

УДК 541.138

## LiFeVO<sub>4</sub> ЯК КАТОДНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ ЛІТІЄВИХ ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

Я. Ковалишин\*, Т. Новіцький, Б. Остапович, Т. Гречух

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6/8, 79005 Львів, Україна  
kovalyshyn@yahoo.com*

Синтезовано сполуку LiFeVO<sub>4</sub> та приготовлено електроактивний матеріал на основі синтезованої сполуки та терморозширеного графіту. Сконструйовано літєві джерела струму з катодом на основі цього матеріалу, визначено їх заряд-розрядні характеристики. Виявлено, що розрядні характеристики елементів на основі LiFeVO<sub>4</sub> є високими, однак сьогодні залишилась нерозв'язаною проблема здійснення перезаряду цих елементів.

*Ключові слова:* літій-залізо ванадат, літєві джерела струму, заряд-розрядні характеристики.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5902.486>

Серед досліджених за останні роки катодних матеріалів одним з найбільш перспективних щодо промислового використання вважають літійвмісний фосфат заліза LiFePO<sub>4</sub>. Для дослідження вибрано аналогічну сполуку, в якій атом Фосфору замінено на Ванадій – LiFeVO<sub>4</sub>. У цьому випадку і Залізо, і Ванадій можуть змінювати свої ступені окиснення під час редокс-процесів, що може дати змогу покращити емнісні характеристики електроактивних матеріалів на основі цієї сполуки. Матеріали типу LiMVO<sub>4</sub> (M = Co, Ni, Mn) привертають увагу через їх можливе застосування як катодних матеріалів у літій-іонних батареях. LiNi(II)VO<sub>4</sub> і LiCo(II)VO<sub>4</sub> кристалізуються в шпінелі кубічної структури, літій разом з двовалентним катіоном посідають октаедричні місця в непорядкованій манері. Ванадій перебуває в тетраедричному оточенні, що характерно для цього атома в ступені окиснення +5, структуру можна розглядати як ортованадат. У той час, як ці три ванадати стабільні та їх легко синтезувати, LiFeVO<sub>4</sub> не був досліджений протягом тривалого часу. З початку 1960-х років XX ст., G. Blasse зі співр. [1] досліджували сполуки типу LiMe<sup>3+</sup>Me<sup>4+</sup>O<sub>4</sub> і LiMe<sup>2+</sup>Me<sup>5+</sup>O<sub>4</sub>. Тоді вважалося, що LiFeVO<sub>4</sub> не можна буде отримати, припускалось, що це буде пов'язано з нестабільністю Fe<sup>2+</sup> та V<sup>5+</sup>. Наприклад, Ленгле досліджував систему LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>–Li<sub>4</sub>V<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Він також спробував розрахувати розподіл атомів на октаедричних і тетраедричних структурах по відносних інтенсивностях дифракційних ліній і магнітних моментів зразка. Інші спроби сформувати матеріал LiFeVO<sub>4</sub> були зроблені М. Hayashibira та ін. [2], який намагався добути кінцевий продукт, використовуючи n-BuLi. Таке літїювання виявилось успішним для малих кількостей допуючого агента (x < 0,3 в Li<sub>x</sub>FeVO<sub>4</sub>), проте спроба збільшити вміст літію призвела до розкладання

$\text{LiFeVO}_4$  до  $\text{V(IV)O}_2$ ,  $\text{LiFe(III)O}_2$  і  $\text{Li}_x\text{FeVO}_4$  ( $x < 0,3$ ), показуючи, що в такій ситуації пара  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$  володіє окиснювально-відновною активністю в системі, що також було підтверджено спектроскопічними вимірюваннями [3].

У цьому дослідженні  $\text{LiFeVO}_4$  синтезували за допомогою змішування стехіометричних кількостей ванадій (V) оксиду ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) та літій гідроксиду ( $\text{LiOH}$ ), після чого отриманий розчин та розчин солі Мора  $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  змішували за нагрівання ( $\text{Fe}:\text{V}:\text{Li} = 1:1:1$ ) [4]. Після висушування у вакуумній печі отриману суміш розтирали у ступці та перемішували з графітом. У конструюванні елементів використано електроактивний матеріал на основі літій-залізо ванадату та графіту з масовим співвідношенням 7:1.

