

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения
Российской академии наук

На правах рукописи

Подгорнова Ольга Андреевна

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

02.00.21 - химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Косова Нина Васильевна

Новосибирск – 2016

Содержание

Основные обозначения, принятые в тексте	4
Введение	5
Глава 1. Литературный обзор	11
1.1 ЛИА: принцип работы и характеристики.....	11
1.2 Ортофосфаты лития и d-металлов со структурой оливина LiMPO_4 (M = Fe, Mn, Co, Ni).....	16
1.3 Кристаллическая структура и свойства LiCoPO_4	18
1.4 Методы синтеза LiCoPO_4	25
1.4.1 Твердофазные методы синтеза LiCoPO_4	25
1.4.2 Жидкофазные методы синтеза LiCoPO_4	27
1.5 Электрохимические свойства LiCoPO_4	35
1.6 Допирование LiCoPO_4	41
Глава 2. Экспериментальная часть	45
2.1 Реагенты, реакции и условия синтеза	45
2.2 Методы исследования	46
2.2.1 Рентгенофазовый анализ	46
2.2.2 Нейтронография.....	51
2.2.3 Термический анализ	52
2.2.4 Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия	53
2.2.5 Колебательная спектроскопия	54
2.2.6 Мессбауэровская спектроскопия.....	55
2.2.7 Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	57
2.2.8 Спектроскопия NEXAFS	58
2.2.9 Циклическая хронопотенциометрия	58
2.2.10 Метод прерывистого гальваностатического титрования.....	60
Глава 3. Синтез, структура и электрохимические свойства LiCoPO_4	63
3.1 Выбор условий синтеза	63
3.2 Уточнение структуры LiCoPO_4	66
3.3 Результаты сканирующей электронной микроскопии	67
3.4 Анализ ИК спектра LiCoPO_4	68
3.5 Анализ ЯМР спектра LiCoPO_4	69
3.6 Результаты циклической хронопотенциометрии	70

3.7 Выводы по главе 3	71
Глава 4. Структура и электрохимические свойства твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$)	72
4.1 Рентгенофазовый анализ твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$)	72
4.2 Результаты сканирующей электронной микроскопии	78
4.3 Исследование локальной структуры твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$)	79
4.4 Исследование электрохимических свойств твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) с помощью циклической хронопотенциометрии	81
4.5 Расчет коэффициента диффузии ионов лития с помощью метода гальваностатического прерывистого титрования	89
4.6 Выводы по главе 4	91
Глава 5. Структура и электрохимические свойства LiCoPO_4 , модифицированного ванадием	93
5.1 Анализ кристаллической структуры LiCoPO_4 , модифицированного ванадием	93
5.2 Анализ ИК спектров LiCoPO_4 , модифицированного ванадием	99
5.3 Исследование электронного состояния ионов ванадия в LiCoPO_4 , модифицированном ванадием, с помощью спектроскопии NEXAFS	100
5.4 Результаты ПЭМ	101
5.5 Исследование электрохимических свойств LiCoPO_4 , модифицированного ванадием	103
5.6 Выводы по главе 5	107
Заключение	109
Список литературы	110

Основные обозначения, принятые в тексте

1D – одномерный

GITT – гальваностатическое прерывистое титрование

NEXAFS – ближняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения

XAS – адсорбционная рентгеновская спектроскопия

ДТА – дифференциальный термический анализ

ИК – инфракрасная спектроскопия

ЛИА – литий-ионные аккумуляторы

МА – механическая активация

НРЦ – напряжение разомкнутой цепи

ПГС – пространственная группа симметрии

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ПЭМ ВР - просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

РФА – рентгенофазовый анализ

СИ – синхротронное излучение

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГ – термогравиметрия

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

Введение

Энергия играет важную роль в развитии современного общества, воздействует на наш образ жизни, мировую экономику, окружающую среду и здоровье человека. Традиционные виды ископаемого топлива уже не удовлетворяют требованиям быстро развивающейся мировой экономики; а сжигание ископаемого топлива приводит к загрязнению воздуха и парниковому эффекту. За последние годы проведено множество исследований с целью введения в эксплуатацию новых источников энергии, таких как энергия солнца, ветра, приливов и отливов, геотермальная энергия. Однако они неустойчивы во времени и пространстве и требуют соответствующего преобразования и хранения энергии. Переход к постоянным источникам энергии является одной из ключевых проблем, стоящих перед современным обществом, и важной частью развития науки и техники. В связи с этим необходима разработка способов хранения энергии.

Среди различных систем преобразования и хранения энергии внимание исследователей обращено на аккумуляторы, поскольку они могут быть использованы многократно. 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. Объём средств, инвестированных в мире в научно-исследовательскую работу по усовершенствованию литий-ионной технологии, исчисляется миллиардами долларов. Наряду с этим себестоимость их производства постоянно падает, а проблемы с безопасным применением успешно решаются. В результате, литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) стали 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 (рис.1). 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 автомобилях, в промышленности, в космических аппаратах, в военной технике и во многих других областях жизни современного общества [1-4].

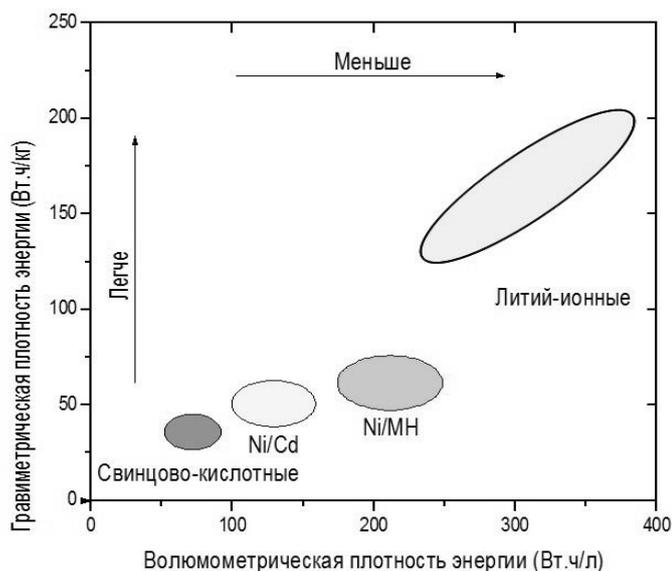


Рис. 1. Сравнение плотности энергии аккумуляторов различных видов.

Большая удельная энергия, высокий уровень безопасности, выгодное соотношение цена/характеристика, отсутствие эффекта памяти делают ЛИА весьма востребованными.

Электрохимические характеристики ЛИА сильно зависят от структуры и свойств активных электродных материалов и электролитов, особенно от характеристик катодных материалов. На данный момент в качестве катодных материалов в аккумуляторах используют сложные оксиды переходных металлов и лития, такие как LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , а также соединения на основе полианионов, например LiFePO_4 . Использование соединений *d*-металлов обусловлено наличием у *d*-ионов нескольких устойчивых степеней окисления. В процессе заряда/разряда аккумулятора литий обратимо встраивается в структуру электродных материалов, при этом меняется степень окисления переходного металла: интеркаляция одного иона лития сопровождается уменьшением степени окисления *d*-металла на единицу. От количества ионов лития в составе электродного материала, способных обратимо встраиваться в структуру, напрямую зависит его теоретическая электрохимическая емкость. Кроме того, электродный материал должен обладать хорошей электронной и ионной проводимостью, структурной устойчивостью к интеркаляции/деинтеркаляции лития, химической и термической стабильностью, быть малотоксичным и достаточно дешевым.

В настоящее время многие работы направлены на исследование и поиск новых, а также усовершенствование существующих катодных материалов, поскольку именно их свойства на данный момент играют определяющую роль для дальнейшего развития технологии ЛИА. Особое внимание исследователей привлекают высоковольтные

катодные материалы на основе ортофосфатов лития и *d*-металлов, а именно LiCoPO_4 и LiNiPO_4 . Они 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 (больше 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 (время и условия 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 . При помощи 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 $2+$ 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 однофазному.

Проведено исследование влияния модифицирования LiCoPO_4 ванадием на его структуру, морфологию и электрохимические свойства. При помощи метода РФА показано 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 $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

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

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. 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. Совещание по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах (РНСИ-КС-2014) (Санкт-Петербург, 2014);
7. International Conference "International Battery Association (IBA 2016)" (Nantes, France, 2016).

По результатам работы были подготовлены и 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^x Фрумкинских чтениях по электрохимии (МГУ, г. Москва, 2015г.), 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, а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 14-03-01082).

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 и циклической хронопотенциометрии. Автор занимался непосредственной обработкой дифрактограмм и нейтронограмм, спектров инфракрасной (ИК) спектроскопии, данных электронной микроскопии и циклической хронопотенциометрии. Автор принимал участие в проведение *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. Съемки рентгенограмм выполнены к.х.н. Н.В. Булиной (ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск) и лично автором. Регистрация нейтронограмм проведена к.ф.-м.н. И.А. Бобриковым (ОИЯИ, г. Дубна). Термический анализ проведен д.х.н. В.А. Логвиненко (ИНХ СО РАН). Данные электронной

микроскопии получены лично автором, к.х.н. А.А. Матвиенко (ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск) и к.ф.-м.н. А.К. Гутаковским (ИФП СО РАН, г. Новосибирск). ИК спектры сняты в Институте Катализа СО РАН. Запись и обработка мессбауэровских спектров проведена вед. инженером С.А. Петровым (ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск). ЯМР спектры образцов получены к.ф.-м.н. А.Б. Слободюком (Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток). Данные NEXAFS спектроскопии получены к.ф.-м.н. В.В. Каичевым и к.ф.-м.н. А.В. Бухтияровым (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск). Автор принимал активное участие в обсуждении и написании статей.

Публикации по теме диссертации. 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, выводов, списка цитируемой литературы. Материал изложен на 120 страницах и содержит 64 рисунок, 15 таблиц и список литературы из 136 наименований.

Автор 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.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 ЛИА: принцип работы и характеристики

Литий-ионные аккумуляторы характеризуются более высоким рабочим напряжением и большей удельной энергоемкостью по сравнению с другими видами аккумуляторов. Работа ЛИА основана на обратимых процессах заряда и разряда, при которых ионы лития переходят с катода на анод и обратно, создавая разность потенциалов между электродами. Электроны переносятся через внешнюю цепь. В современных коммерческих литий-ионных ячейках в качестве положительного электрода (катода), как правило, используются литиевые оксиды кобальта, никеля, марганца или литий-железо-фосфат LiFePO_4 , а в качестве отрицательного электрода (анода) - различные углеродные матрицы.

При работе аккумулятора на электродах протекает два типа процессов: обратимые и необратимые. Обратимые - токообразующие процессы интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития - определяют полезную работу аккумулятора. Необратимые процессы в ЛИА - это, в первую очередь, восстановление электролита на отрицательном электроде и окисление электролита на положительном; они могут нести как положительную, так и отрицательную функции.

Рассмотрим принцип действия литий-ионного аккумулятора. В качестве примера возьмем типичную ячейку, в которой роль катода будет играть LiFePO_4 , а роль анода – графит. При заряде, который схематично изображен на рис. 2, аккумулятор подключается к источнику питания. Приложенная разность потенциалов создает два вида тока – ионный и электронный. Электронный ток обусловлен движением электронов от катода к аноду по внешней цепи, то есть через источник питания. Ионный ток протекает в электролите и обусловлен движением ионов лития (Li^+) от катода к аноду. Причиной возникновения этого тока является нарушение электрохимического равновесия на границах раздела фаз “катод-электролит” и “анод-электролит” за счет подключения внешнего источника питания (катод приобретает дополнительный положительный потенциал относительно электролита, а потенциал анода относительно электролита уменьшается). Данное нарушение равновесия приводит к тому, что ионы лития начинают постепенно покидать структуру катода (процесс деинтеркаляции) и двигаться через электролит к аноду. Достигнув анода, ионы лития внедряются в его структуру (процесс интеркаляции). Из условия сохранения электронейтральности электродов следует, что электронный ток по

внешней цепи и ионный ток через электролит должны быть равны по величине. При этом электроны, компенсирующие заряд того или иного электрода, локализуются на *d*-орбиталях атомов металлов, составляющих “каркас” электродного материала.

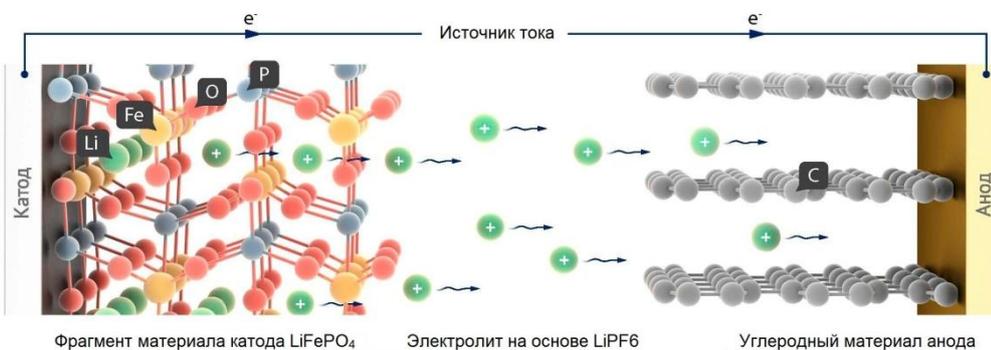
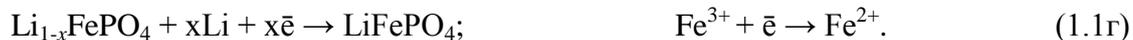


Рис. 2. Схема работы ЛИА.

Деинтеркаляция лития из структуры катода, движение ионов Li^+ через электролит к аноду, интеркаляция в структуру анода – именно в этих трех явлениях заключается процесс заряда ячейки. Процесс заряда может быть представлен в виде следующих окислительно-восстановительных реакций, протекающих на границах раздела фаз “катод-электролит” и “анод-электролит” соответственно [5]:



Процесс разряда является обратным по отношению к заряду для всех видов аккумуляторов [6].



Рассмотрим основные рабочие характеристики ЛИА.

Одной из наиболее важных характеристик ЛИА является напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) [7]. Данная величина может быть выражена следующей формулой [8]:

$$V_0 = \frac{\mu_A(x) - \mu_K(y)}{z \cdot F}, \quad (1.2)$$

где μ_A , μ_K – химические потенциалы ионов лития в анодном и катодном материалах соответственно, $z = 1$ – заряд иона Li^+ , $F = 96485$ Кл/моль – константа Фарадея, x и y отражают зависимость химических потенциалов от концентрации ионов лития в электродных материалах. Следует отметить тот важный факт, что НРЦ ячейки не определяется её размером или конструкцией, а зависит лишь от используемых материалов. Рабочее же напряжение V будет зависеть от тока разряда I и внутреннего сопротивления ячейки R_0 [7]:

$$V = V_0 - I \cdot R_0. \quad (1.3)$$

Внутреннее сопротивление ячейки складывается как из ионной составляющей, так и из электронной. Ионный вклад в сопротивление вносят электродные материалы, электролит, а также слой на границе раздела фаз “электрод-электролит” (solid electrolyte interface, SEI). Для уменьшения сопротивления электролита используются специальные конфигурации ячеек, в которых минимизируется расстояние между электродами (т.е. путь “рабочих” ионов в электролите) и увеличивается площадь поверхности контактов “электрод-электролит”. Электронный вклад во внутреннее сопротивление вносят электродные материалы и проводящие токоотводы. Для уменьшения сопротивления проводится оптимизация форм электродов и токоотводов. Если электронная проводимость катодных материалов довольно низкая, прибегают к добавлению в катодную массу проводящей сажи.

Следующей наиболее важной характеристикой является емкость ячейки Q – это максимально возможная величина электрического заряда, которую может отдать ячейка во внешнюю цепь при разряде [7]. В области аккумуляторных технологий применяются внесистемные единицы емкости - ампер-час (А·ч) и миллиампер-час (мА·ч). Один ампер-час равен 3600 кулонам, а один миллиампер-час равен 3.6 кулона. Стоит отметить, что ток во внешней цепи равен по величине ионному току в электролите. Исходя из этого, можно утверждать, что емкость ячейки определяется числом “рабочих” ионов, которые могут обратимо перемещаться между электродами. Очевидно, что емкость ячейки будет возрастать пропорционально массам электродных материалов. Поэтому на практике исследователей чаще всего интересует гравиметрическая емкость электродных материалов Q/m (размерность - А·ч/кг), реже – волюмометрическая емкость Q/V (размерность - А·ч/л). Емкость электродного материала может быть выражена формулой закона электролиза Фарадея:

$$Q = F \cdot m \cdot z / M, \quad (1.4)$$

где F – константа Фарадея, m и M – масса и молярная масса электродного материала соответственно, z – заряд (в электронах), участвующий в электрохимическом процессе, из расчета на одну формульную единицу электродного материала. Гравиметрическая емкость выражается формулой (1.4):

$$q = Q/m = F \cdot z / M. \quad (1.5)$$

Отсюда следует, что для получения высокой удельной емкости необходимы материалы, которые имеют как можно меньшую молярную массу, и в структуру которых может обратимо внедряться как можно большее количество ионов лития с соответствующим количеством электронов.

Другой характеристикой ячейки (производной от первой двух) является плотность энергии или удельная энергоемкость. Удельная энергия (E) электродного материала определяется как [8]:

$$E = V_{\text{Э}} \cdot q, \quad (1.6)$$

где $V_{\text{Э}}$ и q – соответственно электродный потенциал и удельная емкость материала. Данная характеристика имеет размерность Вт·ч/кг. Для удельной энергии всей ячейки в формуле (1.6) потенциал электродного материала следует заменить напряжением разомкнутой цепи ячейки, а удельную емкость материала – удельной емкостью самой ячейки.

Следующей важной характеристикой является мощность (P) литий-ионной ячейки. Она определяется уравнением:

$$P = I \cdot V, \quad (1.7)$$

где I – ток, отдаваемый ячейкой во внешнюю цепь, V – напряжение между электродами. Мощность ячейки, как и обычная мощность, измеряется в ваттах (Вт) и характеризует скорость, с которой ячейка может отдавать и получать энергию, то есть скорость разряда/заряда. Эта величина определяется тем, насколько быстро могут протекать процессы интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в структуру электродов, а также скоростью их движения в электролите. Следует отметить, что токи заряда/разряда

аккумуляторных ячеек измеряются так же, как и емкости ячеек, во внесистемных единицах. Для большего удобства данные токи выражаются в скорости циклирования nC . Это означает, что при скорости циклирования nC полный заряд или разряд аккумулятора протекает за время $1/n$ часов. Например, при токе заряда $1C$ (скорости циклирования $1C$) емкость аккумулятора достигается в течение 1 часа, при токе заряда $C/10$ потребуется 10 часов, а при $10C$ – лишь 6 минут. Для получения более мощных аккумуляторов, пригодных для быстрого заряда, либо для быстрой отдачи запасенной энергии, необходимы такие электродные материалы, которые бы максимально упрощали процессы интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития и их движение в электролите.

