

На правах рукописи



Подгорнова Ольга Андреевна

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ LiCoPO_4**

02.00.21 - химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Новосибирск – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: кандидат химических наук
Косова Нина Васильевна

Официальные оппоненты: Келлерман Дина Георгиевна,
доктор химических наук, профессор, ведущий
научный сотрудник Института химии твёрдого
тела Уральского отделения Российской академии
наук, г. Екатеринбург

Кардаш Татьяна Юрьевна,
кандидат химических наук, научный сотрудник
Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского
отделения Российской академии наук, г.
Новосибирск

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения
Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится 12 октября 2016 г. в 10⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 при Институте химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения РАН по адресу: 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии твёрдого тела и механохимии СО РАН: <http://www.solid.nsc.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета, д.х.н.



Шахтшнейдер
Татьяна Петровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время литий-ионная технология – наиболее актуальная и передовая аккумуляторная технология в современном мире. На её развитие тратится больше средств, чем на все остальные виды аккумуляторов вместе взятые. Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются самыми мощными, энергоёмкими и долгоживущими вторичными источниками тока. Удельные характеристики ЛИА в несколько раз превосходят аналогичные показатели для используемых до последнего времени свинцовых, никель-кадмиевых, никель-металл-гидридных аккумуляторов. Они обладают высокими удельными электрохимическими характеристиками и являются безопасными для окружающей среды по сравнению с традиционными химическими источниками тока. Высокие значения плотностей энергии ЛИА обуславливают их широкое применение в качестве автономных источников электроэнергии для питания всевозможной электронной аппаратуры. Они незаменимы на транспорте, в промышленности, в космических аппаратах, в военной технике и во многих других областях жизни современного общества.

Электрохимические характеристики ЛИА сильно зависят от структуры и свойств активных электродных материалов и электролитов. В настоящее время проводятся интенсивные исследования по разработке новых по составу и структуре катодных материалов и новых методов их синтеза, что позволяет улучшить емкостные и мощностные характеристики аккумуляторов. Особое внимание исследователей привлекают катодные материалы на основе ортофосфатов лития и *d*-металлов со структурой оливина LiMPO_4 ($M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$) из-за высокого потенциала окислительно-восстановительной пары M^{2+}/M^{3+} относительно пары Li/Li^+ , который на 1.5-2.0 В выше потенциала соответствующих оксидов вследствие ‘индуктивного эффекта’ М-О-Р, обусловленного высокой ковалентностью связи Р-О в полианионе PO_4^{3-} . Этот эффект обеспечивает стабилизацию структуры оливина и препятствует выделению кислорода из заряженного катодного материала в ходе циклирования. В связи с этим ортофосфаты лития и *d*-металлов более безопасны в применении по сравнению с аналогичными оксидами.

Высоковольтные катодные материалы на основе ортофосфатов лития и кобальта LiCoPO_4 характеризуются высоким значением удельной емкости и энергии по сравнению с другими катодными материалами. Однако широкое их применение ограничено низкой электропроводностью и разложением электролита при высоких напряжениях (выше 4.8 В).

Целью данной работы является исследование условий синтеза наноструктурированных высоковольтных катодных материалов на основе LiCoPO_4/C с применением механической активации, изучение влияния кристаллической структуры и морфологии на их электрохимические свойства.

Исходя из поставленной цели, были сформулированы следующие **задачи**:

1. Разработка механически стимулированного твердофазного синтеза наноструктурированного LiCoPO_4/C : исследование влияния условий синтеза и природы прекурсоров;
2. Изучение структуры, морфологии и электрохимических свойств синтезированного LiCoPO_4/C комплексом современных структурно-морфологических и электрохимических методов;
3. Исследование влияния изовалентного допирования ионами Fe^{2+} на структуру, морфологию и электрохимические свойства LiCoPO_4 ;
4. Исследование влияния модифицирования ионами ванадия на структуру, морфологию и электрохимические свойства LiCoPO_4 ;
5. Изучение механизма интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в структуру допированного и модифицированного LiCoPO_4 .

Научная новизна работы. Была разработана методика твердофазного синтеза катодных материалов на основе LiCoPO_4 с использованием планетарной шаровой мельницы АГО-2. Определены оптимальные параметры синтеза (реагенты, время и условия механической активации (МА), а также температура и продолжительность последующего отжига) для получения хорошо окристаллизованного продукта, не содержащего примесей.

Проведено исследование влияния изовалентного допирования ионами Fe^{2+} на структуру, морфологию и электрохимические свойства LiCoPO_4 . Методом рентгенофазового анализа (РФА) подтверждено образование непрерывного ряда твердых растворов во всем диапазоне концентраций $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$). Методом Мессбауэровской спектроскопии показано, что все ионы железа в структуре твердых растворов находятся в состоянии окисления $2+$ в октаэдрическом окружении. Впервые с помощью *in situ* дифракции синхротронного излучения установлено изменение механизма интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ от двухфазного, характерного для чистых LiCoPO_4 и LiFePO_4 , на однофазный.

Проведено исследование влияния модифицирования LiCoPO_4 ионами ванадия на его структуру, морфологию и электрохимические свойства. Методами РФА и нейтронографии обнаружено образование композитов состава $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ во всем диапазоне концентраций ($0 \leq y \leq 1$) с одновременным частичным замещением ионов кобальта ионами ванадия в фазе LiCoPO_4 (~ 4 %) и образованием вакансий лития. Методом NEXAFS спектроскопии показано, что ионы V в композитах $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, находятся в смешанной степени окисления $3+/4+$.

На защиту выносятся:

1. Методика синтеза катодных материалов на основе LiCoPO_4/C с помощью механически стимулированного твердофазного синтеза.
2. Результаты исследования структуры, морфологии и электрохимических свойств LiCoPO_4/C , полученного твердофазным синтезом с применением механической активации.
3. Влияние изовалентного допирования LiCoPO_4 ионами железа на структуру, морфологию и электрохимические свойства образующихся твердых растворов.
4. Влияние модифицирования LiCoPO_4 ионами ванадия на структуру, морфологию и электрохимические свойства образующихся композиционных материалов $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

Личный вклад автора. Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Автором выполнены синтез катодных материалов, их исследование с помощью методов сканирующей электронной микроскопии, циклической хронопотенциометрии и гальваностатического прерывистого титрования. Автор занимался обработкой дифрактограмм и нейтронограмм, спектров инфракрасной (ИК) спектроскопии, данных электронной микроскопии и циклической хронопотенциометрии. Автор принимал участие в проведении *in situ* исследований дифракции синхротронного излучения на базе синхротронного исследовательского центра DESY (г. Гамбург, Германия). Обсуждение и анализ полученных результатов проводились совместно с научным руководителем к.х.н. Н.В. Косовой. Автор принимал активное участие в обсуждении и написании статей.

Апробация работы. Результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на различных российских и международных конференциях, а также на научных конференциях ИХТТМ СО РАН:

1. 51^я Международная научная студенческая конференция “Студент и научно-технический прогресс” (Новосибирск, 2013);
2. IV International Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies” (Novosibirsk, 2013);
3. 9^я Российская конференция “Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики” (Санкт-Петербург, 2013);
4. 52^я Международная научная студенческая конференция “Студент и научно-технический прогресс” (Новосибирск, 2014);
5. XII International conference on nanostructured materials (NANO 2014) (Moscow, 2014);
6. 34^е Фрумкинские чтения по электрохимии (МГУ, г. Москва, 2015)
7. International Conference “International Battery Association (IBA 2016)” (Nantes, France, 2016).