Позитивні електроди виготовляли шляхом надресовування електроактивного матеріалу на нікелеву сітку за тиску  $250 \text{ кг/см}^2$ . Площа електрода становила  $8 \text{ см}^2$ .

Літій для негативного електрода попередньо механічно очищали та промивали спиртом від залишків масла, в якому зберігався метал, далі висушували його фільтрувальним папером. Літій наносили пресуванням на латунну сітку. Площа електрода становила  $8 \text{ см}^2$ .

Елементи виготовляли за триелектродною схемою: використовували один катод та два аноди, електроліт – 2 М розчин  $\text{LiClO}_4$  в етиленкарбонаті. Вивчали електричні характеристики елементів, розряджаючи їх за постійного опору зовнішнього кола 300 Ом.

У конструюванні елемента I використано композит на основі графіту і  $\text{LiFeVO}_4$  у співвідношенні 1:7. Проведено дослідження розрядних характеристик елемента. Зміну струму та напруги з часом для нульового циклу заряд-розряду зображено на рис. 1, 2. Як бачимо з отриманих результатів, розрядні струм і напруга зменшуються доволі плавно.

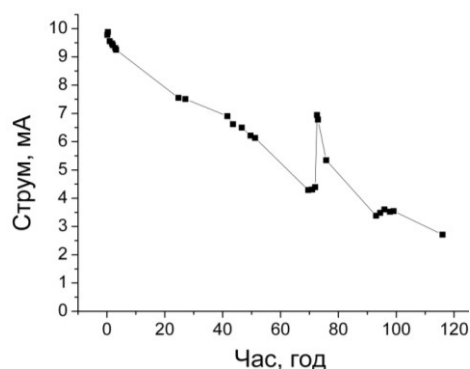


Рис. 1. Залежність сили струму від часу розряду елемента I

Fig. 1. Current dependence of the discharging time of element I

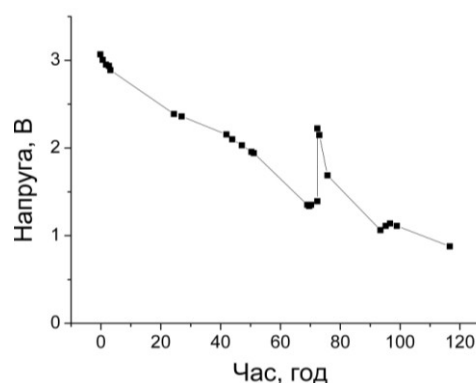


Рис. 2. Залежність напруги від часу розряду елемента I

Fig. 2. Voltage dependence of the discharging time of element I

Заряд-розрядні характеристики досліджуваного елемента наведено в табл. 1.

Результати досліджень цього ХДС свідчать про досить високі значення розрядних ємності та енергії. За первинного розряду опір був доволі низьким порівняно з попередніми елементами. Це можна пояснити тим, що не простежувалось утворення значних пасивуючих плівок на літійових електродах під час розряду та заряду елемента.

Таблиця 1

Заряд-розрядні характеристики елемента I

Table 1

Charge-discharge characteristics of element I

Цикл	Q, мА·год	Q <sub>питт</sub> , мА·год/г	W, мВт·год	W <sub>питт</sub> , мВт·год/г	η <sub>Q</sub> , %	η <sub>W</sub> , %	г, Ом	U <sub>р.к.</sub> , В
Розряд 0	674,89	178,45	1378,78	364,56	—	—	30,4	3,38
Заряд 1	559,54	147,95	1966,29	519,83	—	—	—	—
Розряд 1	113,40	29,98	131,80	34,85	20,27	6,7	93,6	3,05

Q<sub>питт</sub>, W<sub>питт</sub> – розрядні ємність та енергія, віднесені до 1 (г) електроактивної суміші позитивного електрода (LiFeVO<sub>4</sub> + графіт).