Следующая важнейшая характеристика – это циклируемость (или время жизни) ячейки. Эта характеристика представляет собой либо зависимость удельной емкости ячейки от полного числа циклов заряда/разряда. Время жизни аккумулятора зачастую ограничивается негативными изменениями в структурах электродных материалов. Эти изменения неизбежны, поскольку процессы интеркаляции/деинтеркаляции являются весьма сложными. Таким образом, для увеличения времени жизни литий-ионной ячейки необходимо, чтобы процессы интеркаляции/деинтеркаляции в электродных материалах сопровождались минимальными структурными изменениями последних. Помимо этого, следует отметить, что время жизни любого аккумулятора в большой степени зависит и от условий его эксплуатации [7]. Кроме циклируемости, зачастую важно также знать такую характеристику как саморазряд. Саморазряд – это зависимость запасенной емкости в процентах от времени хранения. Саморазряд обычно тем больше, чем больше температура хранения и начальный уровень заряда.

Последней характеристикой литий-ионной ячейки, которую мы рассмотрим, является зарядно-разрядная характеристика. Она представляется, как правило, в виде зависимости напряжения между электродами от запасенной (израсходованной) емкости ячейки или от времени заряда (разряда) [7]. При этом плотность тока заряда/разряда считается постоянной. Зачастую зарядные и разрядные характеристики представляются на отдельных графиках в виде семейства кривых, отличающихся значениями тока заряда/разряда или температуры среды. Иногда на них могут отображаться и другого рода зависимости, например, зависимость емкости от времени заряда или от концентрации “рабочего” иона в материале катода или анода.

1.2 Ортофосфаты лития и *d*-металлов со структурой оливина LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$)

В области ЛИА проводятся интенсивные исследования по разработке новых по составу и структуре электродных материалов и новых методов их синтеза, что позволяет улучшить емкостные и мощностные характеристики аккумуляторов. В настоящее время во всем мире большое внимание сконцентрировано на изучении ортофосфатов лития и *d*-металлов со структурой оливина LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$) в качестве катодных материалов. Они обратили на себя внимание из-за высокого потенциала окислительно-восстановительной пары $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ 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 [9, 10]. В связи с этим ортофосфаты лития и *d*-металлов более безопасны в применении по сравнению с аналогичными оксидами, и этот фактор в первую очередь учитывается при разработке высоковольтных ЛИА.

В 1997 г. Radhi с соавторами [11] опубликовали первую работу, в которой была показана способность литий-железо-фосфата LiFePO_4 к обратимой интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в электрохимических ячейках. За последние десятилетия LiFePO_4 стал одним из самых хорошо изученных катодных материалов для ЛИА [12]. Были опубликованы сотни исследовательских работ и патентов, направленных на изучение способов синтеза LiFePO_4 , пригодного для применения в ЛИА. Это позволило успешно внедрить LiFePO_4 в коммерческое производство. В настоящее время LiFePO_4 активно используют в качестве катодного материала в аккумуляторах для электроинструментов и электротранспорта.

В последние годы внимание ученых сконцентрировано на исследовании структурных аналогов LiFePO_4 : литий-марганец-фосфата LiMnPO_4 [13-15], литий-кобальт-фосфата LiCoPO_4 [16-18] и литий-никель-фосфата LiNiPO_4 [19-21] со структурой оливина. Окислительно-восстановительные пары $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ и $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ имеют больший окислительно-восстановительный потенциал по сравнению с потенциалом пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$: 3.5, 4.1, 4.8, 5.1 В относительно пары Li/Li^+ для Fe, Mn, Co и Ni, соответственно [22]. В таблице 1.1 приведены основные свойства этих катодных материалов по сравнению с другими катодными материалами, которые уже используются [23].

Таблица 1.1. Свойства LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 и LiNiPO_4 со структурой оливина в сравнение с другими катодными материалами [23].

Катодный материал	Напряжение разряда vs. Li/Li^+ , В	Теоретическая емкость, мАч/г	Удельная энергия, Вт ч/г	Плотность, г/см ³	Стоимость кВт/ч энергии, \$US
LiMnPO_4	4.1	171	701.1	3.4	150
LiFePO_4	3.4	170	578	3.6	158
LiCoPO_4	4.8	167	801.6	3.7	142
LiNiPO_4	5.1	167	851.7	3.9	123
LiCoO_2	3.6	137	493.2	5.1	198
LiMn_2O_4	3.9	117	456.3	4.2	168
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	4.7	146	803.7	4.4	141

Катодные материалы LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 характеризуются сравнимой или меньшей оценочной стоимостью энергии в сравнении с остальными материалами. Кроме того, аккумуляторы на их основе обладают высоким значением удельной энергии. Однако широкое применение этих материалов ограничено присущей им низкой ионной и электронной проводимостью при комнатной температуре. Важным ограничивающим фактором является и то, что LiCoPO_4 и LiNiPO_4 работают при напряжениях на границе или за пределами электрохимического окна стабильности современных электролитов [23]. Стандартные органические электролиты не стабильны выше 4.8 В, что делает невозможным проведение электрохимических исследований и практическое использование LiNiPO_4 . В то же время LiCoPO_4 имеет рабочее напряжение 4.8 В и удельную энергию 802 Вт·ч/г, что в полтора раза выше, чем для коммерциализованного LiFePO_4 . Как следствие, несмотря на большие экономические затраты на сырье (LiCoPO_4 примерно на 67 % дороже, чем LiFePO_4 [23]) стоимость получаемой энергии значительно снижается. Благодаря высокому рабочему потенциалу и большой удельной энергии, LiCoPO_4 сможет найти большое применение в литий-ионных аккумуляторах нового поколения [24].

1.3 Кристаллическая структура и свойства LiCoPO_4

Первая работа по исследованию структуры LiCoPO_4 как катодного материала была проведена К. Amine с соавторами в 2000 г. С помощью уточнения по методу Ритвельда было показано, что LiCoPO_4 кристаллизуется в ромбической сингонии с пространственной группой симметрии (ПГС) $Pnma$, состоящей из плотной гексагональной упаковки ионов кислорода, в которой ионы Co^{2+} и Li^+ занимают половину октаэдров, а ионы P^{5+} - 1/8 тетраэдров. Структуру можно представить как цепочку из октаэдров CoO_6 вдоль оси c , которые связаны между собой тетраэдрами PO_4^{3-} и образуют трехмерный каркас [16]. Октаэдры CoO_6 , образующие зигзагообразные цепи, соединены между собой вершинами, а не гранями, что затрудняет электронный перенос. При этом октаэдры CoO_6 сильно искажены, что приводит к понижению их симметрии от O_h до C_s . Октаэдры LiO_6 образуют линейные цепочки вдоль оси b ; диффузия ионов лития реализуется по одномерным (1D) каналам вдоль оси b (направление (010)) [25], при этом энергия перескока ионов лития между каналами достаточно велика.

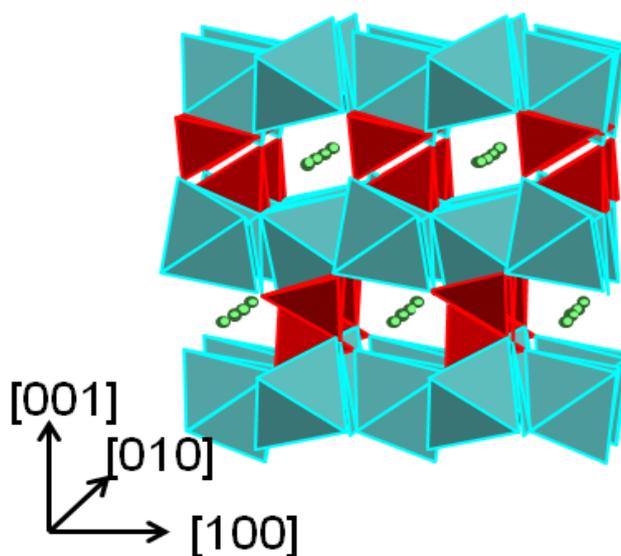


Рис. 3. Структура LiCoPO_4 с ПГС $Pnma$.

В структуре LiCoPO_4 с ПГС $Pnma$ атомы кислорода занимают три различные кристаллографические позиции (атомы O1, O2 и O3), атомы Li находятся в позициях 4a, атомы Co, P, O1, O2 – в позициях 4c, а атомы O3 – в позициях 8d (см. таблицу 1.2).

Таблица 1.2. Кристаллографические позиции (позиции Вайкоффа) для LiCoPO_4 со структурой оливина.

Атом	Позиция Вайкоффа	Координаты
Li	4a	(0,0,0) (1/2,0,1/2) (0,1/2,0) (1/2,1/2,1/2)
Co, P, O1, O2	4c	(x,1/4,z) (-x+1/2,3/4,z+1/2) (-x,3/4,-z) (x+1/2,1/4,-z+1/2)
O3	8d	(x,y,z) (-x+1/2,-y,z+1/2) (-x,y+1/2,-z) (x+1/2, -y+1/2,-z+1/2) (-x,-y,-z) (x+1/2,y,-z+1/2) (x,-y+1/2,z) (-x+1/2,y+1/2,z+1/2)

В 2009 г. впервые было теоретически рассчитано существование других полиморфных модификаций LiCoPO_4 , появляющихся в результате полиморфного перехода при воздействии давления: LiCoPO_4 (со структурой оливина, ПГС $Pnma$) \rightarrow LiCoPO_4 (со структурой шпинели) \rightarrow LiCoPO_4 (со структурой Na_2CrO_4 , ПГС $Cmcm$) [26]. Однако экспериментально фазу LiCoPO_4 со структурой шпинели получить не удалось.

Позднее было описано получение метастабильной фазы LiCoPO_4 , имеющей ромбическую сингонию с ПГС $Pn2_1a$, при помощи гидротермального синтеза с использованием микроволнового излучения [27, 28]. Было показано, что при температурной обработке метастабильная фаза LiCoPO_4 ($Pn2_1a$) легко превращается в LiCoPO_4 ($Pnma$). Полное превращение происходит при температуре выше 300°C . Однако при охлаждении обратного перехода из LiCoPO_4 ($Pnma$) в LiCoPO_4 ($Pn2_1a$) не наблюдается [27].

Сравнительное исследование различных полиморфных модификаций LiCoPO_4 представлено в работе Manthiram с соавторами [29]. Основываясь на предыдущих исследованиях, авторами были получены все три модификации LiCoPO_4 одним и тем же методом синтеза. Было отмечено, что полиморфные модификации LiCoPO_4 имеют различную морфологию и отличаются по цвету (рис. 4).

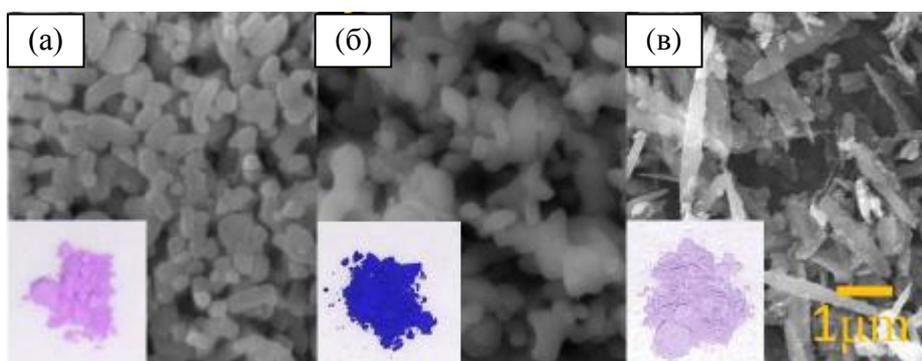


Рис. 4. Микрофотографии СЭМ полиморфных модификаций LiCoPO_4 с различными ПГС (а) - $Pnma$; (б) - $Pn2_1a$; (в) – $Cmcm$.

Полиморфные модификации LiCoPO_4 с ПГС $Pnma$ (рис. 4а) и $Cmcm$ (рис. 4б) имеют частицы в виде палочек, в то время как полиморфная модификация с ПГС $Pn2_1a$ (рис. 4в) – в виде пластинок.

На рис. 5 представлены структуры полиморфных модификаций LiCoPO_4 с различными ПГС вдоль направления b . В таблице 1.3 приведено сравнение кристаллографических параметров, полученных при уточнении их структур с помощью метода Ритвельда [29].

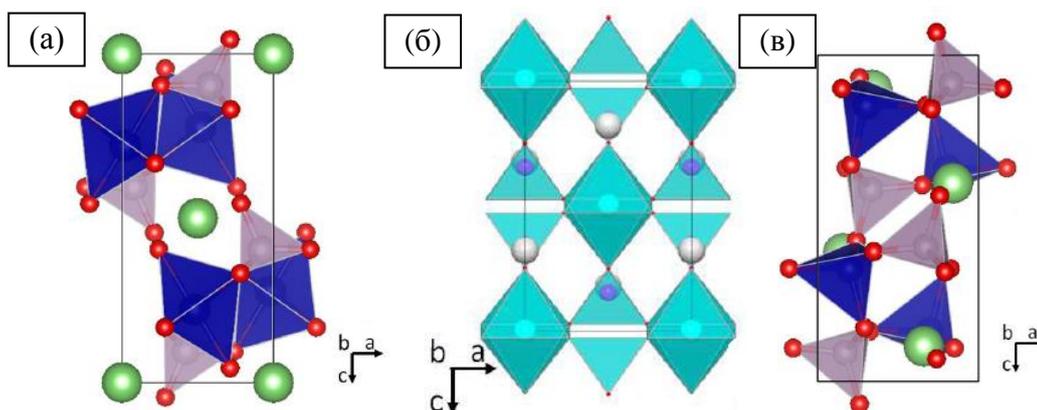


Рис.5. Структуры полиморфных модификаций LiCoPO_4 с ПГС (а) - $Pnma$; (б) - $Cmcm$; (в) - $Pn2_1a$ вдоль направления b .

Таблица 1.3. Сравнение кристаллографических параметров полиморфных модификаций LiCoPO_4 [29].

Параметр	$Pnma$	$Cmcm$	$Pn2_1a$
ПГС	Ромбическая	Ромбическая	Ромбическая
$a, \text{Å}$	10.199(4)	5.423	10.039(7)
$b, \text{Å}$	5.918(7)	8.161(1)	6.712(3)
$c, \text{Å}$	4.699(6)	6.222(0)	4.963(7)
$V, \text{Å}^3$	283.71	275.40	334.50

Полиморфная модификация LiCoPO_4 ($Pn2_1a$) имеет наименьшую объемную плотность в сравнение с другими модификациями LiCoPO_4 ($Pnma$) и LiCoPO_4 ($Cmcm$). Это обусловлено тем, что ионы кобальта в тетраэдрическом окружении соединены между собой вершинами. С другой стороны, полиморфная модификация LiCoPO_4 ($Cmcm$) имеет самую высокую плотность. В ее структуре имеются более короткие каналы для литий-ионной диффузии, что обуславливает низкую электрохимическую активность LiCoPO_4 ($Cmcm$) [29].

Параметры элементарной решетки LiCoPO_4 со структурой оливина могут изменяться в зависимости от способа синтеза. В таблице 1.4 приведены параметры решетки LiCoPO_4 в зависимости от условий его синтеза, обобщенные в работе [30].

Таблица 1.4. Параметры элементарной ячейки, представленные в литературе для LiCoPO_4 со структурой оливина.

Метод синтеза	Условия синтеза		Параметры решетки			Ссылка
	Среда	Температура, °C	a , Å	b , Å	c , Å	
Жидкофазный	Воздух	450	10.203	5.921	4.699	[31]
		500	10.193	5.913	4.687	[32]
			10.205	5.921	4.700	[31]
		600	10.206	5.923	4.701	[31]
Твердофазный	Воздух	750	10.202	5.922	4.699	[16]
			10.206	5.926	4.706	[33]
			10.188	5.904	4.701	[34]
		850	10.24	5.97	4.72	[35]
Золь-гель	Воздух	400	10.187	5.918	4.696	[36]
		600	10.201	5.923	4.700	[37]
			10.195	5.918	4.692	[38]
			10.194	5.925	4.698	[39]
		700	10.195	5.914	4.699	[39]
		800	10.2	5.91	4.73	[40]
			10.180	5.901	4.703	[39]
850	10.286	5.927	4.726	[41]		
Твердофазный	Ar	600	10.196	5.919	4.697	[18]
		650	10.209	5.923	4.716	[42]
	N ₂	750	10.192	5.917	4.695	[43]
		800	10.195	5.920	4.698	[44]
Золь-гель	Ar	700	10.202	5.921	4.700	[45]
		300	10.21	5.95	4.7	[46]
			10.206	5.922	4.700	[47]
		400	10.203	5.921	4.701	[47]
		500	10.202	5.924	4.700	[47]
		N ₂ /5%N ₂	700	10.199	5.921	4.700

Несмотря на большое разнообразие условий синтеза (включая химическую природу исходных веществ, продолжительность отжига, скорость нагрева, атмосферу отжига), можно выделить две тенденции изменения параметров элементарной ячейки при увеличении температуры отжига.

Во-первых, среди образцов LiCoPO_4 , синтезированных в атмосфере инертного газа, параметры решетки элементарной ячейки уменьшаются при увеличении температуры отжига (рис. 6). Похожее поведение наблюдалось и в работе Lu с соавторами [49] для изоструктурного LiFePO_4 , синтезированного гидротермальным методом. В данном случае авторы полагают, что такое изменение параметров решетки может быть связано с упорядочением атомов металлов в решетке. Общепринято, что изменение объема элементарной ячейки LiFePO_4 является косвенным показателем наличия катионного разупорядочения (например, вакансий или антиструктурных дефектов) [49, 50]. Предполагается, что эти собственные дефекты ответственны за потерю электрохимической активности LiFePO_4 в литиевых аккумуляторах из-за блокировки каналов диффузии лития [51].

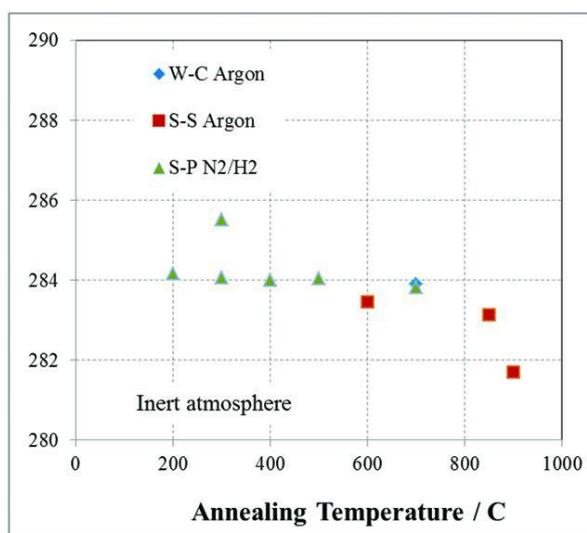


Рис. 6. Зависимость объема элементарной ячейки LiCoPO_4 , синтезированного в атмосфере инертного газа, от температуры и метода синтеза.

Во-вторых, для LiCoPO_4 , синтезированного на воздухе, наблюдается небольшая тенденция увеличения объема элементарной ячейки при увеличении температуры отжига (рис. 7). Такое расширение ячейки, которое становится весьма заметным при $T > 800^\circ\text{C}$, может быть связано с образованием дефектов решетки. Окисление ионов Co^{2+} с переходом в состояние Co^{3+} при высокой температуре на воздухе является термодинамически выгодным.