По результатам работы опубликованы статьи в рецензируемых журналах: «Химия в интересах устойчивого развития», «Журнал структурной химии», «Journal of Materials Chemistry A» (импакт-фактор 7.443), «Journal of Materials and Engineering B» (импакт-фактор 2.169). Результаты работы, опубликованные в статье "Effect of Fe²⁺ substitution on the structure and electrochemistry of LiCoPO₄ prepared by mechanochemically assisted carbothermal reduction" (Journal of Materials Chemistry A) и представленные на 34^х Фрумкинских чтениях по электрохимии (МГУ, г. Москва, 2015), были удостоены диплома и премии им. А.Н. Фрумкина.

Диссертационная работа выполнена в группе материалов для литий-ионных аккумуляторов в рамках плана НИР ФГБУН Института химии твердого тела и механохимии СО РАН и проекта Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-01082).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 10 работ, в том числе, 4 статьи в рецензируемых изданиях и 6 тезисов докладов российских и международных конференций.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы. Материал изложен на 120 страницах и содержит 64 рисунка, 15 таблиц и список литературы из 134 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определены цели и задачи работы, указана научная новизна полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором рассматриваются принцип работы, основные характеристики ЛИА, структура и свойства LiCoPO_4 , методы его синтеза. Принцип действия литий-ионного аккумулятора рассмотрен на примере типичной ячейки, в которой в качестве катода используется LiFePO_4 , а в качестве анода – графит. Описаны процессы, протекающие в ходе заряда и разряда аккумулятора, и основные рабочие характеристики ЛИА, такие как напряжение разомкнутой цепи, рабочее напряжение, циклируемость, емкость ячейки, ее мощность. Рассмотрены ортофосфаты лития и *d*-металлов со структурой оливина LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) в качестве катодных материалов для ЛИА и проведено их сравнение с уже используемыми материалами. Обоснован выбор LiCoPO_4 в качестве объекта исследований. На основании литературных данных подробно описана кристаллическая структура LiCoPO_4 , проведено сравнение различных полиморфных модификаций LiCoPO_4 , рассмотрено влияние условий синтеза на параметры кристаллической решетки. Рассмотрены методы синтеза LiCoPO_4 , представленные в литературе, и обоснован выбор механохимически стимулированного твердофазного синтеза. Большое внимание уделено рассмотрению электрохимических свойств LiCoPO_4 как высоковольтового катодного материала и методам улучшения его электрохимических характеристик.

Во второй главе охарактеризованы реагенты, которые были использованы в данной работе, приведена методика синтеза наноструктурированных высоковольтовых катодных материалов на основе LiCoPO_4 . Указаны условия МА в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением: использовали шары разных диаметров: 3, 5, 8 мм; время активации варьировали в диапазоне 5-10 мин; частота общего вращения барабанов составляла 600 и 900 об/мин. Последующий отжиг МА смеси проводили сначала при 300°C в течение 1 ч в токе аргона, затем в диапазоне температур $450\text{-}750^\circ\text{C}$ в течение 1-3 ч в токе аргона.

Описан комплекс современных структурно-морфологических и электрохимических методов исследования свойств синтезированных катодных материалов, включая РФА,

нейтронографию, термический анализ (ТГ и ДТА), инфракрасную (ИК), мессбауэровскую (ЯГР) и NEXAFS спектроскопии, сканирующую (СЭМ) и просвечивающую электронную микроскопии, спектроскопию ядерного магнитного резонанса (ЯМР), циклическую хронопотенциометрию и метод прерывистого гальваностатического титрования (ГИТТ).

В третьей главе представлены результаты исследований, направленных на поиск оптимальных условий твердофазного синтеза наноструктурированного LiCoPO_4/C и изучение его структурных, морфологических и электрохимических свойств.

Синтез LiCoPO_4 проводили с помощью механически стимулированного твердофазного синтеза с использованием различных соединений кобальта (CoO , $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Co_3O_4 , $\text{Co}(\text{OH})_2$) в смеси с карбонатом лития (Li_2CO_3), гидрофосфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и сажей П-277. Введение сажи в исходную смесь с Co_3O_4 позволяло одновременно осуществлять процессы восстановления Co^{3+} до Co^{2+} и поверхностного модифицирования конечного продукта углеродом.

На рис. 1 приведены дифрактограммы исходных реакционных смесей после МА в зависимости от используемого источника кобальта. Из дифрактограмм следует, что после МА исходные реагенты становятся полностью или частично аморфизованными. Кроме того, отмечено образование промежуточных продуктов, таких как Li_3PO_4 (для МА смесей с оксидами кобальта CoO и Co_3O_4) и $(\text{NH}_4)\text{CoPO}_4$ (для МА смесей с $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$). Образование конечного продукта при данных условиях МА не происходит.

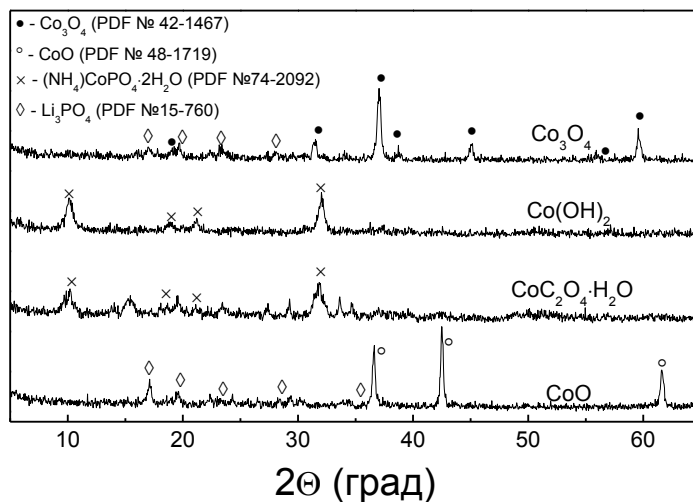


Рис. 1. Дифрактограммы исходных реакционных смесей после МА в зависимости от используемого источника кобальта.

На рис. 2 представлены результаты ТГ и ДТА, полученные для МА и растертой в ступке смеси, состоящей из Li_2CO_3 , $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Нагрев производили в атмосфере гелия со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. На кривых ДТА наблюдается несколько эндотермических пиков в области $100\text{-}400^\circ\text{C}$, связанных с дегидратацией и разложением

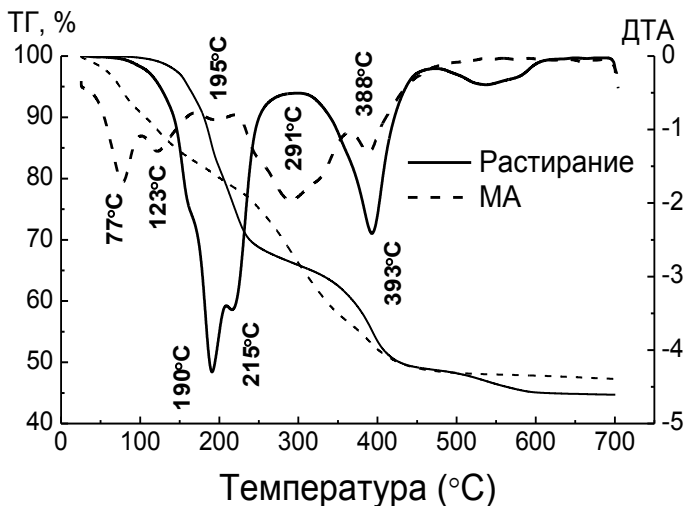


Рис. 2. Кривые ДТА и ТГ, полученные для МА и растертой в ступке смеси состава Li_2CO_3 , $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

сосуществующих модификаций LiCoPO_4 : низкотемпературной с ПГС $Pn2_1a$ и высокотемпературной с ПГС $Pnma$. При 750°C на дифрактограммах присутствуют лишь рефлексы, относящиеся к LiCoPO_4 с ПГС $Pnma$.

