав возможным развитие портативной потребительской электроники. Сегодня ЛИА стали критической технологией для дальнейшего развития электрического транспорта и энергетики. Железофосфат лития (LiFePO_4 , сокращено – LFP) был предложен к использованию в качестве ка-

тодного материала литиевых аккумуляторов относительно недавно, в 1997 г. [1], но уже активно используется в обоих быстрорастущих направлениях. Сегодня LFP является доминирующим типом катодного материала в ЛИА для электрических автобусов, активно используется в пассажирских электромобилях и коммерческом электрическом транспорте. Также ЛИА на базе LFP применяются в стационарных системах накопления электроэнергии для интеллектуальных сетей и альтернативной энергетики. Одной из наиболее важных задач в настоящее время является быстрое наращивание производственных мощностей и оптимизация производства ЛИА для снижения стоимости

* Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ в рамках государственного задания Минобрнауки России (3.6115.2017/8.9) и при поддержке правительства РФ (постановление № 211, контракт № 02.A03.21.0006).

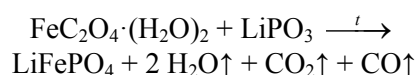
Махмутов А. Р., Горшков В. С., Слаутин Б. Н., Киселёв Е. А., Пелегов Д. В. Исследование особенностей фазового состава железозосфата лития методом спектроскопии комбинационного рассеяния света // Сибирский физический журнал. 2018. Т. 13, № 3. С. 86–91.

конечного продукта. В таких условиях задача выяснения фазового состава LFP, безусловно, является актуальной.

Одной из первых работ по исследованию LiFePO₄ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (СКРС) считается публикация 1974 г. М. Raques-Ledent и Р. Tarte [2], но она посвящена исследованию широкого перечня материалов A^IB^{II}X^VO₄ со структурой оливина (ортофосфаты, арсенаты и ванадаты), и по LFP там приводится мало данных. Далее следует упомянуть классические работы В. И. Фомина с коллегами [3; 4], но они посвящены СКРС исследованиям никель- и кобальтатфосфатов лития. В последующих работах коллектива авторов национальной лаборатории им. Лоренса в Беркли совместно с Калифорнийским университетом в Беркли [5; 6] по исследованию композитов LFP с углеродом (LFP/C) спектры КРС приводятся, но интенсивные полосы углеродной добавки практически полностью подавляют спектр LFP. Первыми детальными работами можно назвать классические работы С. М. Burba [7] (2004 г.) и Paraguassu et al. [8] (2005 г.). После этого было опубликовано большое количество работ с результатами исследования фазового состава LFP и LFP/C методом СКРС, но чаще всего в них СКРС используется как вспомогательный метод в дополнение к рентгенофазовому анализу (РФА).

Синтез железофосфата лития и углеродных композитов на его основе

Образцы LFP были получены методом твердофазного синтеза в инертной газовой среде из дигидрата оксалата железа FeC₂O₄·(H₂O)₂ и метафосфата лития LiPO₃ по следующей реакции:



Синтез проводился в 4 стадии. На первой стадии производился отжиг с повышением температуры со скоростью 5 °С/мин до достижения 150 °С и последующей двухчасовой выдержкой при этой температуре. На первой стадии синтеза происходят как дегидратация дигидрата оксалата железа (140 °С), так и удаление следов воды, по-

скольку исходный метафосфат лития очень гигроскопичен. Синтез целевого продукта идет при температурах начиная с 600 °С [9], поэтому последующие стадии включают в себя размол, нагрев и выдержку в диапазоне температур 600÷750 °С, при этом уменьшаются концентрации промежуточных фаз и растет концентрация целевого продукта – LFP. Такая последовательность ступеней синтеза предотвращает плавление реагентов и промежуточных продуктов. Далее из синтезированного и аттестованного нами LFP был получен композит LFP/C методом разложения сахарозы *in situ*.