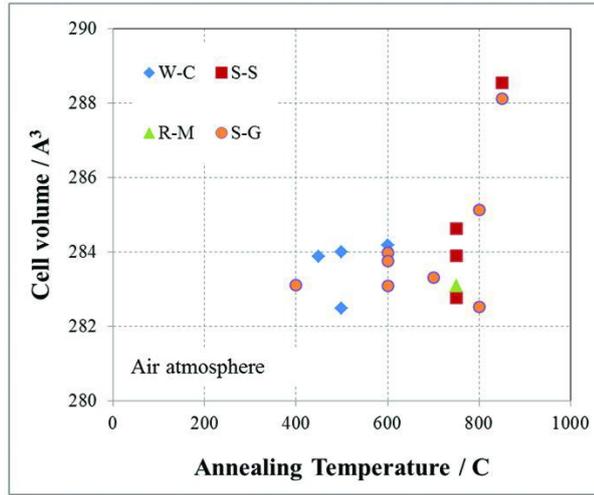
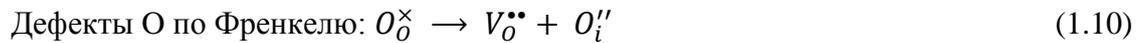
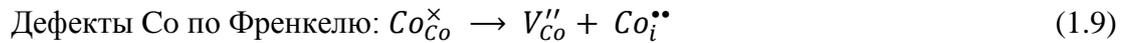
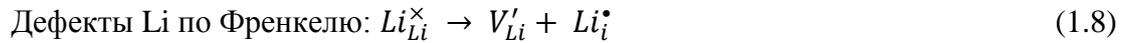


Рис. 7. Зависимость объема элементарной ячейки LiCoPO_4 , синтезированного на воздухе, от температуры и метода синтеза.

Для LiCoPO_4 , как и для других ортофосфатов лития и d -металлов, характерно наличие внутренних атомных дефектов: вакансий и междоузельных атомов. Применительно к LiCoPO_4 уравнения образования дефектов по Френкелю и Шоттки имеют следующий вид (с использованием номенклатуры Крёгера-Винка) [25]:



Дефекты по Шоттки:



Также возможно образование "антиструктурных" дефектов Li/Co, что приводит к обмену местами ионов Li^+ (ионный радиус 0.74 Å) и ионов Co^{2+} (ионный радиус 0.75 Å) в соответствии с уравнением:



Внутренние дефекты, связанные с недостатком ионов лития или избытком ионов кобальта, могут быть представлены в следующем виде:



В таблице 1.5 приведены энергии образования внутренних атомных дефектов в структуре LiCoPO_4 , рассчитанные в работе [25].

Таблица 1.5. Энергии образования дефектов в структуре LiCoPO_4 .

Тип дефекта	№ уравнения	Энергия (эВ)
Дефекты Li по Френкелю	1.8	2.32
Дефекты Co по Френкелю	1.9	6.29
Дефекты O по Френкелю	1.10	6.71
Дефекты по Шоттки	1.11	29.96
Антиструктурные дефекты Li/Co	1.12	1.18
Недостаток ионов лития	1.13	5.27
Избыток ионов кобальта	1.14	3.38

После анализа данной таблицы, можно сделать несколько выводов. Во-первых, образование дефектов кобальта и кислорода по Френкелю и дефектов по Шоттки весьма неблагоприятно. Это означает, что присутствие в структуре LiCoPO_4 вакансий кобальта и кислорода и переход этих атомов в междоузельное положение происходит в очень незначительных концентрациях.

Во-вторых, антиструктурные дефекты Li/Co являются наиболее энергетически выгодными внутренними дефектами для LiCoPO_4 . Такое же поведение было предсказано и для LiFePO_4 [52]. Это означает, что даже при низких температурах небольшой процент ионов Li будет располагаться в позициях Co, а ионов Co - в позициях Li; при этом концентрация дефектов будет зависеть от температуры и, следовательно, будет чувствительна к условиям синтеза.

В-третьих, дефекты ионов лития по Френкелю также имеют низкую энергию. Это говорит о том, что незначительное количество таких дефектов может присутствовать при высоких температурах. Энергии более 3.2 эВ свидетельствуют о том, что окисление (с образованием V'_{Li} и Co^{3+}) и восстановление (с образованием $V_{O}^{\bullet\bullet}$ и электронов) в ортофосфатах лития и *d*-металлов со структурой оливина затруднено. Это согласуется с тем, что эти материалы обладают низкой собственной электропроводностью [25].

1.4 Методы синтеза LiCoPO_4

Способ получения катодных материалов оказывает большое влияние на их структуру и электрохимические свойства. Комбинация методов синтеза и варьирование условий позволяют значительно повысить электронную и ионную проводимость материала, улучшая его электрохимические характеристики. Создание высокопроводящего поверхностного углеродного покрытия в ходе синтеза помогает значительно увеличить электронную проводимость материала. Понижение размера частиц до наноуровня увеличивает поверхность контакта электрод/электролит и уменьшает диффузионные расстояния для ионов лития, тем самым повышая ионную проводимость. В силу большой удельной поверхности наночастиц значительно уменьшается удельная плотность тока, что стабилизирует наноразмерные электродные материалы в процессе циклирования.

1.4.1 Твердофазные методы синтеза LiCoPO_4

Твердофазные методы синтеза LiCoPO_4 весьма распространены и используются многими учеными. Они заключаются в смешивании стехиометрических количеств исходных реагентов и термической обработке полученной смеси в печи. Основные отличия между различными твердофазными методиками заключаются в процедуре смешивания (растирание в ступке или механическое перемешивание) и условиях отжига (воздух или инертная атмосфера, температура отжига и время, скорость нагрева и охлаждения).

Например, в первой работе К. Amine с соавторами [16] для твердофазного синтеза использовали Li_2CO_3 , Co_3O_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Прекурсоры были смешаны в стехиометрических количествах, измельчены в агатовой ступке, спрессованы в таблетки и прокалены на воздухе сначала при 350°C в течение 9 ч, затем, на следующей стадии отжига, при 750°C в течение 30 ч. Предварительный отжиг при 350°C необходим для получения чистого LiCoPO_4 , не содержащего примесей, таких как $\text{Li}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ [16].

Другие научные группы использовали различные источники лития ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Li_3PO_4), кобальта (CoO , $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{CoPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и фосфора (P_2O_5 , $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) [16, 18, 34, 35, 42, 44, 53-59], при этом наблюдали образование однофазного LiCoPO_4 . Однако при использовании $\text{NH}_4\text{CoPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ и Li_3PO_4 в

качестве исходных реагентов при отжиге на воздухе (350-800°C) происходило образование примесной фазы Co_3O_4 (содержание меньше 5%) [44].

С помощью термогравиметрии (ТГ), дифференциальной сканирующей калориметрии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской дифракции авторы работы [60] исследовали процесс формирования LiCoPO_4 при высоких температурах для того, чтобы разработать термодинамическую модель, способную определить оптимальные условия твердофазного синтеза. В частности, было сделано заключение, что чистый LiCoPO_4 может быть получен в результате одностадийного отжига (без стадии отжига при промежуточной температуре и последующего растирания), если проводить отжиг смеси прекурсоров в виде тонкой пластины толщиной < 0.5 мм.

Хотя с кристаллографической точки зрения атмосфера синтеза имеет определенное влияние на параметры элементарной ячейки (см. раздел 2.3), форма частиц не изменяется при использовании инертного газа вместо воздуха. На рис. 8 приведены микрофотографии СЭМ образцов, синтезированных Bramnik с соавторами [44] в атмосфере азота при 800°C (рис. 8а) и Rabanal с соавторами [33] на воздухе при 750°C (рис. 8б).

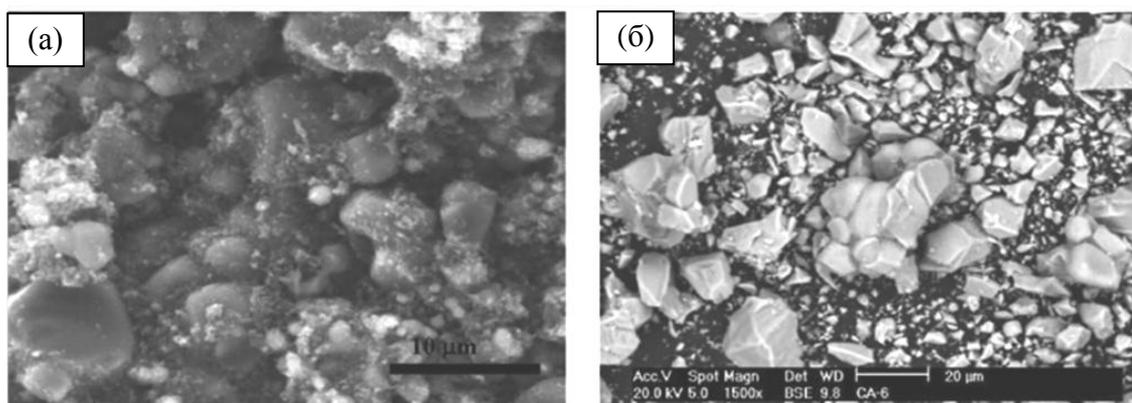


Рис. 8. Сравнение морфологии образцов LiCoPO_4 , синтезированных (а) - в атмосфере азота при 800°C [44], (б) - на воздухе при 750°C [33].

Как и следовало ожидать, при твердофазном синтезе происходит образование сильно агломерированных и неоднородных по форме и размеру частиц. Такая неоднородность была подтверждена с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в работе Tan с соавторами [34]. Сильная агломерация частиц неправильной формы затрудняет оценку их среднего размера.

Механическое измельчение в вибрационных мельницах приводит к распаду больших агрегатов и потери кристалличности. Однако эти явления происходят параллельно с нежелательным образованием примесной фазы $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [33]. Добавление

небольшого количества сажи к образцу перед механическим измельчением предотвращает образование других фаз даже в течение длительного времени отжига (10 ч) [33, 44].

Использование МА значительно облегчает процесс твердофазного синтеза, уменьшает время и температуру последующего отжига. При механической активации происходит измельчение и тонкое смешение исходных реагентов, формирование высокореакционного прекурсора. На первой стадии происходит уменьшение размеров частиц, приводящее к увеличению площади контакта реагентов. Появление структурных дефектов в упругодеформированном кристалле термодинамически более выгодно, чем распределение этой энергии по всем межатомным связям [61]. При пластической деформации дефекты могут мигрировать по объему кристалла, обеспечивая перемешивание атомов, скольжение дислокаций и т.д. Сдвиговые напряжения ускоряют процессы массопереноса, способствуют деформационному перемешиванию на молекулярном уровне, облегчают диффузионные процессы. При миграции дефекты встречаются и аннигилируют. Это сопровождается освобождением сосредоточенной в дефектах избыточной энергии и локальным возбуждением колебательных и электронных уровней, а также возникновением различных богатых энергией промежуточных активных неравновесных состояний. Избыточная энергия накапливается в виде остаточных упругих напряжений, межфазных поверхностей, межзеренных границ, аморфных областей и метастабильных структур, повышающих реакционную способность реагентов.

Интересную альтернативу традиционному высокотемпературному отжигу предложил Nan с соавторами [62]. При нагреве в микроволновой печи стехиометрической смеси прекурсоров, спрессованной в таблетки и покрытой углеродом, был получен однофазный LiCoPO_4 с размером частиц менее 100 нм.

1.4.2 Жидкофазные методы синтеза LiCoPO_4

Метод соосаждения является самым простым из жидкофазных методов синтеза. Образование продукта происходит одновременно и равномерно по всему объему раствора. В качестве прекурсоров используются хорошо растворимые в воде соединения лития и кобальта (например, LiH_2PO_4 , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{HCOO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Получаемая мелкодисперсная суспензия фильтруется и подвергается отжигу при высокой температуре в контролируемой атмосфере [17, 32]. Растворение прекурсоров фосфора контролируется с помощью pH раствора. Стоит учитывать, что водная химия тройной системы Co(II)-фосфат- H_2O является довольно сложной. На рис. 9 показаны кривые осаждения и диаграммы состояния для системы Co(II) [17].

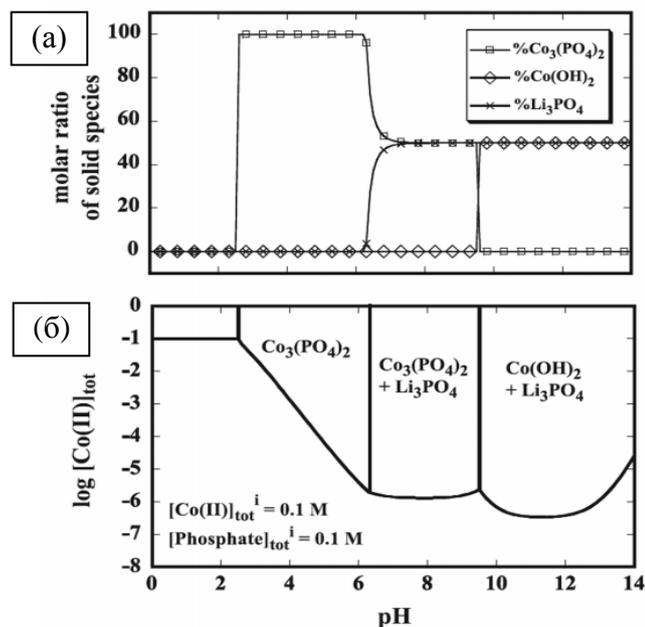


Рис. 9. Кривые осаждения (а) и диаграммы состояния (б) для системы $\text{Co}(\text{II})$.

Осаждение LiCoPO_4 происходит в интервале pH раствора от 6.3 до 9.5. Однако при проведении синтеза в растворе с $\text{pH} = 7.5$ происходит образование, по крайней мере, двух фаз: Li_3PO_4 и $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. Последующий отжиг при $T > 500^\circ\text{C}$ приводит к получению чистого LiCoPO_4 .

Классический жидкофазный метод синтеза LiCoPO_4 представлен в работе [31]. Авторы использовали сублимационную сушку слегка подкисленного ($\text{pH} = 3$) эквимольного раствора LiH_2PO_4 и $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Раствор мгновенно замораживали жидким азотом и высушивали в вакууме при температуре -20°C . После сушки полученный прекурсор отжигали в два этапа (при 350°C в течение 3 ч и при 450°C в течение 10 ч) на воздухе. Полученный материал был чистым LiCoPO_4 с гомогенным распределением частиц по размерам около 65-105 нм (рис. 10).

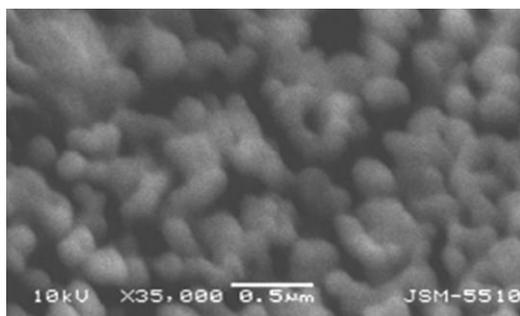


Рис. 10. Микрофотография СЭМ LiCoPO_4 , синтезированного в работе [31].

Другим жидкофазным методом получения LiCoPO_4 является золь-гель синтез. Он проводится при относительно невысоких температурах и гарантирует высокую морфологическую однородность продукта, позволяя проводить тщательный контроль размера и формы частиц.

Многие исследовательские группы занимались разработкой золь-гель синтеза LiCoPO_4 [36-40, 45, 54, 63-71]. Например, Deniard с соавторами [63] проводили растворение стехиометрических количеств LiNO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в водном растворе лимонной кислоты. В результате, при добавлении пропиленгликоля, происходила полимеризация и образование геля. Впоследствии этот гель помещали в микроволновую печь и прокаливали при 500°C на воздухе. Полученный материал имел размер частиц около 200 нм.

Bhuvanewari с соавторами [40] проводил исследования по оптимизации полимеризации геля с использованием смеси добавок: лимонной кислоты, акриламида и N-N'-метилен-бис-акриламида. Эти добавки приводили к быстрому образованию прозрачного геля, который после длительной сушки при 110°C и двухстадийного отжига при 300 и 800°C на воздухе превращался в LiCoPO_4 . Полученный материал состоял из наноразмерных призматических частиц (около 50 нм), как показано на рис. 11.

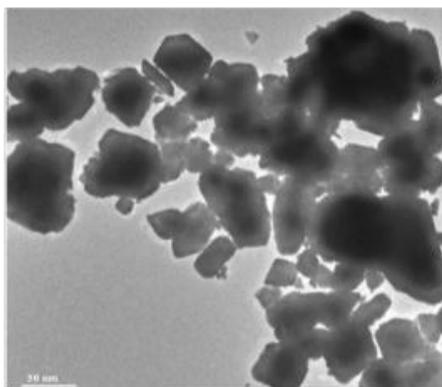


Рис. 11. Микрофотография ПЭМ LiCoPO_4 , полученного в работе [40].

Весьма распространенными жидкофазными методами синтеза неорганических соединений являются гидро- и сольвотермальный методы. С их помощью можно получить конечный продукт при низких температурах (от комнатной температуры до 200 - 300°C), при этом часто отпадает необходимость проводить последующую высокотемпературную обработку. Условия синтеза позволяют контролировать направление роста кристалла (его форму и размер), однородность состава продукта и микроструктуры [72]. Основными

недостатками этих способов являются высокая стоимость и невозможность наладить крупномасштабное производство.

О получении чистых однофазных образцов LiCoPO_4 с помощью гидро- и сольвотермального методов синтеза сообщается в ряде работ [72-74]. Первая работа по получению LiCoPO_4 гидротермальным методом синтеза была проведена Х. Huang с соавторами [72]. Они получали LiCoPO_4 , используя в качестве исходных реагентов $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и H_3PO_4 (соотношение $\text{Li}:\text{Co}:\text{P} = 2:1:1$). Сначала смешивали $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и H_3PO_4 , затем добавляли $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Гидротермальную обработку проводили при 220°C в течение 5 ч. pH раствора контролировали при помощи добавления раствора аммиака. В зависимости от исходного pH раствора авторами были получены различные продукты. Если pH был равен 8.5, то конечным продуктом являлись хорошо окристаллизованные орторомбические призмы LiCoPO_4 размером 1-6 мкм (рис. 12а). В свою очередь, при $\text{pH} = 5.7$ кристаллизовался $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{PO}_3\text{OH})_2$ (рис. 12б).

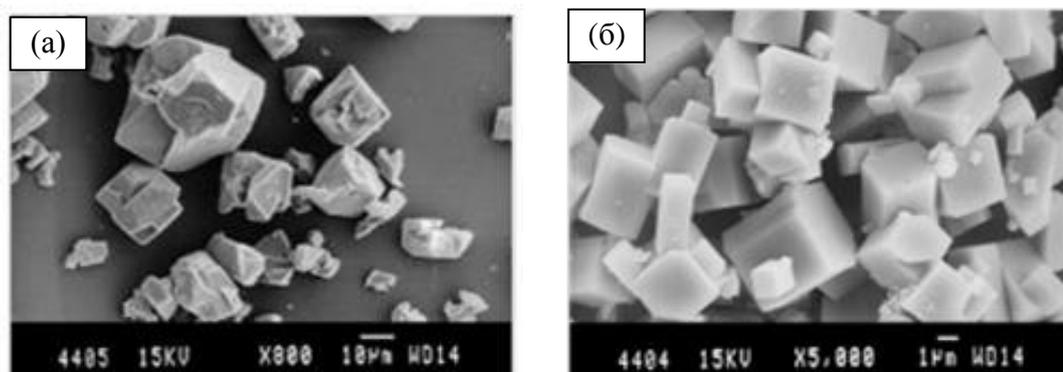


Рис. 12. Микрофотографии СЭМ гидротермально синтезированных LiCoPO_4 (а) и $\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{PO}_3\text{OH})_2$ (б) [72].