Дифрактограммы образцов LiCoPO_4 , синтезированных из различных прекурсоров кобальта при температуре 750°C , соответствуют PDF карточке LiCoPO_4 (№ 78-5576) и индексируются в ромбической сингонии с ПГС $Pnma$. Все образцы являются однофазными; на их дифрактограммах отсутствуют рефлексы примесных фаз. Механически стимулированный твердофазный синтез приводит к получению LiCoPO_4 в наноразмерном состоянии (размер частиц $\sim 100\text{-}200$ нм). Однако для дальнейших исследований был выбран LiCoPO_4 , синтезированный из Co_3O_4 , поскольку метод карботермического восстановления позволяет одновременно осуществлять восстановление Co^{3+} в Co^{2+} и поверхностное модифицирование LiCoPO_4 проводящим углеродом. Роль углерода состоит не только в увеличении электронной проводимости конечного продукта, но и в эффективном торможении роста его частиц в ходе синтеза.

исходных соединений. Для МА смеси наблюдается сдвиг положения этих пиков в сторону более низких температур.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 3) при нагревании МА смеси до 360°C происходит образование низкотемпературной метастабильной полиморфной модификации LiCoPO_4 с ПГС $Pn2_1a$. При 440°C на дифрактограмме присутствуют рефлексы двух

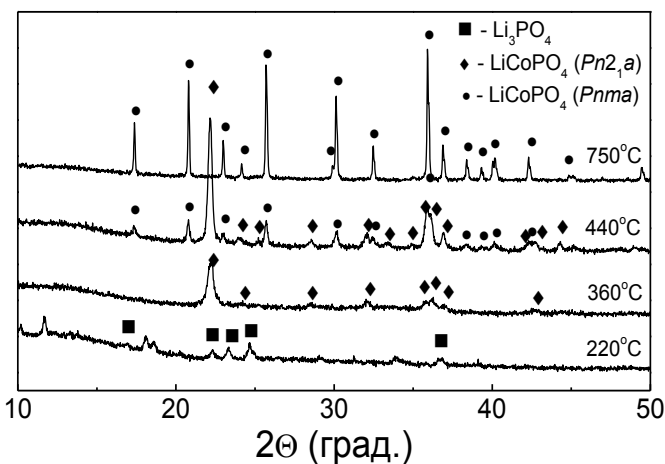


Рис. 3. Дифрактограммы МА смеси Li_2CO_3 , $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и продуктов ее нагревания до различных температур.

Исследование локальной структуры LiCoPO_4 было проведено с помощью ИК и ЯМР спектроскопии. На рис. 4 приведен ИК спектр образца LiCoPO_4 , синтезированного из Co_3O_4 при температуре 750°C . На спектре присутствует две группы полос, преимущественно относящихся к колебаниям PO_4 (точечная группа T_d): валентные ν_1 (синглет) и ν_3 (трижды вырожденные) колебания в области $900 - 1150 \text{ см}^{-1}$ и деформационные ν_2 (дублет) и ν_4 (трижды вырожденные) колебания в области $400 - 650 \text{ см}^{-1}$.

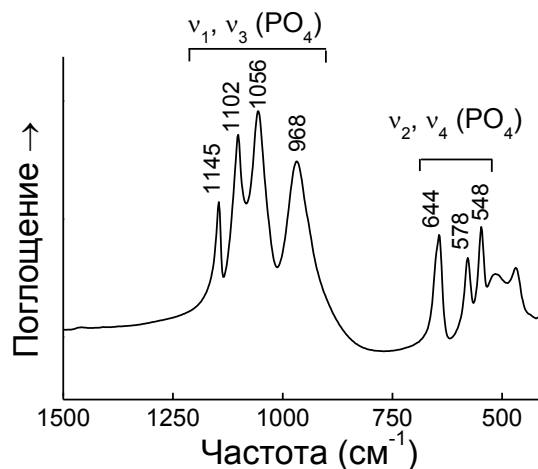


Рис. 4. ИК спектр LiCoPO_4 , синтезированного из Co_3O_4 при температуре 750°C .

Положение линий Li ЯМР в спектрах ортофосфатов лития LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) определяется контактным взаимодействием атомов лития с неспаренными электронами переходных металлов, находящимися на связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталях, перенос которых происходит вдоль цепочек Li-O-M . Знак и величина контактного сдвига зависят от угла связи, ковалентности связи и числа неспаренных электронов в переходном металле. На спектрах ^6Li и ^{31}P MAS ЯМР LiCoPO_4 , а также других

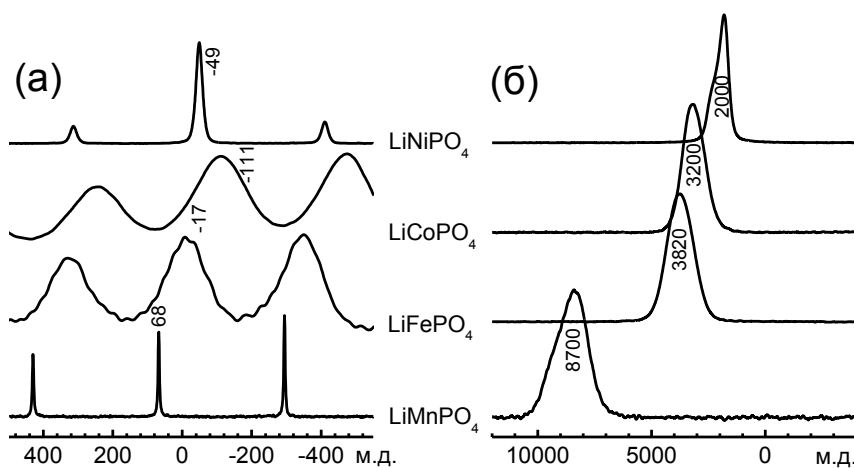
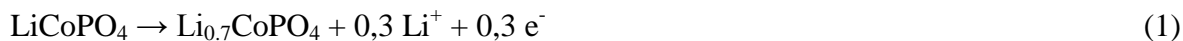


Рис. 5. ЯМР спектры LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$). (а) - спектр ^6Li MAS ЯМР. Приведен сдвиг сигнала; неотмеченные пики являются сателлитами вращения. (б) - спектр ^{31}P ЯМР. Приведено значение центра тяжести спектра.

ортофосфатов лития и d – металлов, наблюдаются единичные линии. Из рис. 5 следует, что величины контактных сдвигов ЯМР ^{31}P в спектрах LiCoPO_4 существенно больше, чем сдвигов ЯМР ^6Li . Это указывает на то, что ковалентность связи P-O-M значительно выше, чем связи Li-O-M .

зависят от природы прекурсора кобальта. Наблюдаемые на зарядной кривой два плато указывают на то, что интеркаляция/деинтеркаляция ионов лития из структуры LiCoPO_4 происходит по двум двухфазным механизмам, характеризующимся образованием промежуточной фазы $\text{Li}_{0.7}\text{CoPO}_4$.

Процесс заряда LiCoPO_4 может быть представлен следующими уравнениями:



Согласно литературным данным, поскольку при деинтеркаляции лития из структуры LiCoPO_4 происходит сильное изменение объема элементарной ячейки ($\sim 7\%$), то промежуточная фаза выполняет роль буфера объема, тем самым обеспечивая стабильность структуры оливина в ходе циклирования. Кроме того, образование промежуточной фазы энергетически выгодно, поскольку энергетический барьер, связанный со структурными превращениями, понижается.