Аттестация LFP методом рентгенофазового анализа

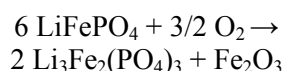
После проведения всех стадий синтеза полученный образец был проанализирован методом РФА с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000 Maxima фирмы «Shimadzu» (Япония). Съемку образцов проводили с использованием Cu-Kα-излучения (λ = 1,541874 Å) в интервале углов 10° ≤ 2θ ≤ 100° с шагом 0,04° и выдержкой 1,5 с в каждой точке. Идентификация фаз была выполнена в программе Match с использованием базы данных ICDD PDF-2. Оценка процентного содержания каждой наблюдаемой фазы была проведена методом Ритвельда с использованием программного пакета FullProf. Проведенный РФА показал содержание целевой фазы более 99 масс. %.

Аттестация LFP методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

Хотя метод РФА является наиболее распространенным способом идентификации примесных фаз, в некоторых случаях, как нами было показано ранее [10], более продуктивен такой метод исследования фазового состава вещества, как спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). Измерения производились с помощью конфокального КРС спектрометра Alpha 300 AR (WiTec, Германия) с 633-нанометровым лазером и объективом с 10× увеличением (диаметр исследуемой области около 1 мкм). Серийная съемка спектров КРС производилась при помощи пьезостолика и комплектного ПО ControlFour 4.1 с шагом сканирования 5 мкм вдоль прямой линии.

Результаты и обсуждение

Основной сложностью проведения исследований фазового состава LFP при помощи спектроскопии КРС в кислородной атмосфере является индуцированный возбуждающим лазерным излучением окислительный распад LFP с образованием оксида железа (III) Fe_2O_3 по формуле



Поскольку РФА показал концентрацию целевой фазы более 99%, то можно предположить образование Fe_2O_3 в ходе измерений спектров КРС. В этом случае в спектре наряду с пиками, характерными для LFP, появляются интенсивные пики, типичные для Fe_2O_3 (рис 1, *a*). Хотя данный эффект был описан достаточно давно [11; 12], такие «неправильные» спектры LFP публикуются в большом количестве современных работ и ошибочно приписываются характеристическим пикам LFP (см., например, [13]). В работе [8] проводится одно из наиболее детальных исследований данной проблемы и дается рекомендация использовать возбуждающее лазерное излучение с малой мощностью.

Проведение серии измерений с использованием лазерного излучения с минимально возможной мощностью, но с большим временем накопления и тремя усреднениями, показало, что пики, соответствующие Fe_2O_3 , если и присутствуют, то с существенно меньшей интенсивностью (рис. 1, *б*).

Следующей задачей исследования было определение того, насколько воспроизводимым является эффект разложения LFP, индуцированного возбуждающим излучением. Для этого было произведено сканирование поверхности образца с измерением последовательности из 40 спектров вдоль одной линии с шагом 5 мкм. Большая часть полученных спектров относилась либо к «чистым» спектрам LFP (16 спектров, см. рис. 2, *a*), либо к спектрам с доминирующими пиками Fe_2O_3 (18 спектров, см. рис. 2, *б*). Еще 4 спектра имели меньшее значение «сигнал / шум», но при этом могут быть отнесены к LFP, и последние два спектра представляли собой типичные спектры LFP, но с очень интенсивным пиком непонятного происхождения, расположенного около 670 см^{-1} . Можно предположить существование порогового значения интенсивности возбуждающего излучения, выше которого наблюдается окислительный распад LFP.