М. Kotobuki [74] исследовал влияние прекурсора Co на однофазность, размер и морфологию частиц синтезируемого LiCoPO_4 (рис. 13). Было показано, что при использовании $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$ в качестве источника Co не происходит образования однофазных образцов. Однако, используя CoSO_4 (а,б) и CoCl_2 (в,г), получается чистый LiCoPO_4 . Гидротермальная обработка проводилась при 200°C в течение 3 ч при перемешивании. Последующий отжиг осуществлялся при 700°C в течение 1 ч в смеси 3% H_2/Ar . В зависимости от прекурсора Co варьировался и pH раствора.

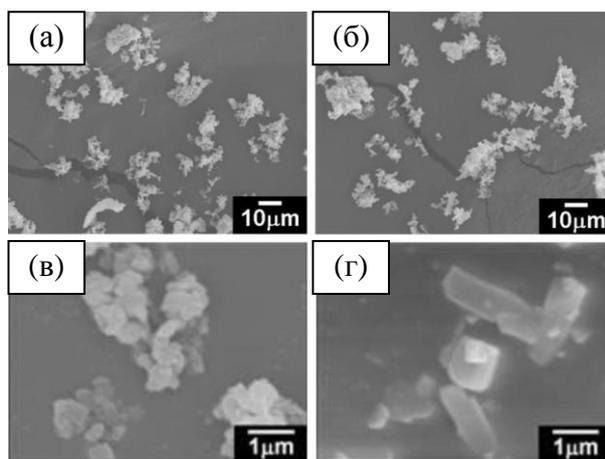


Рис. 13. Микрофотографии СЭМ образцов LiCoPO_4 , синтезированных из различных прекурсоров кобальта: (а,б) - CoSO_4 , (в,г) - CoCl_2 [74].

Y. Zhao с соавторами [73] продолжили работу X. Huang [72]. Используя в своей работе в качестве исходных реагентов $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и H_3PO_4 ($\text{Li}:\text{Co}:\text{P} = 2:1:1$), они показали, что при проведении гидротермальной обработки (220°C , 5 ч, $\text{pH} = 8.5$) кристаллизуются гексагональные призмы 10-15 мкм (рис. 14а). С другой стороны, при использовании $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в качестве источника P (при аналогичной гидротермальной обработке) кристаллизация происходит в виде агломератов неправильной формы 10-40 мкм (рис. 14б).

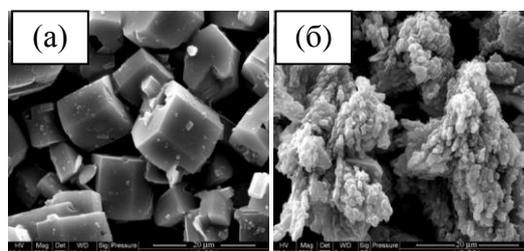


Рис. 14. Микрофотографии СЭМ образцов LiCoPO_4 , синтезированных с использованием различных прекурсоров P: (а) - H_3PO_4 , (б) - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ [73].

При введении в исходный раствор добавки PVP (молекулярный вес 55000), форма и размер частиц изменяются в зависимости от соотношения $\text{PVP}/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Например, при соотношении $\text{PVP}/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 1:1$ кристаллизуются вытянутые кристаллы диаметром 300-700 нм и длиной около 5 мкм (рис. 15а). С увеличением количества PVP кристаллы увеличиваются в размерах и становятся около 1.5 мкм в диаметре и 5 мкм в длину (рис. 15б). При достижении соотношения $\text{PVP}/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 5:1$ происходит кристаллизация неравномерных по форме и размеру кристаллов (рис. 15в).

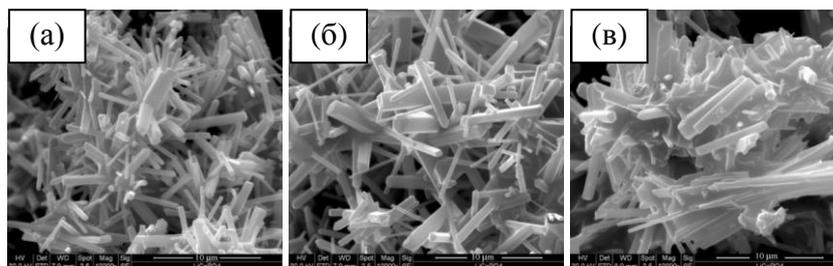


Рис. 15. Микрофотографии СЭМ, показывающие влияние концентрации добавки PVP на форму и размер частиц LiCoPO_4 [73].

Влияние добавки PVP на морфологию кристаллов объясняется селективной адсорбцией PVP на поверхности, что контролирует кинетическую скорость роста различных граней кристалла LiCoPO_4 [75].

J. Su с соавторами [76] провели сравнительное исследование влияния различных добавок (PVP, glucose, PEG 20000) на морфологию LiCoPO_4 . В качестве исходных реагентов были использованы $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, LiI, H_3PO_4 . Мольное соотношение - $\text{Li}:\text{Co}:\text{P}:\text{PVP}=10:1:1.5:7$. Растворитель – этанол. Гидротермальную обработку проводили при температуре 180°C в течение двух дней. Микрофотографии СЭМ приведены на рис. 15. В присутствии PVP кристаллизуются агломераты в форме «соломы», а при добавлении PEG 20000 или глюкозы наблюдается сильная агломерация частиц.

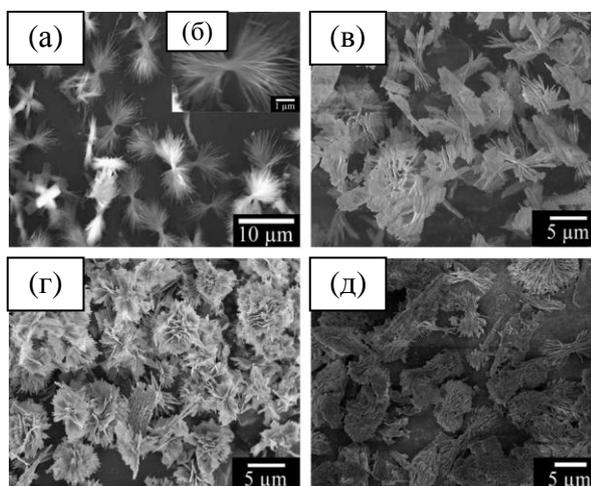


Рис. 16. Микрофотографии СЭМ LiCoPO_4 , синтезированного: (а,б) с PVP, (в) без каких либо добавок, (г) с PEG 20000 и (д) с глюкозой [76].

Другой пример влияния органических добавок на морфологию и свойства LiCoPO_4 представлен в работе [77]. Используя в качестве растворителя смесь H_2O -бензиловый спирт (1:1), авторы показали, что в ходе гидротермальной обработки (220°C , 8 ч)

кристаллизуются «ёже-образные» кристаллы (рис. 17а,б). При этом после термической обработки (750°C, 2 ч) кристаллы не теряют своей формы (рис. 17в).

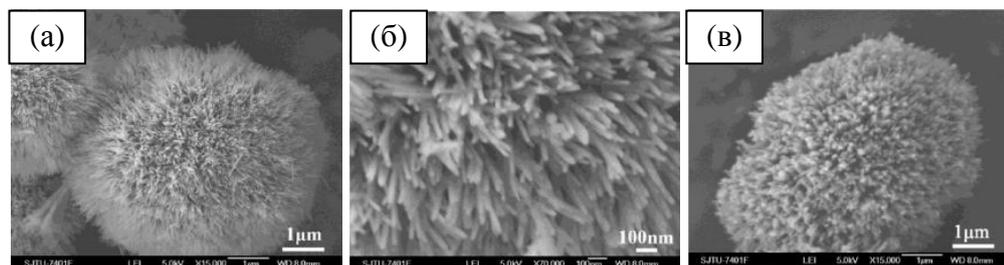


Рис. 17. Микрофотографии СЭМ LiCoPO_4 , синтезированного в работе [77]: (а,б) – после гидротермальной обработки, (в) – после термической обработки при 750°C.

Авторы обращают внимание, что при использовании других растворителей (этанол, этилен гликоль, изопропанол) не происходит образования таких иерархических структур. Они предполагают, что из-за плохой смешиваемости воды и бензилового спирта формируется двухфазная система, что и играет важную роль в формировании поверхности кристаллов при больших температурах и давлении. LiCoPO_4 , синтезированный данным гидротермальным методом и прошедший последующую термическую обработку, обладает замечательными электрохимическими свойствами: начальная разрядная емкость 136 мАч/г (5.1-3.2 В, С/10), а потеря емкости после 50 цикла составляет всего 9%.

Получение LiCoPO_4 в виде пластинок (рис. 18) описано в работе [78]. Используя синтез при сверхкритических условиях и вводя в качестве добавки бензиламин, авторы получали пластинки в плоскости *ac*. При этом бензиламин предпочтительнее адсорбируется на поверхности (010) потому, что она содержит больше атомов кислорода для образования водородных связей N-H - - O. Как результат, рост грани (010) блокируется, и происходит образование нанокристаллов в форме пластинок.

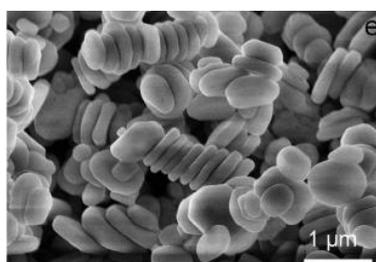


Рис. 18. Микрофотография СЭМ LiCoPO_4 , синтезированного в работе [78].

Таким образом, сравнивая различные методы синтеза, становится ясно, что выбор метода оказывает существенное влияние на морфологию и, следовательно, на

электрохимические свойства катодного материала. При использовании гидро- и сольвотермальных методов синтеза можно добиться получения 1D и 2D наноразмерного LiCoPO_4 с большим морфологическим разнообразием частиц. Однако данный метод сложен в исполнении, и нет возможности его масштабирования. С растворными методами также связаны значительные экологические проблемы по утилизации жидких отходов после синтеза. В последнее время для синтеза различных наноразмерных материалов широко применяют сухой, безотходный и энергосберегающий метод синтеза с использованием механической активации. Многочисленные исследования показали, что предварительная МА исходных реагентов позволяет значительно уменьшить температуру и сократить время последующего отжига, что приводит к увеличению однородности конечного продукта и получению его в высокодисперсном состоянии [79]. Твердофазный метод синтеза позволяет легко получать 3D наноразмерные материалы.

В настоящей работе при получении катодных материалов на основе LiCoPO_4 применяли механически стимулированный твердофазный синтез.

1.5 Электрохимические свойства LiCoPO_4

Возможность обратимой интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития из LiCoPO_4 была впервые показана в работе Amine с соавторами [16]. Было обнаружено, что дифрактограмма материала после полного цикла заряда-разряда идентична дифрактограмме исходного LiCoPO_4 . Этот результат показал, что в структуре LiCoPO_4 не происходит необратимых изменений в ходе циклирования. Деинтеркаляции ионов лития из LiCoPO_4 приводит к образованию полностью делитированной фазы CoPO_4 . При этом и исходная LiCoPO_4 , и образующаяся фазы являются изоструктурными (ПГС $Pnma$).

Wolfenstine с соавторами [56] исследовали химическое окисление LiCoPO_4 . Для химического окисления LiCoPO_4 они использовали раствор тетрафторбората нитрония в ацетонитриле, т.к. окислительно-восстановительный потенциал пары NO^+/NO (5.1 В) значительно выше потенциала, экспериментально наблюдаемого для LiCoPO_4 при циклировании в литиевых ячейках. Проведенный *ex situ* рентгенофазовый анализ (РФА) после 7 дней эксперимента показал, что (1) на дифрактограмме продукта окисления не наблюдается присутствия дополнительных рефлексов; (2) происходит небольшой сдвиг рефлексов в область меньших углов, они становятся более широкими и менее интенсивными по сравнению с рефлексами исходной фазы. Полученный результат отличается от того, который был получен при химическом окислении LiFePO_4 и LiMnPO_4 , что свидетельствует об отличии механизма деинтеркаляции ионов лития из LiCoPO_4 . Для всех ортофосфатов лития и *d*-металлов характерен двухфазный механизм интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития. Однако только при циклировании LiCoPO_4 наблюдается образование промежуточной фазы ($\text{Li}_{0.7}\text{CoPO}_4$), что говорит о существовании двух двухфазных областей интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в ходе процессов заряда/разряда этого катодного материала.

Характер зарядно-разрядных кривых и механизм интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития из LiCoPO_4 исследовали многие научные группы. В первых работах [16, 63, 80, 81] авторы описывают наличие одного плато на заряде (при ~ 5.1 В относительно пары Li/Li^+) и одного плато на разряде (при ~ 4.8 В относительно пары Li/Li^+), которые характерны для одностадийного электрохимического процесса.

В исследованиях, опубликованных Nakayama с соавторами [82, 83], на кривых циклирования наблюдается два плато на заряде и одно плато на разряде, это означает, что деинтеркаляция ионов лития из структуры LiCoPO_4 происходит по двухфазному механизму. Предположение, что второе зарядное плато появляется из-за побочных

реакций, протекающих при работе ячейки (разложение электролита, взаимодействие электролита и катодного материала), было отвергнуто. Двухфазный механизм деинтеркаляции лития был подтвержден с помощью метода адсорбционной рентгеновской спектроскопии (XAS).

Детальные и систематические исследования механизма электрохимической интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития были проведены Bramnik с соавторами [18, 44, 84]. Они использовали комплекс электрохимических методов (циклическую вольтамперометрию, гальваностатическое циклирование, РИТТ, импеданс-спектроскопию) и РФА. Были привлечены источники традиционного рентгеновского и синхротронного излучения (СИ): фазовый состав частично или полностью заряженных/разряженных образцов исследовали с помощью *ex situ* РФА, а за процессами, протекающими при циклировании литиевой ячейки, следили с помощью *in situ* дифракции СИ.

Авторы исследовали влияние условий синтеза на электрохимические свойства и механизм интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в LiCoPO_4 [44, 84]. Было показано, что электрохимические характеристики образцов, полученных твердофазным методом синтеза, являются неудовлетворительными из-за большого размера частиц. Уменьшение размера частиц за счет механического измельчения или уменьшения температуры синтеза приводит к значительному улучшению электрохимических свойств LiCoPO_4 .

С помощью дифракции СИ в ходе циклирования LiCoPO_4 было подтверждено существование трех фаз (исходной – LiCoPO_4 , промежуточной – $\text{Li}_{0.7}\text{CoPO}_4$ и конечной CoPO_4) с широким диапазоном сосуществования [18].

Процесс заряда LiCoPO_4 может быть представлен следующими уравнениями:



На первом этапе (1.15) происходит уменьшение содержания исходной фазы LiCoPO_4 и параллельное образование частично делитированной фазы $\text{Li}_{0.7}\text{CoPO}_4$ со структурой оливина. Второй этап (1.16) приводит к образованию полностью делитированной фазы CoPO_4 также со структурой оливина. С помощью XAS было показано, что при деинтеркаляции ионов лития из $\text{Li}_{1-x}\text{CoPO}_4$ ($0 < x < 1$) происходит окисление ионов кобальта Co^{2+} до Co^{3+} [83]. Полностью делитированная фаза CoPO_4 очень нестабильна при контакте с воздухом или влагой и быстро аморфизуется [37].

С помощью порошковой нейтронной дифракции были исследованы магнитные свойства LiCoPO_4 и фаз, появляющихся в ходе циклирования [37]. Было показано, что

LiCoPO_4 является антиферромагнитным материалом с направлением магнитного момента вдоль оси (010) (магнитная пространственная группа $Pnma$). Подобная магнитная структура характерна и для промежуточной фазы $\text{Li}_{0.7}\text{CoPO}_4$ (рис. 19а). Однозначное определение магнитной структуры CoPO_4 стало возможным благодаря тщательному анализу низкотемпературной нейтронограммы. Магнитная структура CoPO_4 принадлежит к магнитной пространственной группе $Pn'm'a$, и магнитные моменты выровнены вдоль направления (100) (рис. 19б).

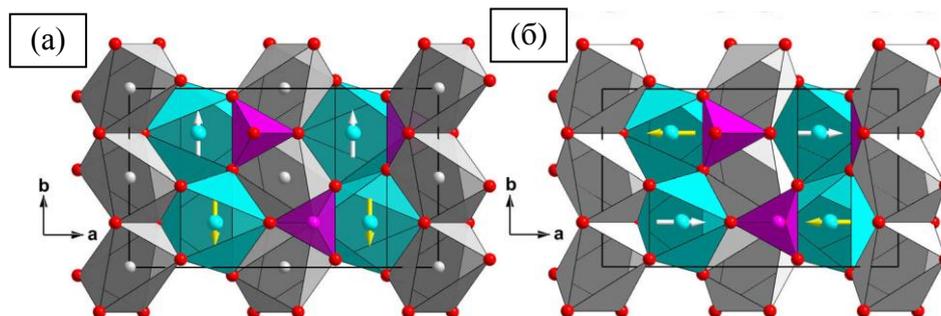


Рис. 19. Магнитная структура (а) – LiCoPO_4 и $\text{Li}_{0.7}\text{CoPO}_4$, (б) – CoPO_4 .

Основываясь на анализе магнитной структуры CoPO_4 , авторы [37] исключили низкоспиновое состояние ионов Co^{3+} ($S=0$) в CoPO_4 , которое было ранее предложено Okada с соавторами [85]. Насколько известно, CoPO_4 является единственным примером из фосфатов с ионами Co^{3+} в высокоспиновом состоянии с октаэдрической координацией. Это объясняет неустойчивость CoPO_4 на воздухе и при повышенной температуре [86].

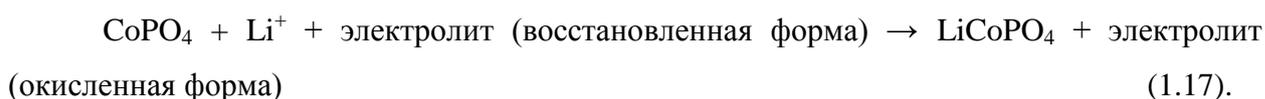
Причины появления метастабильной промежуточной фазы $\text{Li}_{0.7}\text{CoPO}_4$ пока не ясны. Положение ионов Li в структуре LiCoPO_4 фиксировано (0,0,0), поэтому расстояние Li-O может быть вычислено очень точно и в структуре CoPO_4 (расстояние $V_{\text{Li-O}}$). Среднее расстояние $d(V_{\text{Li-O}})$ в CoPO_4 значительно больше (2.165 Å), чем среднее расстояние $d(\text{Li-O})$ в исходном LiCoPO_4 (2.1367 Å). Образование промежуточной фазы $\text{Li}_{0.7}\text{CoPO}_4$ со средним расстоянием $d(\text{Li-O})=2.1597$ Å обеспечивает стабильность структуры оливина LiCoPO_4 в ходе циклирования [37].

Значительное влияние на циклируемость LiCoPO_4 оказывают побочные реакции, протекающие при циклировании катодного материала, так как рабочий потенциал LiCoPO_4 находится за пределами электрохимического окна стабильности любого существующего электролита. Электрохимическое окно стабильности стандартного электролита на основе органических карбонатов ограничено диапазоном по напряжению 4.4-4.5 В относительно пары Li^+/Li : выше этого предела происходит разложение электролита и его взаимодействие с катодным материалом. В случае высоковольтной

шпинели $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, которая работает при напряжении 4.7-4.8 В относительно Li^+/Li , на поверхности частиц происходит образование защитной пленки, ограничивающей разложение электролита на первом заряде и предотвращающей саморазряд и дальнейшее протекание побочных реакций при циклировании [87].