В четвертой главе представлены результаты исследования влияния изовалентного допирования ионами Fe^{2+} на структуру, морфологию и электрохимические свойства LiCoPO_4 . Проведено изучение механизма интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в структуру $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$.

Методом РФА с уточнением по Ритвельду показано, что с помощью механически стимулированного совместного карботермического восстановления Co_3O_4 и Fe_2O_3 в смеси с Li_2CO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ были синтезированы однофазные твердые растворы $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) со структурой оливина во всем интервале концентраций. Дифрактограммы индексируются в ромбической сингонии с пространственной группой $Pnma$. На них отсутствуют рефлексы примесных фаз, которые образуются в результате разложения LiCoPO_4 при его нагреве выше 700°C в течение длительного периода времени.

Полученные из уточнения по методу Ритвельда параметры элементарной ячейки твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) представлены на рис. 6. Видно, что все параметры линейно изменяются в зависимости от содержания железа в образцах: параметры a и b увеличиваются с увеличением содержания Fe вследствие большего ионного радиуса Fe^{2+} ($0,78 \text{ \AA}$) по сравнению с радиусом Co^{2+} ($0,75 \text{ \AA}$), а параметр c уменьшается. Увеличение значения $a \cdot c$ свидетельствует об увеличении поперечного сечения $1D$ каналов вдоль направления b в структуре оливина, что коррелирует с литературными данными.

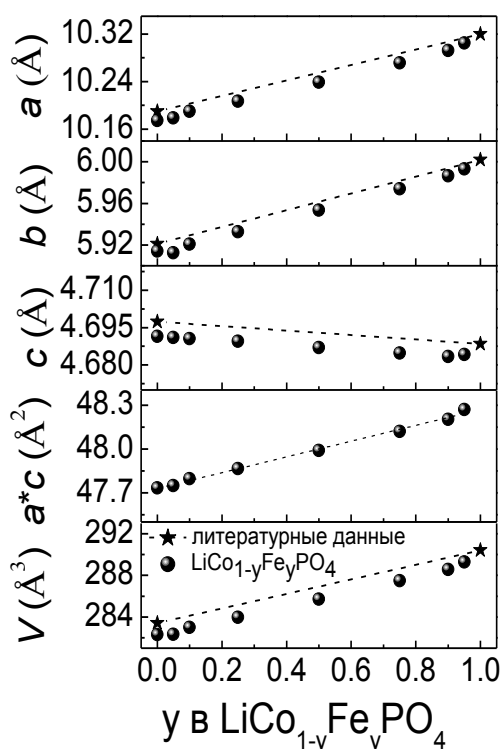


Рис. 6. Зависимость параметров элементарной ячейки твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) от состава.

Локальная структура синтезированных твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) исследована методами ИК и ЯГР-спектроскопии. На ИК спектрах $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ (рис. 7) присутствуют внутримолекулярные колебания группы PO_4 (группа симметрии T_d): симметричные (ν_1) и ассиметричные (ν_3) валентные колебания ($900\text{--}1150 \text{ см}^{-1}$), симметричные (ν_2) и ассиметричные (ν_4) деформационные колебания ($500\text{--}650 \text{ см}^{-1}$). Стоит отметить, что с увеличением содержания Fe в $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ полосы сдвигаются в сторону меньших частот. Хорошо известно, что колебания фосфатов включают не только колебания P и O; поэтому наблюдаемый сдвиг может быть объяснен увеличением ковалентности M-O в твердых растворах при переходе от Co к более электроположительному Fe.

По данным СЭМ не наблюдается значительного отличия морфологии для синтезированных твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$): первичные частицы, имеющие средний размер около 100-200 нм и близкую к сферической форму, объединены в рыхлые вторичные агломераты размером 10-15 мкм. Методом ЭДС спектроскопии подтвержден химический состав образцов, а согласно картам распределения элементов, ионы Fe и Co равномерно распределены по всему объему частиц твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$.

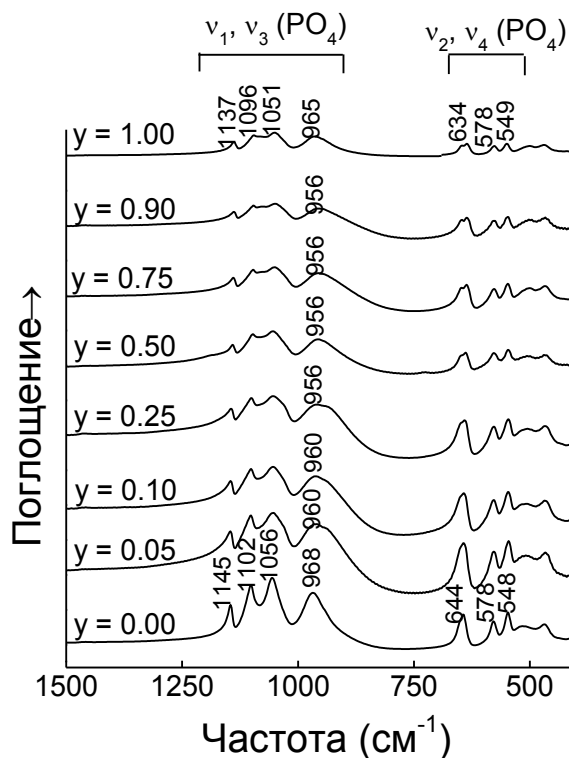


Рис. 7. ИК-спектры синтезированных твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$).

Наблюдаемый на ЯГР спектрах дублет соответствует ионам Fe^{2+} в высокоспиновом состоянии в октаэдрическом окружении в структуре оливина. В таблице 1 представлены значения химического сдвига (IS), квадрупольного расщепления (QS) и ширины линий синтезированных твердых растворов. Они незначительно изменяются для всех составов и соответствуют чистому $LiCoPO_4$. Других примесных железосодержащих фаз не наблюдается, что согласуется с данными, полученными из рентгенофазового анализа.

Таблица 1. Ширина, квадрупольное расщепление (QS), химический сдвиг (IS) и содержание Fe^{2+} для синтезированных твердых растворов $LiCo_{1-y}Fe_yPO_4$, полученные из данных спектроскопии ЯГР.

у в $LiCo_{1-y}Fe_yPO_4$	Ширина, мм/с	QS , мм/с	IS , мм/с	содержание Fe^{2+} , %
0.05	0,26	2,95	1,22	100
0.10	0,25	2,96	1,22	100
0.25	0,27	2,97	1,23	100
0.50	0,33	2,91	1,22	100
0.75	0,31	2,94	1,22	100
0.90	0,31	2,94	1,23	100
1.00	0,36	2,95	1,22	100

При циклировании $LiCo_{1-y}Fe_yPO_4$ участвуют две окислительно-восстановительные пары: Fe^{2+}/Fe^{3+} (в области 3,4 В) и Co^{2+}/Co^{3+} (в области 4,7 В). На рис. 8 показано изменение среднего значения потенциала катодных и анодных пиков для окислительно-восстановительных пар Fe^{2+}/Fe^{3+} и Co^{2+}/Co^{3+} в зависимости от состава $LiCo_{1-y}Fe_yPO_4$. Видно, что среднее значение окислительно-восстановительного потенциала пары Co^{2+}/Co^{3+} уменьшается с увеличением содержания железа