Низькі електричні характеристики елемента I після перезаряду можна пояснити тим, що нам не вдалось провести коректно заряд елемента. Під час заряду спостерігались відносно високі струми заряду, які після нетривалого часу заряджання починали дуже стрімко зростати. Причиною цього, очевидно, є процеси дендритоутворення на поверхні літєвого електрода. Утворені дендрити в певний момент свого росту призводять до внутрішнього короткого замикання в елементі, що й зумовлює різке збільшення струму. Хоча високі струми заряджання свідчать про високу швидкість дифузії іонів літію в електроактивному матеріалі позитивного електрода. Це свідчить про перспективність LiFeVO<sub>4</sub> як електроактивного матеріалу перезаряджуваних літєвих джерел струму на його основі.

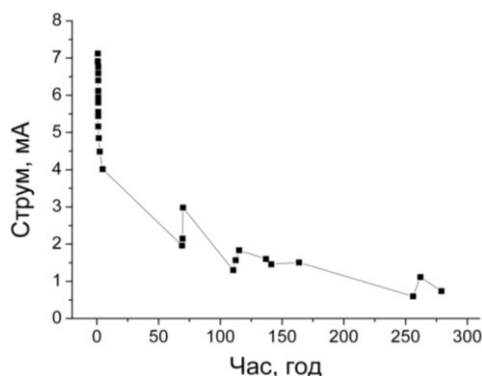


Рис. 3. Залежність сили струму від часу розряду елемента II

Fig. 3. Current dependence of the discharging time of element I

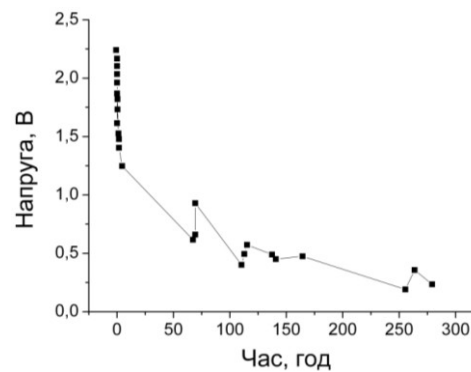


Рис. 4. Залежність напруги від часу розряду елемента II

Fig. 4. Voltage dependence of the discharging time of element I

У конструюванні елемента II також використано композит на основі графіту і LiFeVO<sub>4</sub> у співвідношенні 1:7. З метою запобігання росту дендритів на поверхню літєвих електродів напесовували графіт, у який могли б інтеркалюватись атоми літію під час відновлення останнього.

Проведено дослідження розрядних характеристик елемента II за опору зовнішнього ланцюга 300 Ом. Зміну струму та напруги з часом для нульового заряд-розрядного циклу подано на рис. 3, 4. Як бачимо з отриманих результатів розрядні струм і напруга зменшуються більш швидко порівняно з елементом I.

Таблиця. 2

Заряд-розрядні характеристики елемента II

Table 2

Charge-discharge characteristics of element I I

Цикл	Q, мА·год	Q <sub>питт</sub> , мА·год/г	W, мВт·год	W <sub>питт</sub> , мВт·год/г	η <sub>Q</sub> , %	η <sub>W</sub> , %	г, Ом	U <sub>р.к.</sub> , В
Розряд 0	445,8	107,52	343,8	82,92	–	–	74,6	3,47
Заряд 1	20,29	4,90	84,5	20,38	–	–	–	–
Розряд 1	15,41	3,72	20,32	4,90	76	24	138,4	3,7

Q<sub>питт</sub>, W<sub>питт</sub> – розрядні ємність та енергія, віднесені до 1 (г) електроактивної суміші позитивного електрода (LiFeVO<sub>4</sub> + графіт).

Сконструйований елемент виявив високі розрядні характеристики (табл. 2). Однак процес перезарядження елемента відбувався за дуже низьких значень струмів. Розрядні характеристики елемента після заряду виявилися дуже низькими внаслідок того, що кількість електрики, витрачена на заряд, була дуже малою. Причиною цього, найімовірніше, є формування пасивуючої плівки на поверхні літійового електрода, яка унеможливує прямий контакт графіту з літієм. Наслідком цього є те, що графітовий шар, по суті, не бере участь в електрохімічному процесі, а виконує роль додаткового сепаратора. Це, своєю чергою, призводить до збільшення міжелектродної віддалі в елементі і, відповідно, збільшення внутрішнього опору та ускладнює процес функціонування елемента. Додатковим підтвердженням цього є суттєво вищі внутрішні опори елемента II у нульовому та першому циклах заряду-розряду.