Путем сравнения содержания лития, оцененного по методу Ритвельда из *in situ* РФА и полного электрохимического обмена, Bramnik с соавторами [18] показали, что происходит протекание побочных реакций при электрохимической экстракции лития из LiCoPO_4 . Продукты побочных реакций, протекающих только на заряде, способствуют образованию поверхностной пленки на частицах катодного материала. К сожалению, конкретные исследования, сосредоточенные на детальном понимании таких побочных окислительно-восстановительных реакций и идентификации их продуктов, пока в литературе отсутствуют.

Кроме того, для электрохимически делиитированного LiCoPO_4 наблюдалось появление спонтанного саморазряда [18]. В частности, саморазряд заряженного LiCoPO_4 сопровождается ступенчатым изменением НРЦ и увеличением общего импеданса ячейки. Кривая саморазряда НРЦ имеет два плато во время релаксации и очень похожа на кривую разряда при гальваностатическом циклировании. Интересно, что длительная релаксация приводит к образованию исходного соединения, из которого ионы лития могут быть вновь извлечены электрохимическим путем. Bramnik с соавторами [18] предположили, что такое поведение может быть описано следующей реакцией:



Таким образом, спонтанная интеркаляция ионов лития при саморазряде происходит за счет окисления электролита.

Кроме саморазряда, наблюдается сильное падение емкости при циклировании LiCoPO_4 в обычных F-содержащих электролитах. Быстрое падение емкости объясняется деградацией оливиновой структуры при циклировании и необратимым выходом ионов лития из кристаллической решетки. Вероятно, эти процессы связаны с взаимодействием заряженного материала катода с HF - загрязнителем, неизбежно присутствующим в следовых количествах в электролите на основе литиевой соли LiPF_6 . HF образуется в электролите в результате гидролиза анионов PF_6^- :





Sharabi с соавторами [88] показали, что использование сепараторов на основе SiO_2 позволяет значительно повысить сохранение емкости и предотвратить большие изменения структуры при циклировании LiCoPO_4 по сравнению с обычными сепараторами. Это объяснение было подтверждено той же исследовательской группой в работах [89, 90] при помощи ядерного магнитного резонанса, Рамановской и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Падение емкости при циклировании LiCoPO_4 в электролитах на основе LiPF_6 вызывается нуклеофильной атакой анионов F^- на атомы Р дегидрированной оливиновой фазы, с последующим разрушением связи Р-О в фосфатных анионах и образованием аниона PO_2F_2^- , который хорошо растворим в электролите. Это паразитное взаимодействие электрод-электролит может быть описано следующей схемой реакций:



Другие исследовательские группы также искали способы сохранения емкости при циклировании LiCoPO_4 и предотвращения взаимодействия электрод-электролит. В работе Eftekhari [81] показано положительное влияние пленки Al_2O_3 , образованной непосредственно на поверхности частиц LiCoPO_4 и ограничивающей непосредственный контакт заряженного активного вещества с компонентами электролита. С другой стороны, использование различных добавок к электролиту (тиофен, фосфат трис-гексафторизопрпила, дифтор-оксалат-борат лития) [38, 70, 71] позволяет улучшить электрохимические характеристики за счет повышения общей разрядной емкости и снижения ее падения при циклировании катодного материала.

Другими недостатками LiCoPO_4 как катодного материала являются низкая электронная проводимость и затрудненная литий-ионная диффузия. Многочисленные работы направлены на устранение этих недостатков. Так, создание электропроводящего углеродного покрытия на поверхности частиц является ключевым фактором, который позволил улучшить циклируемость LiFePO_4 [11, 12]. Такой подход успешно применяется и для LiCoPO_4 , у которого значение электронной проводимости при комнатной температуре сравнимо с проводимостью LiFePO_4 .

Можно выделить четыре основных способа формирования электропроводящего углеродного покрытия и создания композиционного катодного материала LiCoPO_4/C .

Первый способ – *in situ* синтез проводящего углеродного покрытия на поверхности частиц в процессе высокотемпературного получения LiCoPO_4 в инертной или восстановительной атмосфере [36, 45, 48, 55, 65, 77]. В этом случае прекурсоры углерода (сажи, органические соединения) смешиваются с реагентами для синтеза LiCoPO_4 . В процессе высокотемпературного отжига происходит формирование однородного углеродного покрытия на частицах синтезированного LiCoPO_4 .

Второй способ - *in situ* формирование проводящего углеродного покрытия из органических прекурсоров на предварительно полученных частицах LiCoPO_4 с последующим высокотемпературным отжигом в инертной или восстановительной атмосфере [39, 91]. Он позволяет получить пористый углеродный слой, осажденный на поверхности частиц LiCoPO_4 .

Третий способ - внедрение прекурсоров (обычно в виде раствора) для синтеза LiCoPO_4 в предварительно сформированную 3D углеродную структуру с последующим отжигом при высокой температуре для осаждения частиц LiCoPO_4 на поверхности или внутри углеродной матрицы [18, 44, 66-69]. В этом случае в качестве матрицы используют предварительно синтезированные углеродные наночастицы, полые сферы, нановолокна, нанотрубки. Пропитывая поры принимающей матрицы смесью растворенных прекурсоров для синтеза LiCoPO_4 и проводя высокотемпературный отжиг в аргоне (или используя микроволновое излучение [62]), можно получать наночастицы LiCoPO_4 , равномерно распределенные во всем пористом углеродном материале.

Четвертый способ - тонкое смешение углеродных наночастиц с большой поверхностью с заранее сформированными микронными или наноразмерными частицами LiCoPO_4 путем механического измельчения с растворителем или без него [33, 41, 43, 46, 47, 92, 93]. Добавление углерода предотвращает аморфизацию частиц LiCoPO_4 и образование примесных фаз, таких как $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, при механическом измельчении в шаровых мельницах [33]. Данный метод широко используется многими исследовательскими группами. Главным образом, варьируются природа и количество углеродных наночастиц и экспериментальные условия механического измельчения (частота, время) [41].

1.6 Допирование LiCoPO_4

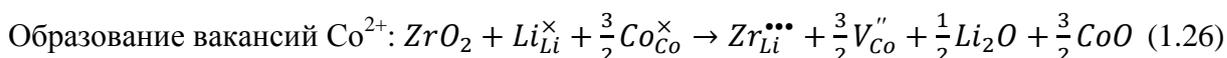
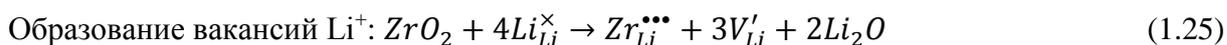
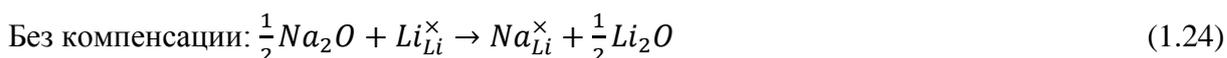
Во многих работах показано положительное влияние допирования на электрохимические характеристики LiFePO_4 [12]. Положительный эффект объясняется улучшением внутренней электронной проводимости и увеличением коэффициента диффузии ионов лития за счет катионного замещения.

В последние годы много работ направлено на исследование влияния допирования на структуру и электрохимические свойства LiCoPO_4 . Эти исследования группируются в два больших направления:

1. Допирование ионами металлов. В данном случае происходит замещение ионов Co^{2+} и Li^+ в их позициях небольшим количеством ионов других металлов, например, Cu^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} и V^{5+} [38, 43, 58, 62, 94, 95];
2. Формирование твердых растворов. Характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов во всем диапазоне концентраций при замещении ионов Co^{2+} ионами изовалентных металлов, например Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} [19, 32, 46].

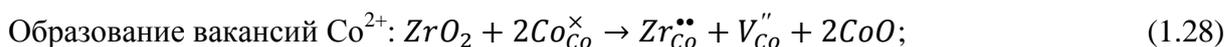
Используя метод квантовохимических расчетов, Fisher с соавторами [25] исследовали влияние допантов (от одновалентных до пятивалентных) на электрохимические характеристики ортофосфатов LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$). В частности, было показано, что при изовалентном допировании LiCoPO_4 (например, ионами Na^+ в позиции ионов Li^+ или Mg^{2+} в позиции Co^{2+}) не происходит образования дефектов, отвечающих за компенсацию заряда. В свою очередь, при гетеровалентном допировании LiCoPO_4 тип механизма компенсации заряда может быть определен из экспериментальных данных и включает в себя образование вакансий Li, Co или O. На примере Na^+ и Zr^{4+} в качестве допантов, процесс допирования в позиции Li^+ и Co^{2+} может быть представлен следующими уравнениями:

Допирование в позиции Li^+ :



Допирование в позиции Co^{2+} :





В этой же работе был проведен расчет энергии допирования для различных механизмов компенсации. На рис. 20 представлены зависимости энергии допирования от ионного радиуса допанта.

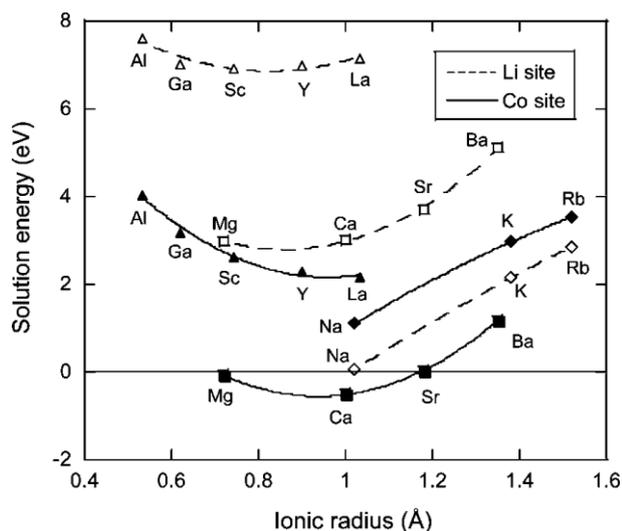


Рис. 20. Зависимость энергии допирования от ионного радиуса допанта [25].

Видно, что наиболее энергетически выгодным является изовалентное допирование (например, M^+ в позиции Li^+ или M^{2+} в позиции Co^{2+}). С другой стороны, супервалентное допирование LiCoPO_4 энергетически невыгодно. Четырех- и пятивалентные ионы нестабильны в кристаллической структуре оливина и могут замещать ионы Co^{2+} в его позициях лишь в небольших концентрациях ($< 3\%$) [25].

Таким образом, метод квантовохимических расчетов позволил получить информацию по ключевым вопросам влияния допирования: направление допирования, тип механизма компенсации заряда, и является ли процесс допирования энергетически выгодным.

Проведя компьютерные расчеты, Lin с соавторами [94] предположили, что при допировании в позиции Li могут блокироваться 1D каналы диффузии ионов лития. С другой стороны – допирование в позиции Co приводит к уменьшению изменения объема элементарной ячейки при интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития, что обеспечивает стабильность структуры допированного LiCoPO_4 в ходе циклирования.

Допирование ионами металлов позволяет повысить электропроводность и литий-ионную диффузию LiCoPO_4 путем изменения зонной структуры и образования дефектов (вакансий, ответственных за компенсацию заряда).

Основываясь на теоретических расчетах Islam [52] и Fisher [25], Dimesso с авторами [96] провел комплексное исследование влияния ионов изовалентных металлов Ca^{2+} и Mg^{2+} на структуру, морфологию и электрохимические свойства LiCoPO_4 . Допирование ионами Ca^{2+} увеличивает удельную емкость $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.1$) по сравнению с исходным LiCoPO_4 . Это объясняется электрохимической активностью и высоким химическим сродством ионов кальция к фосфат-аниону. Авторы предполагают, что ионы Ca^{2+} стабилизируют аморфную неустойчивую фазу CoPO_4 .

При допировании ионами Mg^{2+} наблюдается совершенно другая картина. При небольшом содержании ионов магния ($x = 0.025$) происходит повышение удельной емкости, тогда как при больших концентрациях ($x \geq 0.05$) – ее значительное падение. Хотя ионы Mg^{2+} электрохимически неактивны, их высокое химическое сродство с фосфат-анионами играет важную роль в повышении электрохимических характеристик LiCoPO_4 . Положительное влияние малой концентрации ионов Mg^{2+} объясняется образованием более термодинамически стабильной делитированной фазы в процессе заряда/разряда.

Многие ученые изучали допирование LiCoPO_4 ионами Fe^{2+} , сопровождающееся образованием твердых растворов $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ во всем диапазоне концентраций. Было показано, что допирование ионами Fe всегда приводит к улучшению электрохимических характеристик [38, 58, 62] за счет улучшения кинетики реакции интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития. В частности, было показано, что допирование ионами Fe^{2+} подавляет образование антиструктурных дефектов в LiCoPO_4 . Этот эффект обусловлен преимущественным замещением Co в его позициях ионами Fe, что вызывает увеличение транспортных каналов Li^+ , таким образом, улучшая диффузию лития.

Wolfenstine [19] и Shanmukaraj с соавторами [32] проводили синтез и исследование свойств твердых растворов $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$. Замещение ионов кобальта в структуре LiCoPO_4 ионами никеля оказывает негативное влияние на свойства катодного материала: электропроводность уменьшается с увеличением концентрации Ni. Кроме того, разрядная емкость твердых растворов $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ связана исключительно с окислительно-восстановительной парой $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$. С другой стороны, допирование ионами Mn^{2+} приводит к незначительным улучшениям циклируемости LiCoPO_4 [46].

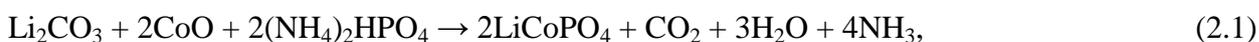
Влияние гетеровалентного допирования на электрохимические свойства LiCoPO_4 было исследовано на примере ионов ванадия. Использование ванадия в качестве допанта основано на том, что он легко образует фосфат-содержащие соединения и имеет

несколько степеней окисления. Согласно квантово-химическим расчетам, допирование ионами ванадия энергетически невыгодно. Пятивалентные ионы нестабильны в кристаллической структуре оливина и могут замещать ионы Co^{2+} в его позициях лишь в небольших концентрациях ($< 3\%$) [25]. Кроме того, степень замещения зависит от температуры и метода синтеза. Остальные ионы ванадия образуют вторую фазу $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с моноклинной структурой. Wang [43], Rajalakshmi [97] и Wu [98] с соавторами показали благоприятное влияние допирования ионами ванадия на электрохимические свойства LiCoPO_4 . Однако представленные в их работах данные весьма ограничены и противоречивы. Остаются открытыми следующие вопросы: какие позиции в структуре LiCoPO_4 занимают ионы ванадия и как образование второй фазы $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ влияет на электрохимические характеристики LiCoPO_4 .

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Реагенты, реакции и условия синтеза

Для синтеза катодного материала LiCoPO_4 использовали карбонат лития Li_2CO_3 (в.ч.к. 99.95%) в качестве источника лития, гидрофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (ч.д.а. 99%) в качестве источника фосфора, оксид кобальта (II) CoO (98.2%), оксалат кобальта $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (98.7%), гидроксид кобальта $\text{Co}(\text{OH})_2$ (95%) и оксид кобальта (II,III) Co_3O_4 (98.8%) в качестве источников кобальта. Реакции синтеза можно записать следующими уравнениями:



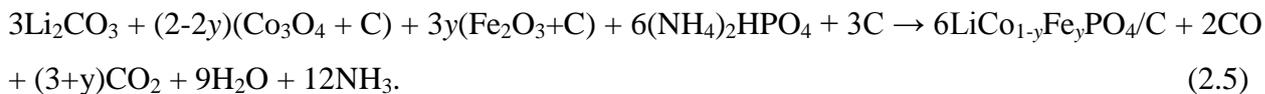
Для восстановления Co_3O_4 и создания углеродного покрытия использовали углерод в виде сажи «П-277» из Института Проблем Переработки Углеводородов СО РАН (г. Омск, Россия).

МА стехиометрической смеси реагентов проводили в планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением, с барабанами и шарами из стали в атмосфере Ar. Для МА использовали шары разных диаметров: 3, 5, 8 мм. Частота общего вращения барабанов 600 и 900 об/мин. Время активации варьировали в диапазоне 5-10 мин. МА смесь сначала отжигали при 300°C в течение 1 ч в токе аргона (для удаления газообразных компонентов реакции), затем в диапазоне температур 450-750°C в течение 1-3 ч в токе аргона.

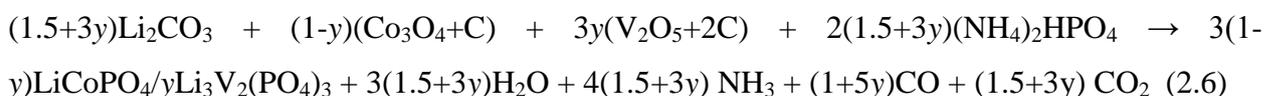
Экспериментально было установлено, что оптимальным режимом МА смеси исходных реагентов для синтеза LiCoPO_4 является проведение механической обработки в течение 5 мин при частоте вращения барабанов 900 об/мин с использованием шаров диаметром 8 мм. Результаты влияния прекурсоров кобальта и температуры отжига на структуру и свойства LiCoPO_4 представлены в главе 3.

Для получения твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4/\text{C}$ ($0 \leq y \leq 1$) в качестве исходных реагентов использовали Li_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Co_3O_4 и Fe_2O_3 (99.2%). Синтез осуществляли

с помощью механически стимулированного селективного карботермического восстановления Co_3O_4 и Fe_2O_3 :



Синтез композиционных материалов $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq y \leq 1$) осуществляли с помощью механически стимулированного селективного карботермического восстановления Co_3O_4 и V_2O_5 . В качестве исходных реагентов использовали Li_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Co_3O_4 и V_2O_5 (99%):



Предварительную МА стехиометрических смесей для синтеза $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4/\text{C}$ и $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ проводили в течение 5 мин при частоте вращения барабанов 900 об/мин с использованием шаров диаметром 8 мм. Отжиг активированных смесей осуществляли в печи в токе аргона при температуре 750°C в аналогичном режиме.

Для создания углеродного покрытия LiCoPO_4/C и $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4/\text{C}$ в смесь исходных реагентов добавляли сажу в количестве, соответствующем её содержанию в конечном продукте 3-10%. Наилучшие электрохимические свойства показывали образцы, синтезированные из расчета на 5% углеродного покрытия. По результатам элементного микроанализа количество углерода после отжига составляло около $6.50\% \pm 0.05\%$ для всех твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$).

2.2 Методы исследования

2.2.1 Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав и структуру полученных соединений исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА). Дифракция рентгеновских лучей – наиболее важный и широко распространенный метод исследования в химии твердого тела. С начала XX в. этот метод применяется для идентификации кристаллических веществ и определения их кристаллической структуры [99]. Применение рентгеновского излучения основано на том,

что его длина волны ($\lambda \sim 0.01 \div 10 \text{ \AA}$) сопоставима с расстоянием между упорядоченно расположенными атомами в решетке кристаллов, которая является естественной дифракционной решеткой. В основе рентгеновских методов лежит анализ дифракционной картины, получаемой при отражении рентгеновских лучей атомными плоскостями в структуре кристаллов.