в образцах от 4,79 для $LiCoPO_4$ до 4,76 В для состава $y=0.5$ и до 4.66 В для состава $y=0.9$ (сдвиг достигает значения $\sim 0,13$ В). Среднее значение потенциала пары Fe^{2+}/Fe^{3+} , напротив, увеличивается с увеличением содержания Co и составляет 3,43 В для образца $y=0.9$ и 3.48 В

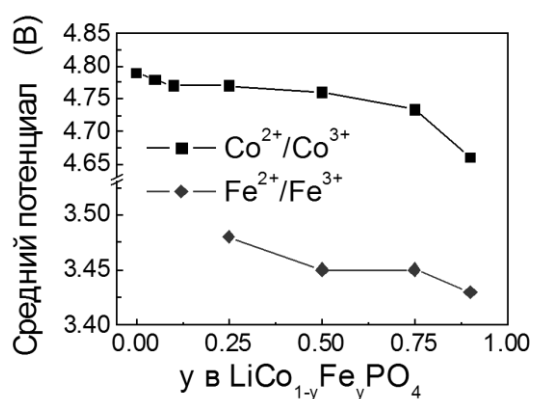


Рис. 8. Среднее значение потенциала катодных и анодных пиков для окислительно-восстановительных пар Fe^{2+}/Fe^{3+} и Co^{2+}/Co^{3+} .

для образца $y=0.25$. Замещение ионов Co^{2+} более электроположительными ионами Fe^{2+} увеличивает ковалентность связи М-О и, тем самым, уменьшает окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ и повышает потенциал пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Сдвиг потенциала пары $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ в сторону меньших напряжений позволит проводить электрохимические исследования, оставаясь в электрохимическом окне стабильности стандартного электролита.

Зависимость разрядной емкости от номера цикла для $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ в диапазоне напряжений 3,0-5,0 В указывает на значительное повышение обратимости емкости при увеличении содержания Fe в образцах (рис. 9). Повышение емкости твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ в сравнении с чистым LiCoPO_4 может быть объяснено увеличением сечения $1D$ каналов, что подтверждается данными рентгенофазового анализа и увеличением ковалентности связи М-О, что следует из ИК спектров.

Основываясь на экспериментальных данных, была вычислена плотность энергии твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ в зависимости от содержания Fe. Сравнение теоретической и практической плотности энергии образцов показано на рис. 10. Видно, что экспериментальная плотность энергии недопированного LiCoPO_4 составляет всего 376

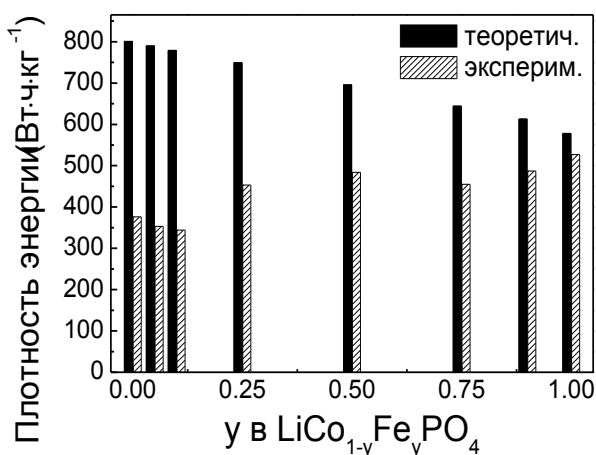


Рис. 10. Сравнение теоретической и практической плотности энергии твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$).

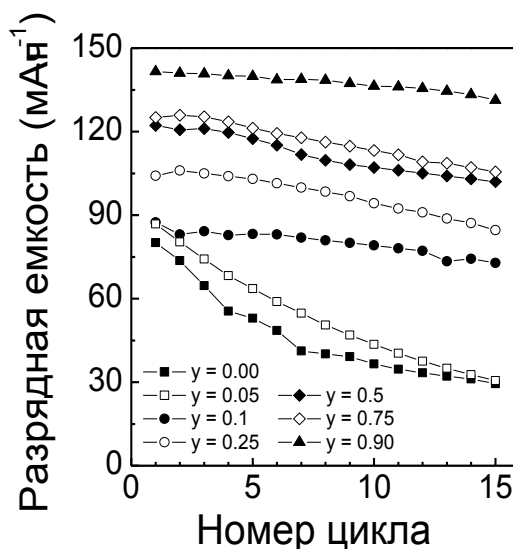


Рис. 9. Зависимость разрядной емкости от номера цикла для твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) в диапазоне напряжений 3,0-5,0 В.

$\text{Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, т.е. 46% от теоретического значения, тогда как плотность энергии $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ увеличивается до $484 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, т.е. 70% от теоретического значения.

Исследование механизма интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ было проведено с помощью *in situ* дифракции СИ. На рис. 11 представлены избранные дифрактограммы $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ во время первого заряда. Видно, что во всем диапазоне напряжений наблюдается

присутствие только одного набора рефлексов, указывающее на смену двухфазного механизма интеркаляции, характерного для недопированного LiCoPO_4 , на однофазный механизм твердых растворов. Сдвиг рефлексов в сторону больших углов происходит вследствие поэтапного окисления ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} и Co^{2+} до Co^{3+} без образования промежуточной фазы. Промежуточная область, в которой происходит переход от одной окислительно-восстановительной пары к другой, характеризуется более заметным сдвигом рефлексов. Переход от двухфазного механизма деинтеркаляции ионов лития в LiCoPO_4 на однофазный механизм в твердом растворе $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ в выбранном диапазоне напряжений установлен нами впервые. Это, несомненно, связано с изменением электронной структуры данного материала и взаимным влиянием ионов Fe и Co на интервал

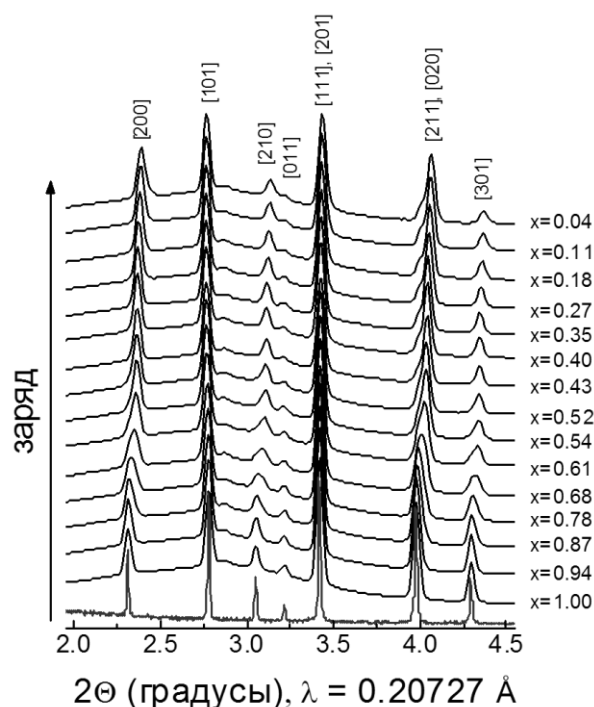


Рис. 11. Избранные дифрактограммы $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$, полученные в ходе циклирования при помощи *in situ* дифракции СИ.