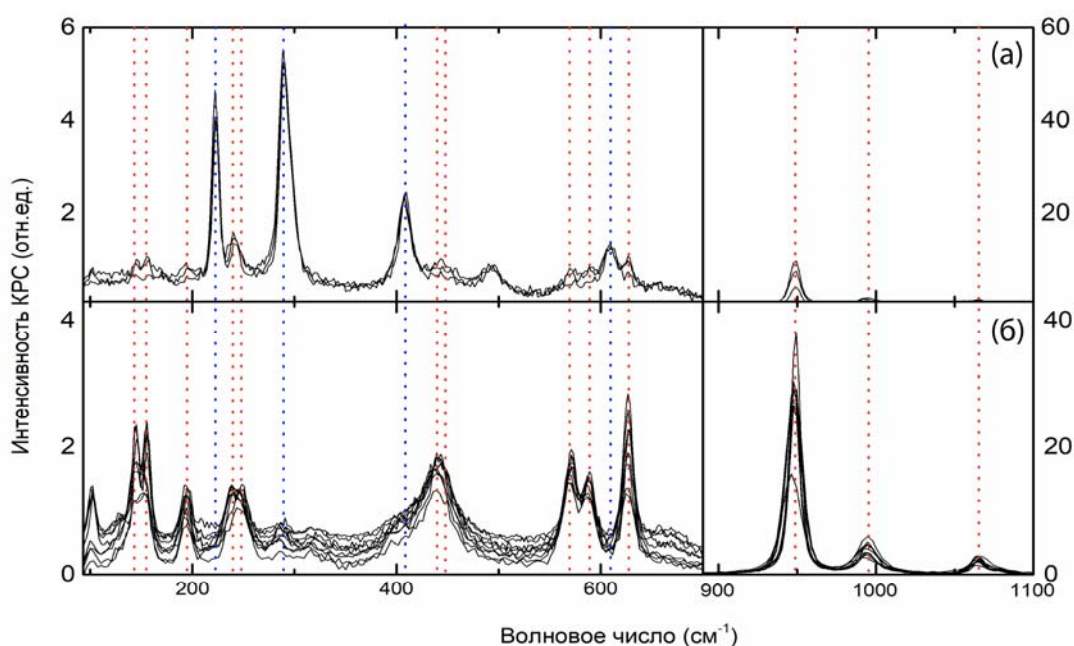


Рис. 1. Два типа спектров КРС на одном и том же образце LFP: *a* – с типичными для Fe_2O_3 пиками; *б* – практически без пиков Fe_2O_3 (красные пунктирные линии соответствуют характеристическим пикам LFP, синие – пикам Fe_2O_3 ; области ниже и выше 850 см^{-1} приведены с разным масштабом для удобства сравнения)