Угол падения или отражения рентгеновских лучей на атомную плоскость кристалла θ с длиной волны излучения λ и величиной межплоскостного расстояния d_{hkl} связывает уравнение Вульфа – Бреггов:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (2.7)$$

где n – целое число, называемое порядком отражения (рис. 2.1). Индексы Миллера h, k, l по определению равны числу частей, на которые разбиваются ребра a, b, c элементарной ячейки кристалла серией атомных плоскостей (hkl) . Условием, при котором отраженные от соседних атомных плоскостей лучи не будут гасить друг друга, является наличие разности хода, равной целому числу длин волн, то есть $AB + BC = n\lambda$. Учитывая, что $AB = BC = d_{hkl} \cdot \sin \theta$, получаем уравнение (2.1). При выполнении закона Вульфа – Бреггов отраженные лучи распространяются в одной фазе, и их интерференция приводит к максимуму интенсивности на дифракционной картине. Поскольку формула (2.1) определяет те углы θ , при которых может происходить отражение от заданной серии плоскостей (hkl) , она определяет и положение дифракционных максимумов на дифрактограмме для бесконечного кристалла, не имеющего дефектов [99].

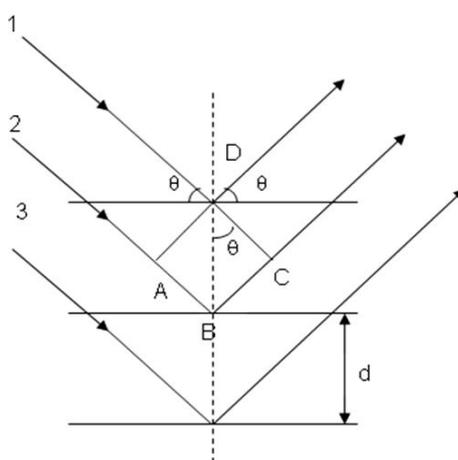


Рис. 2.1. Дифракция как отражение от системы атомных плоскостей.

Поскольку вид порошковой дифрактограммы индивидуального соединения зависит от параметров элементарной ячейки (положения рефлексов) и распределения атомов в

ячейке (интенсивности рефлексов), то каждое соединение характеризуется уникальной дифрактограммой. Порошковая дифракция, в отличие от монокристалльной, является методом менее информативным. Однако он позволяет решать многие задачи, такие как определение параметров элементарной ячейки, качественный и количественный фазовый анализ, изучение внутренних напряжений, текстур, размеров ОКР, фазовых переходов и др.

Максимальную структурную информацию из данных порошковой дифракции можно извлечь, применяя метод анализа, разработанный Хьюго Ритвельдом в 1969 г. Метод основан на расчёте теоретической дифракционной картины из имеющейся модели и подгонке рассчитанных положений и интегральных интенсивностей рефлексов к экспериментальным данным. Применение метода Ритвельда дает возможность строго учесть и/или уточнить большинство факторов, влияющих на дифрактограмму. Уточняемые параметры делятся на структурные (к ним относятся параметры элементарной ячейки, тепловые факторы, координаты атомов, заселенность позиций) и профильные (ширина пика на полувысоте, асимметрия пика, текстура (предпочтительная ориентация кристаллитов в веществе), ноль счетчика, параметры фона).

Угловая зависимость интенсивности в теоретической модели определяется выражением:

$$I_{\text{твор}}(2\theta) = B(2\theta) + k \sum_{h,k,l} p_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot LPG \cdot T_{hkl} \cdot P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta) \quad (2.8)$$

Как видно из формулы (2.2), интенсивность в каждой точке складывается из некоторой фоновой интенсивности $B(2\theta)$ и интенсивностей, относящихся к рефлексам (обозначаемых индексами Миллера h, k, l) одной или нескольких фаз. Интенсивность каждого конкретного рефлекса связана с кристаллической структурой соответствующей ему фазы (через величины квадратов модулей структурных амплитуд $|F_{hkl}|^2$), фактором повторяемости P_{hkl} (зависит от симметрии соединения) и текстурным фактором T_{hkl} , описывающим упорядочение кристаллитов данной фазы в образце. Влияние геометрии эксперимента обычно учитывается в смешанном члене LPG (Lorentz factor + Polarization + Geometry), фиксированном для данного типа дифракционного инструмента и геометрии съемки. Общий множитель k (в случае нескольких фаз — набор множителей $\{k_i\}$) служит для учета влияния интенсивности первичного пучка на аналитический сигнал. При наличии в смеси нескольких фаз из величин этих множителей можно определить массовые доли w_i фаз в смеси:

$$w_i = \frac{Z_i M_i V_i k_i}{\sum_i Z_i M_i V_i k_i} \quad (2.9)$$

где Z_i — число формульных единиц в ячейке для фазы i ; M_i — относительная молярная масса формульной единицы для фазы i ; V_i — объем элементарной ячейки для фазы i [100].

Минимизация отклонения «теория-эксперимент» проводится путем варьирования набора переменных (уточняемых) параметров. Решением вариационной задачи является набор переменных, приводящий к минимуму функционал отклонения (весовая схема

$$w_k = \frac{1}{I_{\text{exp}}^k} \text{):}$$

$$\min \Phi = \sum_{k=1}^{k=N} w_k (I_{\text{exp}}^k - I_{\text{theor}}^k)^2 \quad (2.10)$$

При уточнении по методу Ритвельда фон обычно описывают неким гладким полиномом заданной степени. Для аппроксимации экспериментальной формы пика обычно используют функцию псевдо-Войта, включающую в себя Лоренцеву $L(x)$ и Гауссову $G(x)$ компоненты: $PV(x) = \eta G(x) + (1 - \eta)L(x)$, $0 \leq \eta \leq 1$.

Критерием близости теоретической дифрактограммы с экспериментальной служат факторы расходимости: профильный - $R_p = \sum |y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}}| / |y_i^{\text{obs}}|$ и весовой профильный - $R_{wp} = (\sum \omega_i (y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}})^2 / \sum \omega_i y_i^{\text{obs}2})^{1/2}$, а также критерий согласия Пирсона $\chi^2 = (y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}})^2$, где суммирование происходит по всем точкам.

В настоящей работе все исходные реагенты и синтезированные материалы были исследованы методом РФА. Съёмку дифрактограмм проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) с использованием медного излучения ($\text{Cu}_{K\alpha}$: $\lambda_{\text{cp}} = (2\lambda_{K\alpha1} + \lambda_{K\alpha2})/3 = 1.5418 \text{ \AA}$) и позиционно-чувствительного линейного детектора (PSD) в шаговом режиме со скоростью $2\theta/\text{мин}$. Геометрия съёмки – на отражение (по Бреггу – Брентано). Схема съёмки – Θ - Θ . Радиус гониометра $R = 250 \text{ мм}$, расходимость щелей Соллера $2,5^\circ$, ширина приемной щели 12 мм . Дифрактограммы получали в режиме пошагового сканирования (ширина шага $0,02^\circ$) и накопления импульсов (время накопления $88,5 \text{ сек}$) в диапазоне углов $2\Theta = 10^\circ - 90^\circ$. В качестве внешнего эталона использовали поликристаллический оксид алюминия Al_2O_3 ($a = 4,759409(22) \text{ \AA}$, $c = 12,993729(38) \text{ \AA}$). Уменьшение влияния флюоресценции достигалось путем сужения окна дискриминатора на детекторе и увеличения времени накопления для повышения соотношения интенсивности сигнала/шума.

Фазовый анализ осуществляли с помощью программы Crystallographica Search Match. Уточнение структуры исследуемых соединений проводили с помощью полнопрофильного анализа по интегральным интенсивностям дифракционных пиков методом Ритвельда с помощью программы GSAS [101] и FullProf [102]. В качестве стартовой модели для уточнения были использованы данные кристаллических структур, взятые из литературных данных. Для описания фона использовался полином Чебышева двенадцатой степени. Аппроксимация профилей пиков осуществлялась асимметричной функцией псевдо-Войта. На первом этапе уточнялись шкальные факторы присутствующих в образце фаз. Далее уточнялись ноль счетчика и параметры ячейки до совпадения положений рефлексов экспериментальной и теоретической дифрактограмм. Постепенно добавляя уточнение структурных параметров (координаты атомов, заселенность позиций), достигалось моделирование интенсивностей рефлексов до стабилизации значений R-факторов. Тепловые факторы оставались зафиксированными на основании литературных данных.

Фазовые превращения, происходящие в ходе циклирования электрохимических ячеек, регистрировали при помощи *in situ* дифракции синхротронного излучения на синхротронном ускорителе PETRA III (Немецкий синхротронный исследовательский центр DESY, г. Гамбург, Германия). Схема эксперимента представлена на рис. 2.2.

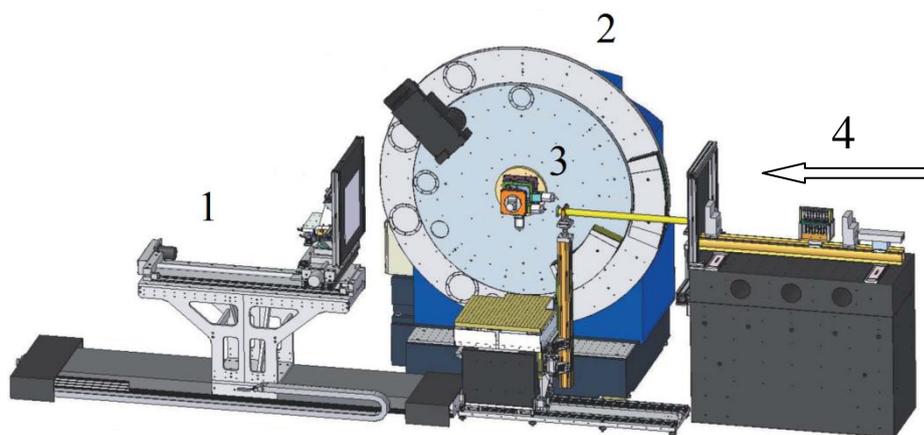


Рис. 2.2. Стандартная схема экспериментальной установки: 1 – плоскопанельный рентгеновский детектор, 2 – дифрактометр, 3 – исследуемый образец, 4 – направление движения пучка синхротронного излучения.

Пучок синхротронного излучения имел фиксированную энергию фотонов 60 кэВ на его полуширине (длина волны 0.204 Å). Размер пучка составлял 0.6x0.9 мм². Монохроматор высокого разрешения формировал сильно коллимированный пучок

рентгеновского излучения с узкой полосой пропускания энергии. Регистрация дифракционной картины проводилась с помощью быстрого плоскопанельного рентгеновского детектора Perkin Elmer (XRD 1621). Схема электрохимической ячейки для проведения *in situ* экспериментов изображена на рис. 2.3. В эксперименте пучок синхротронного излучения движется справа налево.

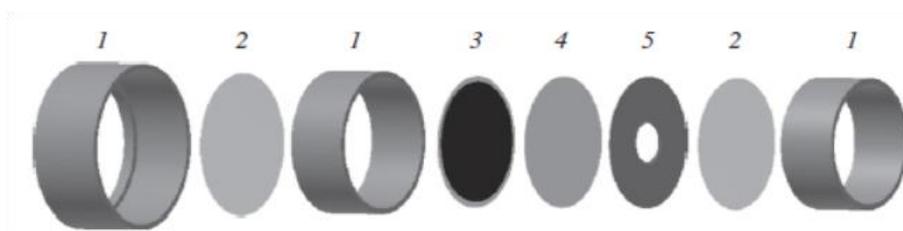


Рис. 2.3. Схема электрохимической ячейки для проведения *in situ* экспериментов. 1 – полиамидное кольцо, 2 – полиэтиленовая пленка, 3 – катодный материал на алюминиевой фольге, 4 - сепаратор, 5 – литиевый анод на медной фольге.

2.2.2 Нейтронография

Нейтронография является мощным современным методом исследования свойств материалов. Особенности взаимодействия нейтронов с веществом делают метод дифракции нейтронов во многих отношениях уникальным и, следовательно, очень востребованным. С ее помощью можно установить атомное строение, определить магнитную структуру, получить информацию о характере тепловых колебаний и т.д.; а в некоторых случаях позволяет получить данные, которые не могут быть получены с помощью рентгеноструктурного анализа.

Дифракция нейтронов на кристаллической решетке обладает существенным отличием от дифракции рентгеновского излучения. Это отличие обусловлено главным образом разной природой рассеивающих центров. Если рентгеновские лучи рассеиваются электронными оболочками атомов, то нейтроны, не имеющие заряда, рассеиваются ядрами. Амплитуда рассеяния нейтронов не зависит систематически от атомного номера элемента. Поэтому по сравнению с рентгеновским структурным анализом нейтронография дает возможность надежнее и точнее определить координаты атомов Н и других легких элементов в присутствии тяжелых и различать атомы с близкими атомными номерами (например, Fe, Co и Mn). На атомных плоскостях в структуре кристаллов рассеиваются

тепловые нейтроны, характерная энергия которых составляет около 0.02 эВ, а длина волны – около 1.8 Å.

С точки зрения изучения структуры материалов, применяемых в ЛИА, важны следующие особенности взаимодействия тепловых нейтронов с веществом [103]:

1. высокая чувствительность к легким элементам;
2. способность различать элементы с близкими атомными номерами;
3. независимость когерентной длины рассеяния от переданного импульса (уменьшение интенсивности нейтронных дифракционных пиков с ростом переданного импульса происходит только вследствие теплового движения атомов, что позволяет значительно расширить наблюдаемый диапазон межплоскостных расстояний и более уверенно определять характеристики теплового движения).

В данной работе с помощью дифракции нейтронов была получена информация о распределении ионов кобальта и ванадия и заселенности позиций ионов лития в структуре композиционного катодного материала $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Нейтронографические исследования проводились на импульсном исследовательском реакторе ИБР-2, работающем в Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований в г. Дубна.

2.2.3 Термический анализ

Термическими методами называется группа методов физико-химического анализа, изучающая изменение свойств материалов под воздействием температуры. Обычно выделяют несколько методов, отличающихся друг от друга тем, какое свойство материала измеряется.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) основан на регистрации разности температур исследуемого вещества и инертного образца сравнения при их одновременном нагревании или охлаждении. При изменении температуры в образце могут протекать процессы с изменением энтальпии, как например, плавление, перестройка кристаллической структуры, испарение, реакции дегидратации, диссоциации или разложения, окисление или восстановление. Такие превращения сопровождаются поглощением или выделением тепла, благодаря чему температура образца и эталона начинают различаться. Этим методом удается зафиксировать даже малые изменения

температуры образца. Повышенная чувствительность дифференциального метода позволяет исследовать образцы малого веса (до нескольких мг).

Термогравиметрия (ТГ) – метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры. Получаемая зависимость позволяет судить о термической устойчивости и составе вещества в начальном состоянии, на промежуточных стадиях процесса и о составе остатка. Метод эффективен при условии, что образец выделяет летучие вещества в результате протекающих в нем физических или химических процессов. В конструкцию приборов термогравиметрии входят термовесы, с помощью которых непрерывно измеряется масса образца, при этом образец нагревается или охлаждается в зависимости от поставленной задачи.

Совмещенный ДТА-ТГ анализ (т.е. регистрация тепловых эффектов с одновременным текущим изменением массы образца) позволяет контролировать процессы дегидратации, удаления летучих соединений, образования конечных продуктов.

В данной работе термический анализ проводили с помощью термоанализатора NETZSCH TG 209 F1 Iris Thermo Microbalance в диапазоне температур 30-700°C со скоростью нагрева 10°C/мин в атмосфере гелия.

2.2.4 Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия

В электронной микроскопии, в отличие от оптической, для построения изображения вместо световых лучей используется пучок электронов. Это позволяет увеличить разрешающую способность электронного микроскопа по сравнению со световым в сотни раз. С помощью просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей (СЭМ) электронной микроскопии изучают морфологию частиц, линейные дефекты, кристаллическую структуру поверхности (методом электронной дифракции) и локальный химический состав (методами рентгеновской и электронной спектроскопии).

Сканирующий (или растровый) электронный микроскоп по аналогии с оптическим микроскопом имеет в основе линзовую систему, но функция этой системы состоит в том, чтобы получить пучок электронов предельно малого сечения, обеспечивающий достаточно большую интенсивность ответного сигнала от участка объекта, на который падает пучок. Пучок электронов с энергией в несколько кВ фокусируется системой линз в пятно диаметром от 10 до 100 Å на поверхности образца. Сфокусированный пучок сканируется по поверхности с помощью системы отклоняющих катушек синхронно с электронным пучком в катодно-лучевой трубке, которая используется в качестве

оптического дисплея. Оба электронных пучка управляются одним и тем же генератором сканирования. Масштаб изображения на экране катодно-лучевой трубки определяется отношением размера сканируемой области на поверхности образца и размера изображения. В СЭМ регистрируются вторичные электроны и обратно рассеянные электроны, которые улавливаются коллектором и преобразуются в электрический сигнал, направляемый к электронно-лучевой трубке, где он модулирует яркость электронного луча, строящего изображение на экране этой трубки. Кроме того, микроскопы оснащены устройствами для анализа рентгеновского характеристического излучения [104].

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) отличается от СЭМ тем, что изображение формируется за счет электронов, прошедших через образец, в то время как в СЭМ регистрируется отражение. Чтобы обеспечить сквозное прохождение пучка электронов через образец, необходимо, чтобы его толщина составляла порядка нескольких десятков нанометров. После прохождения электронов через структуру объекта исследований в объективной линзе формируется изображение. Затем система промежуточных и проекционных линз производит его увеличение. Разрешение, достигающееся в ПЭМ, позволяет рассмотреть атомные плоскости. Просвечивающий электронный микроскоп также позволяет использовать дифракцию электронов, с помощью чего можно исследовать кристаллическую структуру материалов.

В настоящей работе использовали сканирующие электронные микроскопы марки Hitachi S-3400N и Hitachi TM-1000. Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 («JEOL», Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 0.14 нм.

2.2.5 Колебательная спектроскопия

Колебательная спектроскопия является практически единственным физическим методом, представляющим информацию о парном потенциале взаимодействия между молекулами. Эта информация заложена в частотах колебаний системы. Колебательный спектр соединения может быть получен двумя различными способами: спектроскопией инфракрасного поглощения и Рамановского (комбинационного) рассеяния. ИК поглощение и комбинационное рассеяние света характеризуются различными правилами отбора и поэтому прекрасно дополняют друг друга [105].

Электрическое поле падающего излучения взаимодействует с заряженными атомами молекулы. Если частота излучения достаточно мала и сравнима с частотой собственных колебаний молекулы, поглощается квант света, а в системе возникает квант колебаний; в то же время наблюдается ослабление интенсивности света, прошедшего через образец. Сложная система колеблющихся атомов обычно обладает набором различных колебаний, при этом наблюдается спектр инфракрасного поглощения – график зависимости интенсивности поглощенного излучения от частоты или волнового числа. Частоты, при которых наблюдается максимальное поглощение ИК излучения, могут свидетельствовать о наличии в молекулах образца тех или иных функциональных групп и других фрагментов, что широко используется в различных областях химии для установления структуры соединений.

Когда частота падающей электромагнитной волны больше, чем частота атомных колебаний, и меньше, чем частота дипольного электронного перехода, на изменение электрического поля реагирует не атомная, а электронная система. Поэтому существует вероятность, что фотон возбуждает электрон в виртуальное состояние (не являющееся решением уравнения Шредингера для данной системы). Время жизни электрона в виртуальном состоянии мало, однако за это время возможно возникновение кванта колебаний, после чего электрон возвращается в начальное состояние с испусканием кванта света с энергией, меньшей, чем энергия падающего фотона, на энергию возникшего колебания. При этом в спектре рассеяния света наблюдается основная (несмещенная) линия и сателлиты. Разница между частотой саттелитов и частотой падающего излучения равна частоте возникающих в системе колебаний [105]. Сдвиг саттелитов по частоте относительно основной линии характеризует рассеивающее вещество и равен собственным частотам молекулярных колебаний.