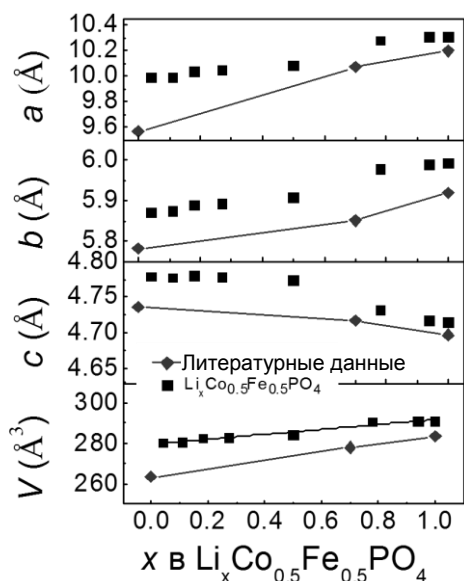


Рис. 12. Изменение параметров ячейки $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ в ходе деинтеркаляции в сравнении с литературными данными для LiCoPO_4 .

смешиваемости начальной и конечной фаз.

На рис. 12 приведены зависимости рассчитанных параметров решетки в ходе деинтеркаляции образцов в сравнении с данными для LiCoPO_4 , $\text{Li}_{0.7}\text{CoPO}_4$ и CoPO_4 , представленными в литературе. Видно, что для $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ изменение параметров решетки при деинтеркаляции носит более плавный характер, чем для недопированного LiCoPO_4 . Изменение объема ячейки (ΔV) составляет 7.0% для LiCoPO_4 и 3.7% для $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$. Эти данные согласуются с расчетами кристаллической и электронной структуры допированного LiCoPO_4 , которые указывают, что допирование в позиции кобальта

может приводить к уменьшению изменения объема структуры LiCoPO_4 в процессе интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития и подавлению образования антиструктурных Li-Co дефектов. Допирование LiCoPO_4 позволяет стабилизировать неустойчивую фазу CoPO_4 , что обеспечивает хорошую обратимость и циклируемость материала.

С помощью метода ГИТТ был проведен расчет коэффициента химической диффузии ионов Li^+ в ходе циклирования $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$. Расчетные значения D_{Li^+} в процессе заряда-разряда $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ изменяются в пределах от 10^{-13} до 10^{-16} $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Чистый LiCoPO_4 имеет коэффициент диффузии $D_{\text{Li}^+} \sim 10^{-15} - 10^{-18}$ $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

В пятой главе приведены результаты исследования влияния модифицирования LiCoPO_4 ванадием на его структуру, морфологию и электрохимические свойства.

На рис. 13 приведены дифрактограммы продуктов, полученных с помощью механически стимулированного карботермического восстановления Co_3O_4 и V_2O_5 , в сравнении с чистыми LiCoPO_4 и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Видно, что все образцы, независимо от их состава, являются двухфазными и состоят из LiCoPO_4 и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. По данным нейтронографических исследований установлено, что, кроме этого, происходит частичное замещение ионов кобальта ионами ванадия в фазе LiCoPO_4 (~ 4 %) и образование вакансий лития.

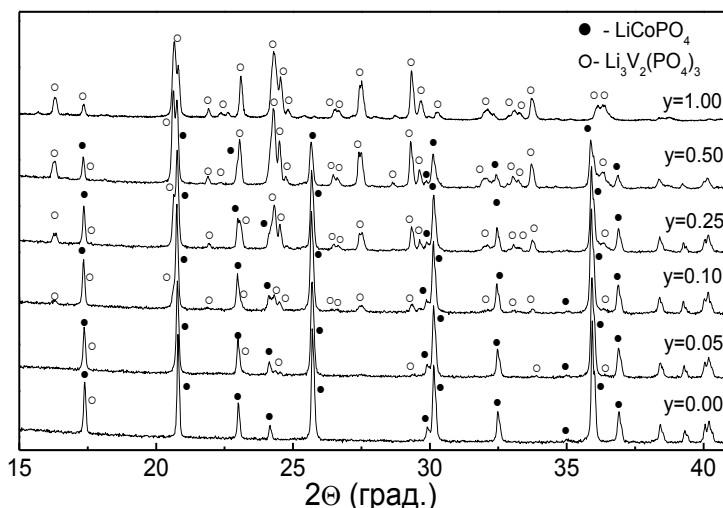
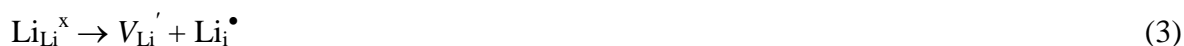


Рис. 13. Дифрактограммы композиционных материалов $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq y \leq 1$).

Известно, что для оливинов характерно образование антиструктурных дефектов $\text{Li}_M' + \text{M}_{\text{Li}}^\bullet$. При модифицировании LiCoPO_4 ионами ванадия в степени окисления выше 2+ наиболее энергетически выгодным механизмом компенсации заряда является образование вакансий кобальта V_{Co}'' . При миграции ионов Co из $\text{Co}_{\text{Li}}^\bullet$ (антиструктурные дефекты) в V_{Co}'' основными дефектами в структуре LiCoPO_4 , модифицированного ванадием, будут вакансии Li (V_{Li}') и ионы V в позициях Co. Механизм образования этих дефектов может быть представлен следующими уравнениями (в номенклатуре Крэгера-Винка):



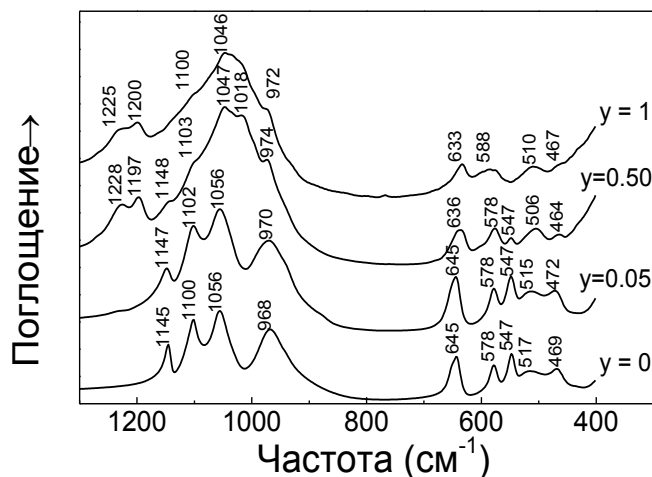
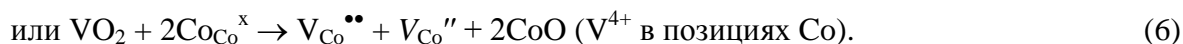


Рис. 14. ИК спектры композитов $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq y \leq 1$).

Положение ионов V в структуре LiCoPO_4 было определено также с помощью ИК спектроскопии. Как следует из рис. 14, ИК спектры композитов $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq y \leq 1$) являются суперпозицией полос колебаний LiCoPO_4 и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. К сожалению, трудно выявить дополнительные колебания, принадлежащие ионам V в степенях окисления выше 2+, поскольку полосы валентных колебаний V=O в ионах VO_2^+ , которые наблюдаются в диапазоне 900-

1000 cm^{-1} , перекрываются с колебаниями PO_4 . Тем не менее, не исключается присутствие ионов V в высоких степенях окисления в структуре допированного LiCoPO_4 . Сходство колебаний группы PO_4 для чистого и допированного LiCoPO_4 доказывает, что ионы V занимают позиции Co, а не P.