Отримані розрядні характеристики елементів на основі LiFeVO<sub>4</sub> є на рівні кращих зразків літійових хімічних джерел струму [5. 6], однак наразі залишилась нерозв'язаною проблема здійснення перезаряду цих елементів.

Наведені у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (держбюджетна тема ХФ56-Ф “Нанокompозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями”, № держреєстрації: 0117U001235).

1. Blasse G. The structures of ZnLiVO<sub>4</sub> and ZnLiNbO<sub>4</sub> // J. Inorg. and Nuclear Chem. 1963. Vol. 25. P. 136. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(63\)80223-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(63)80223-7)
2. Hayashibara M., Eguchi M., Miura T. and Kishi T. Lithiation characteristics of FeVO<sub>4</sub> // Solid State Ionics. 1997. Vol. 98. P. 119–125. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00107-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00107-0)
3. Selvasekarapandian S., Bhuvanawari M. S., Fujihara S., Koji S. A comparative study of structural and impedance spectroscopic analysis of Li<sub>x</sub>MVO<sub>4</sub> (M = Ni, Co; X = 0,8, 1,0, 1,2) // Acta Mater. 2006. Vol. 54. P. 1767–1776. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.11.040>
4. Park K. S. Son J. T., Chung H. T. Synthesis of LiFePO<sub>4</sub> by co-precipitation and microwave heating // Electrochem. commun. 2003. Vol. 5. P. 839–842. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2003.08.005>

5. *Kiehne H. A.* Battery Technology Handbook, 2nd edition // Marcel Dekker Inc., Cimarron Road, Monticello. New York, 2003. 520 p.  
DOI: [https://archive.org/details/batterytechnolog00kieh\\_063](https://archive.org/details/batterytechnolog00kieh_063)
6. *de Biasi L., Lieser G., Dräger Ch.* et al. LiCaFeF<sub>6</sub>: A zero-strain cathode material for use in Li-ion batteries // J. Power Sources. 2017. Vol. 362. P. 192–201.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.007>

## LiFeVO<sub>4</sub> – CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM CHEMICAL POWER SOURCES

**Ya. Kovalyshyn\*, T. Novits'kyi, B. Ostapovych, T. Hrechukh**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6/8, 79005 Lviv, Ukraine;  
kovalyshyn@yahoo.com*

LiFeVO<sub>4</sub> was synthesized chemically. Electroactive composite on its base was prepared by mechanical mixing of LiFeVO<sub>4</sub> and graphite in mass ratio 7:1. Lithium power sources numbered **I** and **II** with the prepared composites based cathode were constructed. In the first case we used two lithium anodes and LiFeVO<sub>4</sub>–graphite based cathode (cell **I**). In the second case surface of lithium anodes was covered by pressed graphite layer (cell **II**). Cells charge – discharge characteristics were determined at the external circuit resistance equal to 300 Ohms.

The results of research of these cells indicate high values of discharge capacities and energies. At the primary discharge, the internal resistance was sufficiently low. During the charge of the cell **I** there were relatively high charge currents, which after a short time of charging began to grow very rapidly. Evidently the reason for this is dendrite formation processes on the surface of the lithium electrodes. Generated dendrites lead to an internal short circuit in the cell that causes sharp increase in current. It also led to low values of discharge capacity and energy at the secondary discharge. Also, after overcharging, the internal cell resistance increases. On the other hand, high charging currents indicate a high rate of lithium ions diffusion in the electroactive material of a positive electrode.

Discharge characteristics of cell **II** were slightly lower. Discharge current and voltage decrease faster than for cell **I**. The discharge characteristics of cell **II** after the charge were very low due to the fact that the amount of electricity consumed by the charge was very small. The discharge characteristics after the charge were very low due to the fact that the amount of electricity used for charge was very small. Most likely the reason for this is the formation of a passivation film on the lithium electrode surface. As a result, the direct contact between graphite and lithium becomes impossible and graphite acts as an additional separator. Internal resistance increases and the process of functioning of cell **II** complicates. The obtained results indicate the prospect of LiFeVO<sub>4</sub> as an electrically active material for rechargeable lithium current sources.

*Keywords:* lithium-ferrum (III) vanadate, lithium power sources, charge-discharge properties.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2017  
Прийнята до друку 11.04.2018