В данной работе ИК спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре Bomem в интервале частот от 4000 до 400 см⁻¹ в таблетках с CsI.

2.2.6 Мессбауэровская спектроскопия

В основе ядерной γ -резонансной (Мессбауэровской) спектроскопии лежит изучение переходов, характеризующихся изменением спинов атомных ядер. Наиболее часто в физических экспериментах используются два изотопа: ⁵⁷Fe и ¹¹⁹Sn, что объясняется относительной простотой выполнения на них мессбауэровских измерений.

Схема эксперимента для наблюдения эффекта была предложена и реализована Р.Л. Мёссбауэром в 1958 году и с тех пор лишь модернизируется. Эта схема приведена на рис. 2.4.

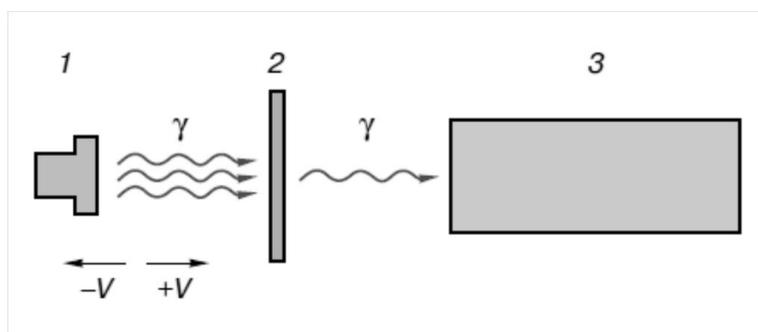


Рис. 2.4. Схема измерения мёссбауэровских спектров: 1 – излучатель, 2 – поглотитель, 3 – детектор гамма-квантов

Имеется источник монохромных гамма-квантов, представляющий собой вещество, содержащее короткоживущие изомеры определенных изотопов, например ^{57m}Fe и ^{119m}Sn для изотопов ^{57}Fe и ^{119}Sn , соответственно. В качестве материнских долгоживущих ядер, после распада которых образуются изомеры ^{57m}Fe и ^{119m}Sn , используются ядра ^{57}Co и ^{119}Sn . Затем ставится поглотитель – вещество, содержащее тот же самый изотоп, что и излучатель, а за ним детектор гамма-квантов. Гамма-кванты, испускаемые излучателем, попадают на поглотитель. Те из них, энергия которых совпадает с разностью энергий возбужденного и основного состояний ядер изотопа в поглотителе, возбуждают ядро, поглощаясь при этом, и не попадают на детектор. Кванты же других частот проходят через поглотитель свободно и регистрируются детектором. Очевидно, что для того, чтобы получить спектральную линию (зависимость поглощаемых гамма-квантов от энергии), необходимо изменять энергию гамма-квантов излучателя. Поскольку спектральные линии в эффекте Мёссбауэра очень узкие, изменение частоты гамма-квантов излучателя должна быть небольшой. Для этого используют эффект Доплера – зависимость частоты излучения электромагнитной энергии от скорости движения источника излучения. При мёссбауэровских измерениях излучатель движется со скоростью $\pm V$, поэтому вместо энергии или частоты по оси абсцисс откладывают скорость (обычно в мм/с), которая легко переводится в частоту или энергию. Соответствующий анализ полученного спектра позволяет получить информацию о структуре областей ближнего порядка: степени окисления атомов, их координационных числах, характере химической связи.

Мессбауэровские спектры снимали на установке NZ-640/2 (Венгрия) в ИХТТМ СО РАН. Источник излучения – ^{57}Co в матрице Cr. Температура источника и поглотителя была одинаковой (300 К). Значения химического сдвига определяли относительно $\alpha\text{-Fe}$.

2.2.7 Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) основана на явлении резонансного поглощения радиочастотной электромагнитной энергии веществом с ненулевыми магнитными моментами ядер, находящимся во внешнем постоянном магнитном поле. Ядра поглощают энергию электромагнитного импульса и излучают эту энергию обратно, причем излучение энергии происходит на определенной резонансной частоте, которая зависит от силы магнитного поля, от самого ядра и ряда других факторов. В конденсированном состоянии каждое ядро подвергается влиянию соседних ядер, что приводит к изменениям местного магнитного поля, градиентам электрического поля, взаимодействию окружения с решеткой. Наблюдаемый химический сдвиг в частоте ЯМР, возникает вследствие сопряжения электронных молекулярных орбиталей с внешним магнитным полем. Применение спектроскопии ЯМР при вращении образца под магическим углом позволяет уменьшить уширение линий сигнала.

Подобно инфракрасной спектроскопии, ЯМР предоставляет информацию о локальной структуре соединений. ЯМР спектроскопия является одним из наиболее информативных методов исследования литий-содержащих электродных материалов для ЛИА. Данный метод крайне чувствителен к наличию парамагнитных ионов, присутствующих в структуре материала. Известно, что положение линий $^{6,7}\text{Li}$ ЯМР в спектрах 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.

В данной работе регистрация спектров ЯМР была проведена на ядрах $^{6,7}\text{Li}$ и ^{31}P с использованием твердотельного ЯМР спектрометра Bruker AV-300 и методики эха Хана, синхронизированного с вращением образца под магическим углом (MAS) с частотой 16 кГц.

2.2.8 Спектроскопия NEXAFS

В настоящее время для детального изучения свойств материалов все активнее развиваются методы анализа, основанные на использовании синхротронного излучения. Один из таких методов - NEXAFS (near edge X-ray absorption fine structure - ближняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения) - был разработан в 1980-е преимущественно для того, чтобы исследовать структуру органических молекул, адсорбированных на поверхности. В отличие от фотоэлектронной спектроскопии, NEXAFS предназначен для исследования электронных состояний.

Принцип метода NEXAFS основывается на способности вещества поглощать рентгеновские фотоны с энергиями, сравнимыми с энергиями ионизации атомов. Спектр NEXAFS отражает зависимость сечения поглощения от энергии фотонов для значений вблизи порога ионизации, которое определяется как количество возбужденных электронов в единицу времени, отнесенное к количеству падающих фотонов в единицу времени на единицу площади. В процессе измерения спектра NEXAFS образец облучается монохроматическим пучком фотонов, причем энергии фотонов сканируются вблизи порога ионизации. Результатом процесса поглощения становятся фотоэлектрон и дырка на основном уровне. Данное состояние крайне неустойчиво и в течение 10^{-15} - 10^{-16} с релаксирует за счет заполнения вакансии электронами с внешних уровней, что сопровождается высвобождением энергии.

В настоящей работе спектроскопия NEXAFS использовалась для исследования электронного состояния ионов ванадия в композитах состава $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Исследования проводились методом рентгеновского поглощения на Русско-немецком канале (Russian-German Beam Line, RGBL) в центре синхротронного излучения BESSY II (г. Берлин, Германия). В ходе экспериментов были получены спектры L_{2-} и L_{3-} края поглощения ванадия в режиме измерения полного фототока (TEY).

2.2.9 Циклическая хронопотенциметрия

Циклирование в гальваностатическом режиме осуществляется путем переменного пропускания постоянного тока заряда/разряда через электрохимическую ячейку, состоящую из катода, электролита и анода. При заряде происходит деинтеркаляция ионов Li из матрицы катода в матрицу анода и изменение степени окисления металла. При разряде происходит обратный процесс. Все компоненты системы помещают в

герметичный корпус. Электроды отделяются друг от друга диэлектрическим сепаратором, смоченным раствором Li-ионной соли в апротонном растворителе, переносящем ионы щелочных металлов. Электроны переносятся через внешнюю цепь. Проводят измерения напряжения ячейки от времени пропускания тока $U = U(t)$ – метод хронопотенциометрии. Это соотношение несложно пересчитать в зависимость «напряжение – пропущенное электричество», $U = U(Q)$, А·ч, а также на удельное количество электричества $U = U(q)$, А·ч/г, либо на количество интеркалированного лития на формульную единицу $U = U(x_{Li})$.

Теоретическая электрохимическая ёмкость электродных материалов определяется по закону Фарадея для полного электрического заряда, прошедшего через вещество:

$$Q = \frac{zFm}{M}, \text{ где } z - \text{ величина переносимого заряда (количество } e^- \text{ на формульную единицу),}$$

m – масса материала, г; M – молекулярная масса, г/моль; $F = 96486,7$ Кл/моль – постоянная Фарадея. Если это выражение разделить на m , то получившееся соотношение

$$Q = \frac{zF}{M} \text{ определяется как теоретическая удельная ёмкость, измеряемая в } \frac{\text{Кл}}{г} = \frac{\text{А} \cdot \text{сек}}{г} \text{ или в}$$

$$\frac{\text{mA} \cdot \text{ч}}{г}, \text{ что является общепринятым обозначением. Практическая удельная}$$

электрохимическая ёмкость рассчитывается по уравнению $Q = I \cdot \tau / m$, где I – пропускаемый через ячейку постоянный ток, τ – время, m – масса навески активного материала.

Существует несколько механизмов интеркаляции/деинтеркаляции лития в ходе циклирования электродных материалов. О наличии того или иного механизма может говорить форма зарядно-разрядных кривых, т.е. вид зависимости $U(Q)$. В случае, когда интеркаляция лития происходит по однофазному механизму твердых растворов, потенциал, как правило, меняется монотонно. Наличие «плато» на кривой циклирования характерно для систем, в которых процесс интеркаляции/деинтеркаляции Li сопровождается образованием промежуточной фазы (т.н. двухфазный механизм). Иногда зависимость $U(Q)$ имеет сложный вид с появлением нескольких площадок постоянного потенциала или же резких скачков напряжения. Построение дифференциальных кривых удельной ёмкости от напряжения $dQ/dU(U)$ позволяет оценить стадийность процессов, происходящих в ходе циклирования.

В данной работе измерения проводили на разработанных в ИХТТМ автоматизированных установках по циклированию при комнатной температуре. Катодную массу смешивали с сажей П-277; содержание углерода в конечной порошковой смеси составляло 20%. Для ряда измерений электродную массу готовили со связующим: 75% активного вещества, 20% сажи П-277, 5% поливинилиденфторида PVDF (2% раствор в N-

метилпирролидоне), которую затем намазывали тонким слоем на алюминиевую фольгу. Сушку проводили в сушильном шкафу. Приготовленный электродный материал в виде порошка или пленки на алюминиевой фольге помещали в стальную ячейку с изоляцией внутри. Ячейку с электродной массой помещали в аргоновый бокс. Катод отделяли от анода сепаратором фирмы Whatman (Glass microfiber filters GF/C), добавляли жидкий электролит, состоящий из 1М раствора LiPF_6 в смеси этилен- и диметилкарбоната в соотношении 1:1 по массе. В качестве противоэлектрода использовали фольгу из металлического лития, которую прижимали медной пластинкой и пружинкой. Герметически закрытую ячейку вынимали из бокса и подсоединяли к установке по циклированию. Гальваностатическое циклирование проводили в диапазонах напряжений 3.0-5.0 В и 4.0-5.0 В при скорости циклирования C/10 и C/20.

2.2.10 Метод прерывистого гальваностатического титрования

Важным для технологического применения электродного материала является его способность встраивать электроактивные частицы, такие как Li^+ , из электролита в свою кристаллическую структуру и быстро компенсировать локальные изменения состава. Количественное определение кинетических и диффузных параметров интеркаляции лития в материал электрода основано на применении различных электрохимических релаксационных методов, таких как метод импедансной спектроскопии, методы потенциостатического (PITT) и гальваностатического (GITT) прерывистого титрования. В методе GITT на электрод накладываются небольшие импульсы тока и регистрируются временные изменения потенциала. Полученные экспериментальные зависимости впоследствии подвергаются математической обработке. Наложение импульса тока сопровождается интеркаляцией (деинтеркаляцией) ионов в материал, что отклоняет систему от равновесного состояния. Важным моментом является малое отклонение системы от равновесия, поэтому единичный титруемый импульс не должен приводить к значительному изменению стехиометрии электродного материала и заметному отклонению потенциала от исходного в начале титра.

Оцениваемый в методе GITT коэффициент диффузии относится к движению ионов Li^+ в единичной частице материала. Диффузия протекает только в сферическом слое на поверхности частицы, граничащем с электролитом. Этот слой достаточно тонкий по сравнению с радиусом частицы, поэтому при расчетах принимается его плоская

конфигурация. Структура слоя материала считается однородной с толщиной L и коэффициентом диффузии частиц гостя D , не зависящим от координаты.

При включении тока происходит отклонение состава электродного материала от равновесного. На стадии разряда наложение малых импульсов тока приводит к интеркаляции лития, при этом возрастает концентрация лития в тонком поверхностном слое. Концентрация c_i внедренных ионов в общем случае зависит от координаты x и времени t , которое отсчитывается с момента включения тока. Предполагается, что первоначально ($t \leq 0$) электрод находится в равновесном состоянии, и исходная концентрация внедряемых частиц одинакова по всему объему и определяется равновесным значением потенциала электрода. Для оценки коэффициентов диффузии необходимо связать электродный потенциал E с концентрацией c_i . При этом необходимо учесть, что общая поляризация электрода ΔE аддитивно складывается из падения напряжения на границе электрод/электролит и сдвига потенциала относительно исходного за счет изменения граничной концентрации потенциалопределяющих частиц Δc_i или $\frac{\partial c_i}{\partial x}$.

На рис. 2.5 показано изменение напряжения от времени при наложении единичного импульса тока и последующем его отключении (один титр) для стадии заряда.

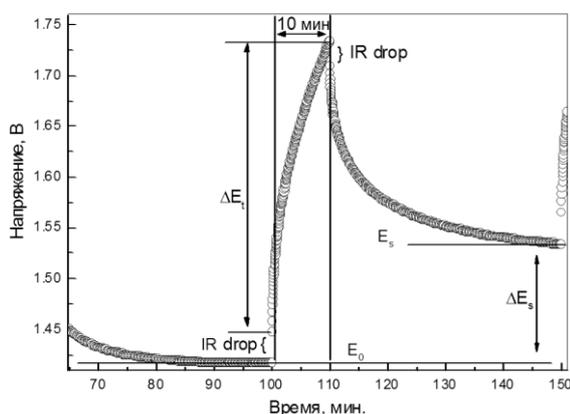


Рис. 2.5. Профиль единичного титра на стадии заряда.

Процесс начинается с образца, находящегося в термодинамическом равновесии, т.е. концентрации всех ионов однородны по всему объему электрода $A_{y+\delta}B$, что соответствует напряжению E_0 . Постоянный ток I_0 подается в ячейку в момент времени t_0 . Электрический ток от внешнего источника определяет перенос соответствующих электроактивных частиц в образце только внутри границы раздела фаз с электролитом (где $x = 0$) и задается соотношением $I = -Sz_1qD \frac{\partial c_i}{\partial x} \Big|_{x=0}$, где S – площадь электрода. На

границе раздела возникает градиент концентрации $\frac{\partial c_i}{\partial x}$, и для того, чтобы сохранить его постоянным, приложенное напряжение начинает возрастать (или уменьшаться в случае разряда). Шаг напряжения, соответствующий «*IR drop*», возникает из-за прохождения тока через электролит. Тем не менее, он не зависит от времени, и действует в качестве константы, которая просто смещает измеренное напряжение на постоянную величину и не меняет зависимости $E(t)$. По истечении времени τ ток прерывается, после чего образец $A_{y+\delta}B$ с небольшой добавкой интеркалированных ионов А стремится вновь стать однородным посредством диффузии мобильных частиц. Идет процесс релаксации, при котором напряжение электрода возвращается обратно, достигая нового равновесного значения E_1 в результате изменения стехиометрии на $\Delta\delta = \frac{I_0\tau M}{z_m F}$, где M – молярная масса материала электрода, F – число Фарадея, m – масса материала, I – значение постоянного тока, τ – время титра, z – заряд электроактивных частиц А. После того, как электрод достиг равновесия, процедура повторяется, начиная уже с нового напряжения E_1 .

Для того чтобы найти зависимость напряжения E от времени t , в течение которого на ячейку подается ток, нужно определить зависимость граничной ($x = 0$) концентрации ионов c_i от времени путем решения второго закона Фика:

$$\frac{\partial c_i(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_i(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.10)$$

Решение этого уравнения с учетом граничных условий известно из литературы. В приложении к рассматриваемому методу искомая зависимость имеет вид:

$$D = \frac{4}{\pi} \left(\frac{V_M I_0}{S F z_i} \right)^2 \left(\frac{dE / d\delta}{dE / d\sqrt{t}} \right)^2 \quad (t \ll L^2/D) \quad (2.11)$$

В упрощенной форме при использовании малых токов можно считать $dE/d\delta$ постоянным и заменить его на конечное значение ΔE_s :

$$D = \frac{4}{\pi} \left(\frac{I_0 V_M}{S F z_i} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{(dE / d\sqrt{t})} \right)^2 \quad (2.12)$$

Если при построении зависимость E от \sqrt{t} показывает прямолинейное поведение, то в уравнении (2.12) можно заменить $dE/d\sqrt{t}$ на ΔE_t , соответствующее коэффициенту наклона прямой $E(\sqrt{t})$. Тогда конечный вид уравнения для оценки коэффициента диффузии электроактивных частиц будет иметь вид:

$$D = \frac{4}{\pi} \left(\frac{I_0 V_M}{S F z_i} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (2.13)$$

Глава 3. Синтез, структура и электрохимические свойства LiCoPO_4

3.1 Выбор условий синтеза

Синтез LiCoPO_4 проводили с помощью механически стимулированного твердофазного синтеза с использованием 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 сажи П-277. Введение сажи в исходную смесь позволяло одновременно осуществлять процессы восстановления Co_3O_4 до Co^{2+} и поверхностного модифицирования конечного продукта углеродом. Роль углерода состоит не только в увеличении электронной проводимости LiCoPO_4/C , но и в эффективном торможении роста частиц материала при синтезе [106].

На рис. 3.1 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 во всех случаях. Кроме того, отмечено образование промежуточных продуктов.

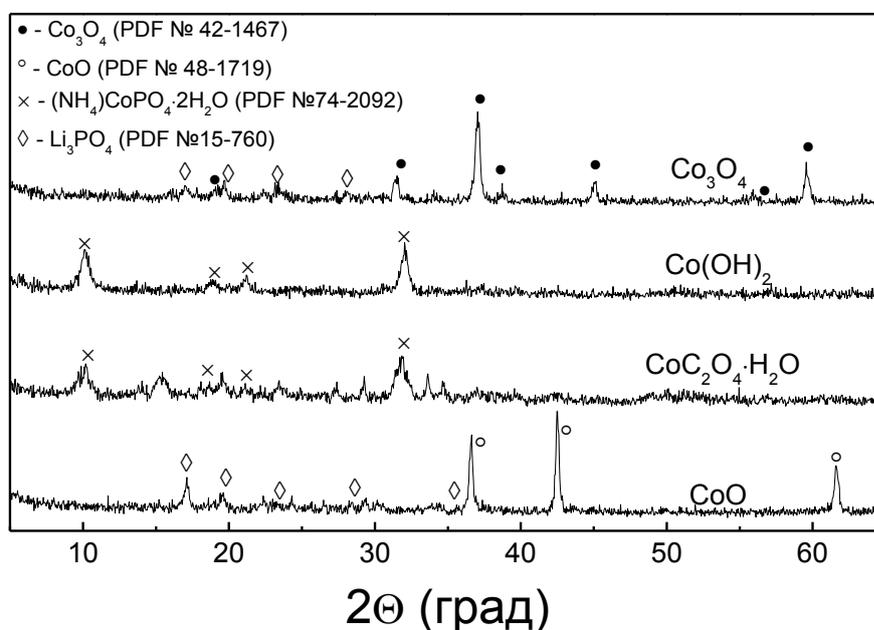
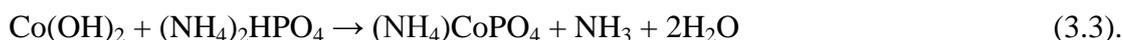


Рис. 3.1. Дифрактограммы исходных реакционных смесей после МА в зависимости от используемого источника кобальта.