Электронное состояние ионов ванадия в синтезированных композитах $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ исследовали методом NEXAFS спектроскопии. На рис. 15 показаны спектры поглощения $L_{2,3}$ -края ванадия для чистого $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $0.5\text{LiCoPO}_4/0.5\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Так как правила отбора дипольного перехода при поглощении фотонов требуют, чтобы $\Delta l = \pm 1$, основные характеристики в спектрах можно условно присвоить электронному возбуждению со спин-орбитальных уровней $2p_{3/2}$ (L_3 -край) и $2p_{1/2}$ (L_2 -край) в пустые или частично занятые $3d$ -орбитали ванадия. Сложная структура

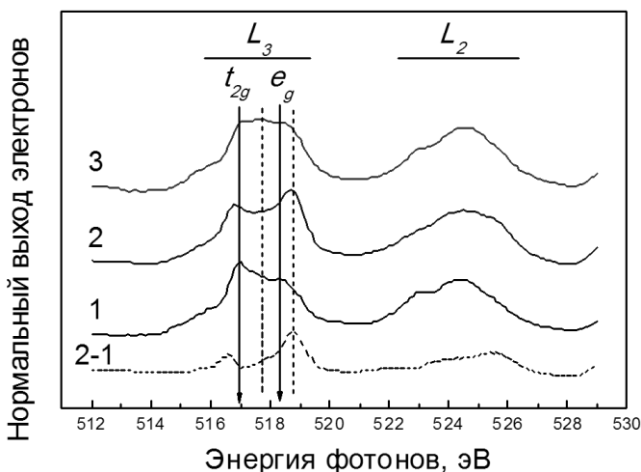


Рис. 15. NEXAFS спектры $L_{2,3}$ -краев ванадия для $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (1), $0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (2), $0.5\text{LiCoPO}_4/0.5\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (3) и разностный спектр (2-1).

пиков поглощения означает протекание многоэлектронных процессов. И контур линии, и энергия перехода на краю поглощения, как правило, используются для определения электронного состояния и локальной симметрии поглощающего атома. В частности, два пика t_{2g} и e_g , четко различимые в спектре чистого $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, характерны для ионов V^{3+} в октаэдрической координации. Сдвиг в спектрах композитов $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в сторону больших энергий связи указывает на присутствие ионов V в смешанной степени окисления: V^{3+} и V^{4+} .

Исходная концентрация элементов в синтезированных композитах подтверждена с помощью энергодисперсионного спектроскопического микроанализа (EDX). По данным STEM EDX, ионы V , внедренные в структуру LiCoPO_4 , распределены по всему объему композита, в то время как вторая фаза $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, обладающая высокой ионной проводимостью, стабилизируется на поверхности частиц LiCoPO_4 , тем самым, повышая поверхностную подвижность ионов Li и облегчая доставку ионов Li из электролита к грани (010).

При циклировании композитов $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в диапазоне напряжений 3,0-5,0 В активными являются три окислительно-восстановительные пары: $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ и $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ (четыре плато ниже 4,6 В) и $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ (два плато выше 4,6 В) (рис. 16). Профили зарядно-разрядных кривых, количество и положение окислительно-восстановительных пиков для композитов $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ согласуются с литературными данными для чистых фаз. Для $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ характерно наличие трех окислительных плато около 3,62, 3,70 и 4,09 В при заряде до 4,3 В и одно дополнительное плато около 4,54 В при заряде до 4,8 В. Они

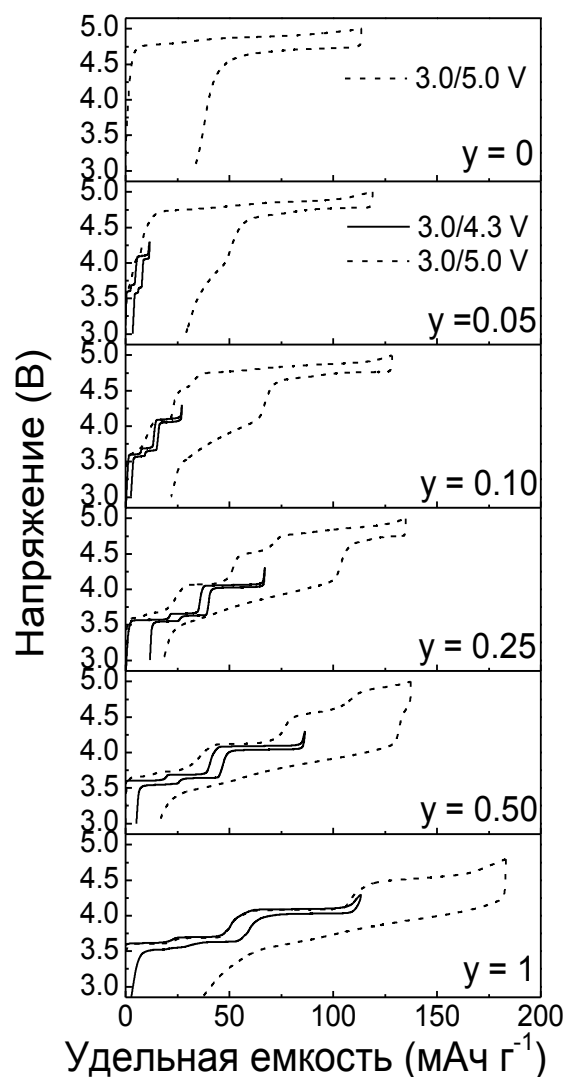


Рис. 16. Зарядно-разрядные профили и кривые dQ/dV от напряжения для композитов $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq y \leq 1$) в диапазонах напряжений: 3,0-4,3 В (сплошная линия) и 3,0-5,0 В (пунктир).

соответствуют последовательности фазовых превращений $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Li}_{2.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Li}_1\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. На зарядной кривой LiCoPO_4 в диапазоне напряжений 3.0-5.0 В присутствуют два плато вследствие двухступенчатого механизма деинтеркаляции лития, связанного с образованием промежуточной фазы $\text{Li}_{0.7}\text{CoPO}_4$. На дифференциальной зарядной кривой наблюдаются два соответствующих окислительных пика при 4,78 и 4,87 В. Следует отметить, что, в отличие от твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$, потенциалы окислительно-восстановительные пары $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ в композитах практически не сдвигаются по сравнению с чистым LiCoPO_4 .

На рис. 17 приведены сравнительные зарядно-разрядные профили и кривые dQ/dV от напряжения для LiCoPO_4 и $0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ при циклировании в диапазонах напряжений 3,0-5,0 В и 4,0-5,0 В. Видно, что при повышении нижнего напряжения до 4,0 В наблюдается значительное повышение обратимости емкости. При этом в обоих случаях на зарядно-разрядных кривых присутствуют два окислительно-восстановительных плато, принадлежащих LiCoPO_4 . Кроме того, при циклировании $0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в диапазоне 3,0-5,0 В наблюдаются небольшие окислительно-восстановительные пики при $\sim 4,07$ В, соответствующие $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Однако эти пики исчезают при повышении нижнего напряжения до 4,0 В, указывая на то, что $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ больше не участвует в процессах интеркаляции/деинтеркаляции лития. Тем не менее, присутствие $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ влияет на циклируемость LiCoPO_4 за счет улучшения поверхностной литий-ионной проводимости.