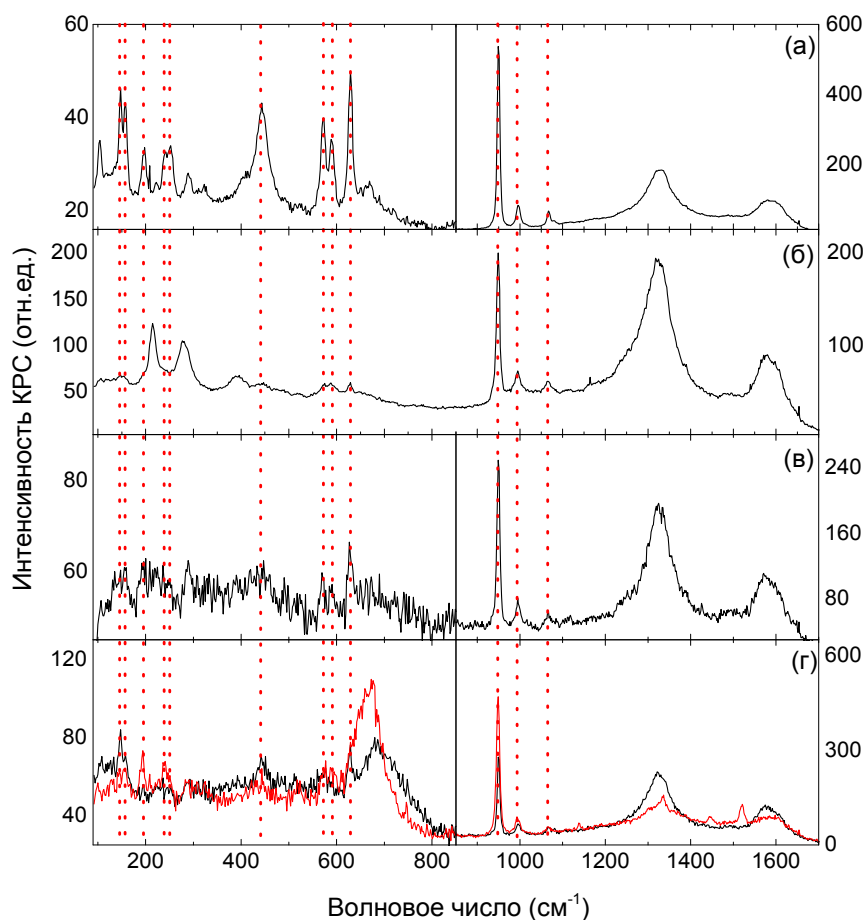


Рис. 2. Четыре типа спектров КРС композита LFP/C: *a* – без пиков Fe_2O_3 (усреднение по 16 спектрам); *б* – с пиками Fe_2O_3 (усреднение по 18 спектрам); *в* – малоинтенсивные спектры с малым значением «сигнал / шум» (усреднение по 4 спектрам); *г* – два спектра LFP с интенсивным пиком неясного происхождения. На рисунках *a*, *в* и *г* области ниже и выше 850 см^{-1} приведены с разным масштабом для удобства сравнения

Можно привести два возможных объяснения того, что измерения в одинаковых условиях приводят к разным результатам. Во-первых, неупругое рассеяние возбуждающего излучения могло протекать по-разному вследствие неоднородной морфологии образца или неоднородности нанесенного углеродного покрытия, что вполне естественно для порошковых композитных материалов. Во-вторых, данный эффект может быть обусловлен разной степенью отклонения от стехиометрии отдельных частиц образца и наличия дефектов структуры, что может повысить или понизить вероятность перехода возбуждающего излучения в тепло. Для более точного описания процесса индуцированного светом разложения LFP необходимо проведение детальных теоретических расчетов.

Дополнительный пик вблизи 670 см^{-1} наблюдается во многих полученных спектрах LFP. Более того, этот пик можно наблюдать и в работах других авторов, в том числе в классической работе [8]. Такие «дополнительные» пики могут быть вызваны наличием дефектов структуры, которые меняют симметрию материала и делают активными неактивные колебательные моды.

Заключение

В работе исследовались образцы железофосфата лития LiFePO_4 , полученные методом твердофазного синтеза. Методом спектроскопии КРС проведено исследование фазового состава и показано (1) разложение материала с формированием Fe_2O_3 и (2) наличие дополнительных пиков в спектре LFP

вблизи 670 см^{-1} , которые не могут быть отнесены ни к чистому LFP, ни к Fe_2O_3 . Проведение серии измерений спектров позволило выявить пороговую природу данного эффекта. Для корректной интерпретации не идентифицированных ранее пиков предлагается проведение дополнительных экспериментов и детальных теоретических расчетов колебательных спектров для LFP с дефектной структурой.