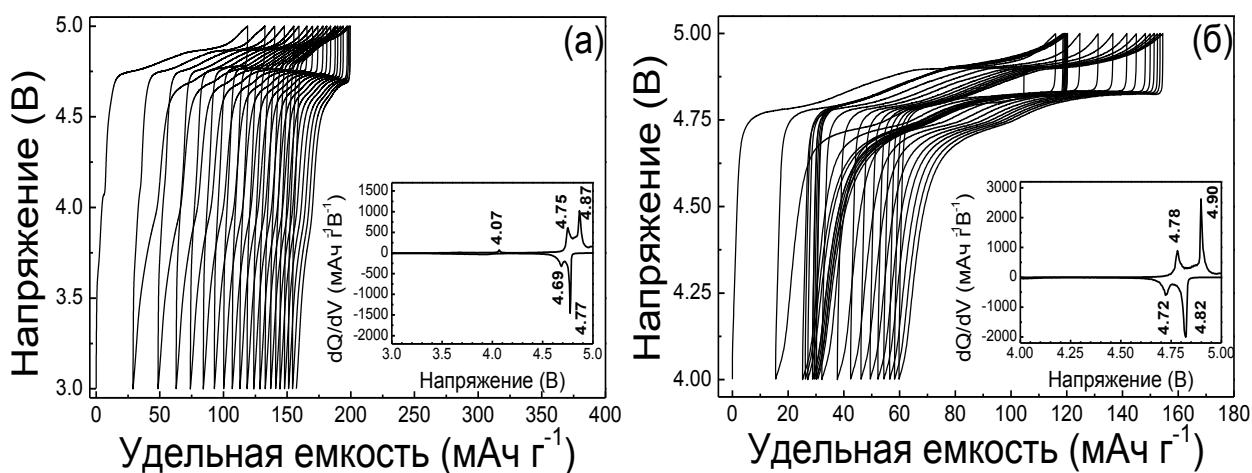


Рис. 17. Зарядно-разрядные профили и кривые dQ/dV от напряжения для $0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в диапазонах напряжений 3,0-5,0 В (а) и 4,0-5,0 В (б).

Причина улучшения циклируемости катодных материалов на основе LiCoPO_4 в узком диапазоне напряжений не до конца понятна на данный момент. Можно предположить, что

это является результатом более высокой стабильности и более высокой проводимости фазы, образующейся при разряде до 4,0 В.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика твердофазного синтеза с использованием механической активации наноразмерного LiCoPO_4/C со структурой оливина (ПГС $Pnma$) с использованием различных прекурсоров кобальта. Показано, что при 750°C происходит образование хорошо окристаллизованного продукта с отсутствием нежелательных примесей и наличием электрон-проводящего углеродного покрытия.

2. Изучено влияние изовалентного допирования LiCoPO_4 ионами железа на его структуру, морфологию и электрохимические свойства. Установлено образование непрерывного ряда твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) во всем диапазоне концентраций. Ионы железа находятся в степени окисления $2+$ в октаэдрическом окружении.

3. На основании результатов электрохимических измерений сделан вывод, что оптимальными электрохимическими характеристиками обладает состав $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$. Для данного состава с помощью *in situ* дифракции синхротронного излучения установлено изменение механизма интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития от двухфазного, характерного для чистых LiCoPO_4 и LiFePO_4 , на однофазный.

4. Проведено исследование влияния модифицирования LiCoPO_4 ванадием на его структуру, морфологию и электрохимические свойства. Показано, что во всем интервале концентраций ($0 \leq y \leq 1$) наблюдается образование композитов состава $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Методом нейтронографии установлено, что, кроме этого, происходит частичное замещение ионов кобальта ионами ванадия в фазе LiCoPO_4 ($\sim 4\%$) и образование вакансий лития. Методом NEXAFS спектроскопии показано, что ионы V в композитах $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ находятся в смешанной степени окисления $3+$, $4+$.

5. По данным циклической хронопотенциометрии установлено, что для композита состава $0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ характерна наименьшая потеря емкости в ходе циклирования по сравнению с другими составами. Повышение нижнего предела циклирования от 3,0 В до 4,0 В способствует улучшению циклируемости композита, при этом $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ способствует улучшению поверхностной литий-ионной подвижности и облегчает доставку ионов Li из электролита к грани (010).

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах:

1. N.V. Kosova, O.A. Podgornova, E.T. Devyatkina, V.R. Podugolnikov, S.A. Petrov. Effect of Fe^{2+} substitution on the structure and electrochemistry of LiCoPO_4 prepared by mechanochemically assisted carbothermal reduction // *J. Materials Chemistry A*. – 2014. – V. 2. – P. 20697-20705.

2. О.А. Подгорнова, Н.В. Косова. Структура и электрохимические свойства твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ – высоковольтных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2014. – Т. 22. – С. 55-61.

3. Н.В. Косова, А.Б. Слободюк, О.А. Подгорнова. Сравнительный структурный анализ LiMPO_4 и $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ (M=Mn, Fe, Co, Ni) по данным РФА, ИК и ЯМР спектроскопии // *Журн. Структ. химии*. – 2016. – Т. 57. – С. 378-386.

4. N.V. Kosova, O.A. Podgornova, I.A. Bobrikov, V.V. Kaichev, A.V. Bukhtiyarov. Approaching better cycleability of LiCoPO_4 by vanadium modification // *Mater. Sci. Eng. B*. DOI: 10.1016/j.mseb.2016.04.013.

Тезисы докладов, представленных на научных конференциях:

1. Подгорнова О.А. LiCoPO_4 – 5В катодный материал для литий-ионных аккумуляторов: синтез, структура, электрохимические свойства // *Студент и научно-технический прогресс. Химия: Тез. докл. 51й Междунар. науч. студ. конф. 12 – 18 апреля 2013 г.* – Новосибирск, 2013. – С. 147.

2. Podgornova O.A., Kosova N.V. Structure and electrochemistry of $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ solid solutions as high-voltage cathode materials // *FBMT 2013: Book of abstract. IV International Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies”*. June 25 – 28, 2013. – Novosibirsk, 2013 – P. 185.

3. Подгорнова О.А., Косова Н.В. Влияние замещения $\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ на структуру и электрохимические свойства LiCoPO_4 // *Тез. докл. Росс. конф. «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики»*. 11 – 14 ноября 2013 г. – Санкт-Петербург, 2013 – С. 135.

4. Подгорнова О.А. Влияние катионного замещения на электрохимические свойства LiCoPO_4 // *Студент и научно-технический прогресс. Химия: Тез. докл. 52й Междунар. науч. студ. конф. 11–18 апреля 2014 г.* – Новосибирск, 2014. – С. 141.

5. Podgornova O.A., Kosova N.V. Effect of Fe and V Doping on Electrochemistry of Nanostructured LiCoPO₄ - High-Voltage Cathode Material // NANO 2014: Book of abstract. XII International conference on nanostructured materials, July 13-18, 2014. – Moscow, 2014. – P. 670.

6. Podgornova O.A., Kosova N.V. Homo- and heterovalent doping of nanostructured LiCoPO₄ // IBA 2016: Book of abstract. International Battery Association, March 20-25, 2016. - Nantes, France, 2016. – P. 147.

Благодарности

Автор работы выражает глубокую благодарность своему научному руководителю к.х.н. Н.В. Косовой за руководство, помощь в проведении экспериментальных работ, в анализе и обсуждении полученных результатов. Выражается благодарность к.х.н. Н.В. Булиной (ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск) за съемку дифрактограмм; к.ф.-м.н. И.А. Бобрикову (ОИЯИ, г. Дубна) за регистрацию нейтронограмм и помощь в обработке данных; д.х.н. В.А. Логвиненко (ИНХ СО РАН) за проведение термического анализа; к.х.н. А.А. Матвиенко (ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск) за получение СЭМ микрофотографий; к.ф.-м.н. А.К. Гутаковскому (ИФП СО РАН, г. Новосибирск) за получение ТЭМ микрофотографий; вед. инженеру С.А. Петрову (ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск) за запись и обработку мессбауэровских спектров; к.ф.-м.н. А.Б. Слободюку (Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток) за регистрацию и обработку ЯМР спектров; к.ф.-м.н. В.В. Каичеву и к.ф.-м.н. А.В. Бухтиярову (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск) за получение данных NEXAFS спектроскопии.