Список литературы

1. *Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Godenough J. B.* Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries // *Journal of The Electrochemical Society*. 1997. Vol. 144. Is. 4. P. 1188–1194.
2. *Paques-Ledent M. T., Tarte P.* Vibrational studies of olivine-type compounds-II Orthophosphates, -arsenates and -vanadates $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{II}}\text{X}^{\text{V}}\text{O}_4$ // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. 1974. Vol. 30. Is. 3. P. 673–689.
3. *Fomin V. I., Gnezdilov V. P., Kurnosov V. S., Peschanskii A. V., Eremenko V. V., Rivera J.-P., Gentil S.* Light scattering in LiCoPO_4 single crystal: analysis of the vibrational spectrum // *Физика низких температур*. 1999. Т. 25, вып. 10. С. 1107–1111.
4. *Fomin V. I., Gnezdilov V. P., Kurnosov V. S., Peschanskii A. V., Eremenko V. V., Schmid H., Rivera J.-P., Gentil S.* Raman scattering in LiNiPO_4 single crystal // *Физика низких температур*. 2002. Т. 28, вып. 3. С. 288–296.
5. *Doeff M. M., Hu Y., McLarnon F., Kostecki R.* Effect of Surface Carbon Structure on the Electrochemical Performance of LiFePO_4 // *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2003. Vol. 6. Is. 10. P. A207–A209.
6. *Hu Y., Doeff M. M., Kostecki R., Fiñones R.* Electrochemical Performance of Sol-Gel Synthesized LiFePO_4 in Lithium Batteries // *Journal of The Electrochemical Society*. 2004. Vol. 151. Is. 8. P. A1279–A1285.
7. *Burba C. M., Frech R.* Raman and FTIR Spectroscopic Study of Li_xFePO_4 ($0 \leq x \leq 1$) // *Journal of The Electrochemical Society*. 2004. Vol. 151. Is. 7. P. A1032.
8. *Paraguassu W., Freire P. T. C., Lemos V., Lala S. M., Montoro L. A., Rosolen J. M.* Phonon Calculation on Olivine-like LiMPO_4 (M = Ni, Co, Fe) and Raman Scattering of the Iron-Containing Compound // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2005. Vol. 36. Is. 3. P. 213–220.
9. *Кудрявцев Е. Н., Сибиряков Р. В., Агафонов Д. В., Нараев В. Н.* Синтез катодного материала LiFePO_4 с использованием стадии механохимической активации исходных веществ в жидкой среде // *Современные проблемы науки и образования*. 2012. № 5. С. 1–10.
10. *Pelegov D. V., Slautin B. N., Gorshkov V. S., Zelenovskiy P. S., Kiselev E. A., Kholkin A. L., Shur V. Ya.* Raman spectroscopy, “big data”, and local heterogeneity of solid state synthesized lithium titanate // *Journal of Power Sources*. 2017. Vol. 346. P. 143–150.
11. *Burba C. M., Palmer J. M., Holinsworth B. S.* Laser-Induced Phase Changes in Olivine FePO_4 : A Warning on Characterizing LiFePO_4 -Based Cathodes with Raman Spectroscopy // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2009. Vol. 40. No. 2. P. 225–228.
12. *Bai Y., Yin Y., Yang J., Qing C., Zhang W.* Raman Study of Pure, C-Coated and Co-Doped LiFePO_4 : Thermal Effect and Phase Stability upon Laser Heating // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2011. Vol. 42. No. 4. P. 831–838.
13. *Wang X., Feng Z., Huang J., Deng W., Li X., Zhang H., Wen Z.* Graphene-Decorated Carbon-Coated LiFePO_4 Nanospheres as a High-Performance Cathode Material for Lithium-Ion Batteries // *Carbon*. 2018. Vol. 127. P. 149–157.

A. R. Makhmutov¹, V. S. Gorshkov², B. N. Slautin¹, E. A. Kiselev¹, D. V. Pelegov¹

¹ Ural Federal University
19 Mir Str., Ekaterinburg, 620002, Russian Federation

² Independent researcher
156-100 Belinskiy Str., Ekaterinburg, 620142, Russian Federation

dmitry.pelegov@urfu.ru

RAMAN STUDY OF PECULIARITIES OF LITHIUM IRON PHOSPHATE PHASE COMPOSITION

Phase analysis of solid-state synthesized lithium iron phosphate samples was performed, using Raman spectroscopy. The effect of the probing laser-induced decay of LiFePO_4 with the formation of the Fe_2O_3 phase is demonstrated. Statistical analysis of a series of measurements allowed us to assume the critical nature of this effect.

Keywords: lithium ion batteries, LiFePO_4 , Raman spectra.

For citation:

Makhmutov A. R., Gorshkov V. S., Slautin B. N., Kiselev E. A., Pelegov D. V. Raman Study of Peculiarities of Lithium Iron Phosphate Phase Composition. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 3, p. 86–91. (in Russ.)

DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-3-86-91