Так, в МА смесях с оксидами кобальта CoO и Co_3O_4 , используемых в качестве прекурсоров, наблюдается образование Li_3PO_4 по реакции:



С другой стороны, после МА смесей с $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$ наблюдается полная аморфизация прекурсоров кобальта и образование промежуточного продукта $(\text{NH}_4)\text{CoPO}_4$:



Образования конечного продукта при данных условиях МА не происходит.

На рис. 3.2 представлены результаты ТГ и ДТА, полученные для МА и растертой в ступке смесей, состоящих 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 $100\text{--}400^\circ\text{C}$, характерных для дегидратации и разложения исходных соединений.

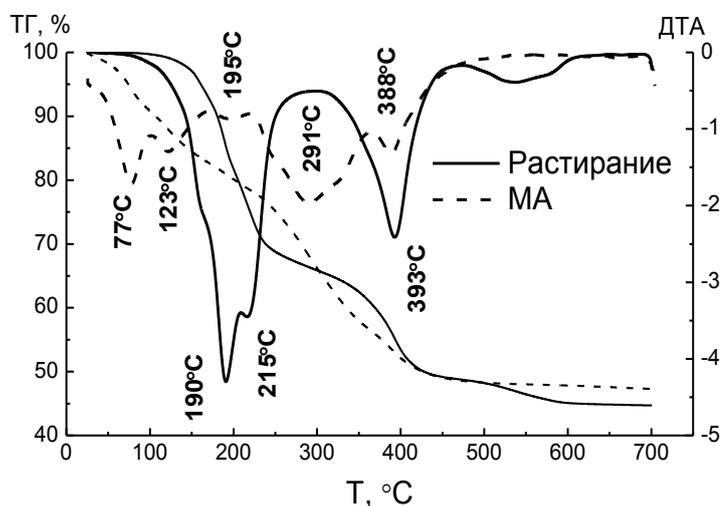


Рис. 3.2. Кривые ДТА и ТГ, полученные для МА смеси состава Li_2CO_3 , $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

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

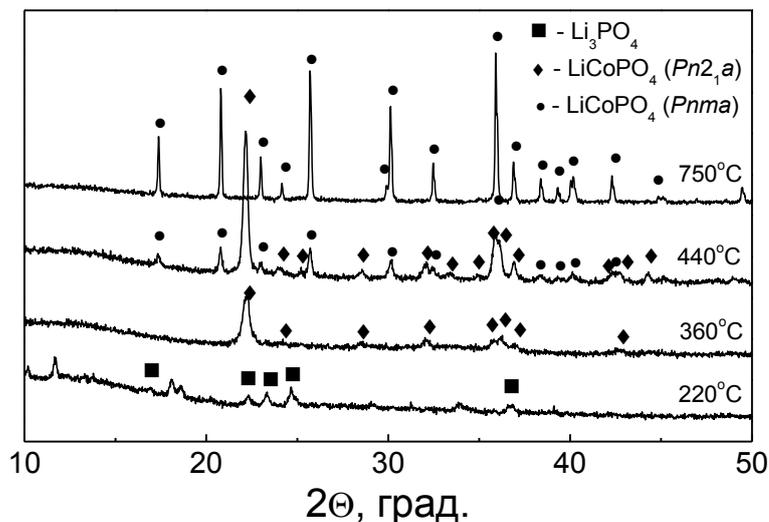


Рис. 3.3. Дифрактограммы МА смеси Li_2CO_3 , $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и продуктов ее нагрева при различных температурах.

На рис. 3.4 представлены дифрактограммы чистых (рис. 3.4а) и покрытых углеродом (рис. 3.4б) образцов LiCoPO_4 , синтезированных из различных прекурсоров кобальта при температуре 750°C . Все дифрактограммы хорошо 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.

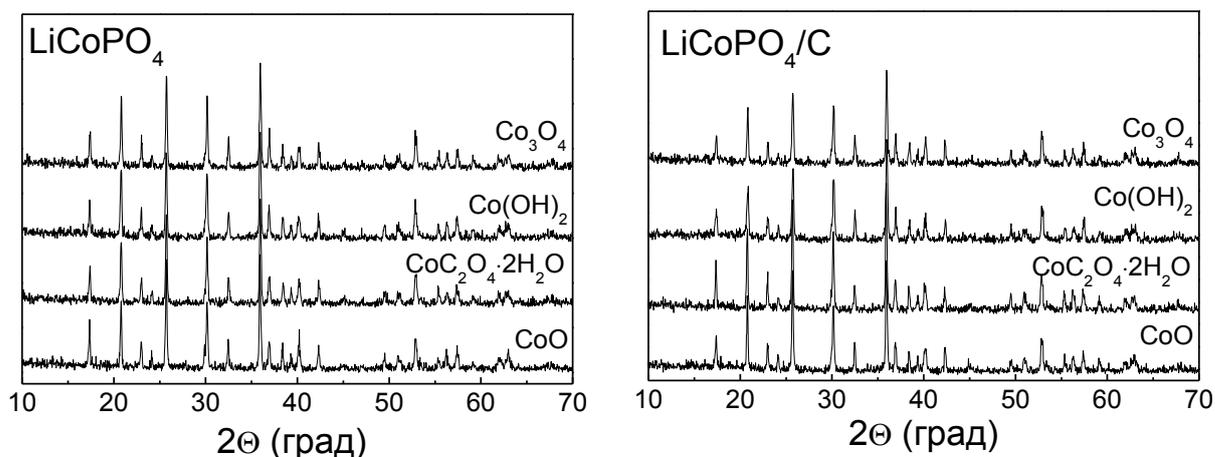


Рис. 3.4. Дифрактограммы чистых (а) и покрытых углеродом (б) образцов LiCoPO_4 , синтезированных из различных прекурсоров кобальта при температуре 750°C .

Для дальнейших исследований был выбран LiCoPO_4 , синтезированный из Co_3O_4 , поскольку карботермическое восстановление позволяет одновременно осуществлять восстановление ионов Co^{3+} в Co_3O_4 до Co^{2+} и поверхностное модифицирование LiCoPO_4 углеродом. Роль углерода состоит не только в увеличении электронной проводимости конечного продукта, но и в эффективном торможении роста его частиц в ходе синтезе.

3.2 Уточнение структуры LiCoPO_4

Уточнение параметров элементарной ячейки полученных образцов проводили по методу Ритвельда. В качестве примера на рис. 3.5 приведена уточненная дифрактограмма для образца LiCoPO_4 , синтезированного из Co_3O_4 при температуре 750°C . Уточненные параметры решетки в сравнение с литературными данными представлены в таблице 3.1.

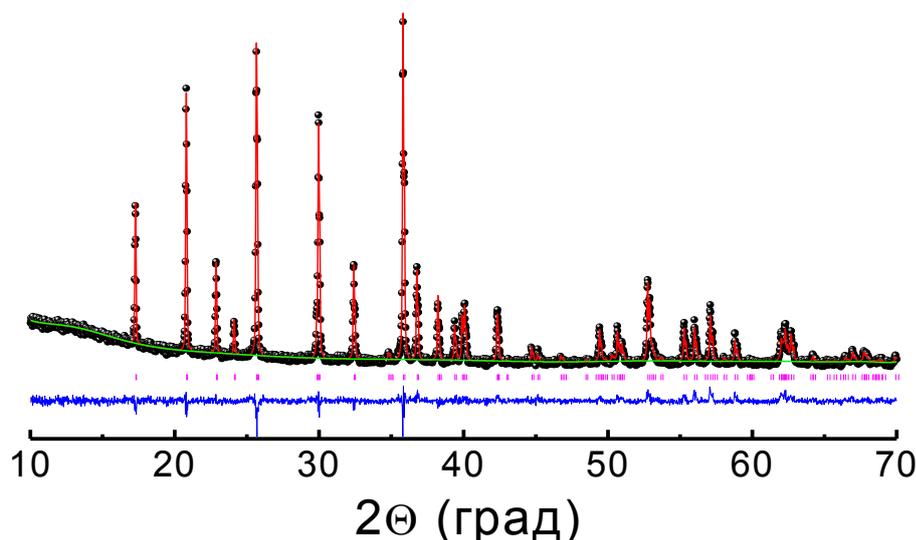


Рис. 3.5. Уточненная по методу Ритвельда дифрактограмма LiCoPO_4 , синтезированного из Co_3O_4 при температуре 750°C .

Таблица 3.1. Параметры решетки образца LiCoPO_4 , синтезированного из Co_3O_4 при температуре 750°C в сравнении с литературными данными.

	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
LiCoPO_4 данная работа	10.1742(3)	5.9140(2)	4.6915(2)	282.29(3)
Amine [16]	10.202	5.922	4.699	283.89
Bramnik [18]	10.202	5.918	4.709	284.3
Tan [34]	10.188	5.904	4.701	282.76
Wang [43]	10.192	5.917	4.695	283.14

Видно, что рассчитанные параметры элементарной ячейки близки к параметрам, представленным в литературе.

Проведенное уточнение положения атомов в элементарной ячейке (таблица 3.2), значений углов между атомами (таблица 3.3) и длин связей (таблица 3.4) показало, что октаэдры PO₄ и тетраэдры CoO₆ в структуре LiCoPO₄ являются сильно искаженными.

Таблица 3.2. Положение атомов в элементарной ячейке в структуре LiCoPO₄.

Атом	Позиция	x	y	z	Занятость позиций
Li1	4a	0	0	0	1
Co1	4c	0.2787	0.25	0.9792	1
P1	4c	0.0957	0.25	0.4226	1
O1	4c	0.0934	0.25	0.7426	1
O2	4c	0.4519	0.25	0.2230	1
O3	8d	0.1606	0.0417	0.2765	1

Таблица 3.3. Значение углов между атомами в структуре LiCoPO₄.

	Угол (°)		Угол (°)
Co1-O1-Li1	95.6	Co1-O1-P1	119.6
Co1-O2-Li1	123.4	Co1-O2-P1	122.0
Co1-O3-Li1	114.74	Co1-O3-P1	125.9
Co1-O3-Li1	95.7		

Таблица 3.4. Значения длин связей в структуре LiCoPO₄.

	Длина связи		Длина связи		Длина связи
Co1_O1	2.190	Li1_O1	2.134	P1_O1	1.501
Co1_O2	2.102	Li1_O2	2.029	P1_O2	1.616
Co1_O3	2.216	Li1_O3 x2	2.102	P1_O3 x2	1.558
Co1_O3	2.066				

3.3 Результаты сканирующей электронной микроскопии

Морфологию образцов изучали методом СЭМ. Первичные частицы имеют средний размер около 200 нм и форму, близкую к сферической. Они объединены в рыхлые

вторичные агломераты размером 10-15 мкм. На рис. 3.6 в качестве примера приведена микрофотография частиц образца LiCoPO_4 , синтезированного из Co_3O_4 при температуре 750°C . Морфология образцов, синтезированных из других прекурсоров кобальта, не отличается значительно от представленной на рис. 3.6.

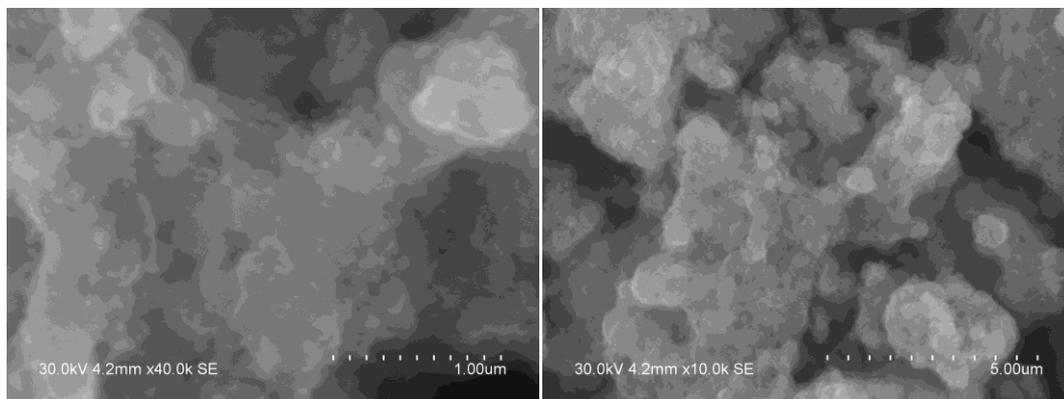


Рис. 3.6. Микрофотографии LiCoPO_4 , синтезированного из Co_3O_4 при температуре 750°C .

3.4 Анализ ИК спектра LiCoPO_4

На рис. 3.7 приведен ИК спектр образца LiCoPO_4 , синтезированного из Co_3O_4 при температуре 750°C . На ИК 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 $900 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ и деформационные ν_2 (дублет) и ν_4 (трижды вырожденные) колебания в области $400 - 650 \text{ cm}^{-1}$. ИК спектр LiCoPO_4 аналогичен ИК спектрам других ортофосфатов лития и d -металлов LiMPO_4 ($M=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}$). Наиболее заметные отличия наблюдаются для симметричных колебаний ν_1 и ν_2 : при переходе от Mn к Fe они сдвигаются в коротковолновую область, а при дальнейшем переходе к Co и Ni происходит небольшой сдвиг в обратном направлении. Изменение частоты колебаний связи P-O связано с изменением силы (ковалентности) связи P-O : чем больше частота колебаний P-O , тем выше ковалентность связи P-O , а, следовательно, ниже ковалентность связи M-O ('индуктивный эффект'). Чем сильнее связь M-O , тем затруднительнее происходит изгиб связи O-P-O . Понижение ковалентности связи M-O приводит к понижению энергии окислительно-восстановительной пары $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ и увеличению ее потенциала относительно пары Li/Li^+ , что хорошо согласуется со значениями окислительно-восстановительных потенциалов пар $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ (см. таблицу 1.1).

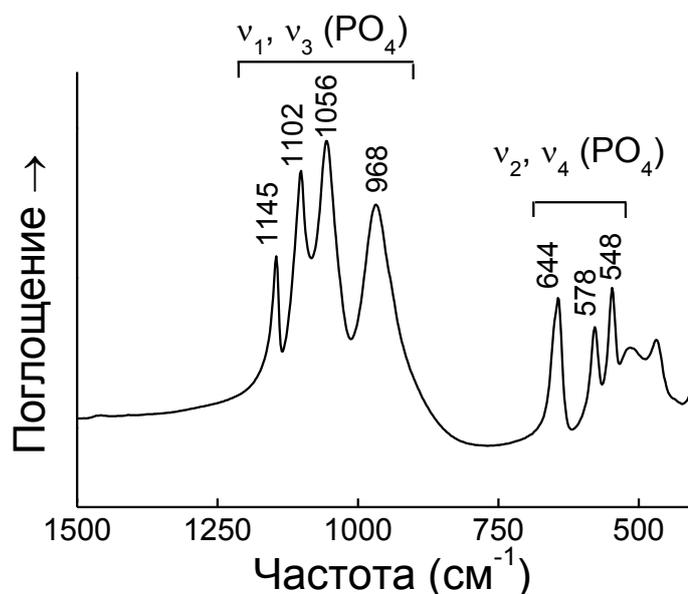


Рис. 3.7. ИК спектр LiCoPO₄, синтезированного из Co₃O₄ при температуре 750°C.

3.5 Анализ ЯМР спектра LiCoPO₄

Положение линий ^{6,7}Li ЯМР в спектрах ортофосфатов лития LiMPO₄ (M = Fe, Mn, Co, 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 [107]. Знак и величина контактного сдвига зависят от угла связи, ковалентности связи и числа неспаренных электронов в переходном металле [108]. Знак и величина парамагнитных сдвигов, индуцируемых на ядрах лития в LiMPO₄, зависят от природы металла сложным образом, что связано с изменением энергии орбиталей вследствие сильного искажения формы координационного полиэдра металла MO₆, возникающего при его соединении с тетраэдрами PO₄ общими ребрами. Если в октаэдре, относящемся к группе симметрии O_h, имеется три связывающих t_{2g} и две разрыхляющих e_g орбитали, то в искаженном полиэдре с симметрией C_s имеются две A'' орбитали с низкой и три A' орбитали с высокой энергией.

На спектрах MAS ЯМР ⁶Li и ³¹P LiCoPO₄, а также других ортофосфатов лития и d-металлов, наблюдаются единичные линии (рис. 3.8). Из рис. 3.8 следует, что величины контактных сдвигов ЯМР ³¹P в спектрах LiCoPO₄ существенно больше, чем сдвигов ЯМР ⁶Li, указывая на то, что ковалентность связи P-O-M значительно выше, чем связи Li-O-M.

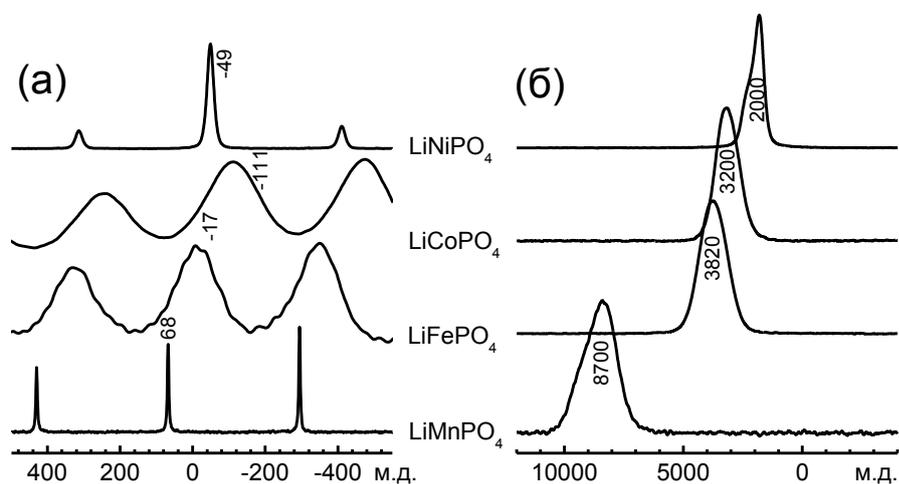


Рис. 3.8. ЯМР спектры LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$). (а) - спектр ^6Li MAS ЯМР. Приведен сдвиг сигнала; неотмеченные пики являются сателлитами вращения. (б) - спектр ^{31}P ЯМР. Приведено значение центра тяжести спектра.

3.6 Результаты циклической хронопотенциометрии

На рис. 3.9 приведены зарядно-разрядные профили для первого цикла LiCoPO_4 , синтезированного из Co_3O_4 при температуре 750°C , а также зависимость dQ/dV от напряжения, полученная в результате дифференцирования зарядно-разрядных кривых (диапазон напряжений 3.0–5.0 В; скорость циклирования $C/10$).

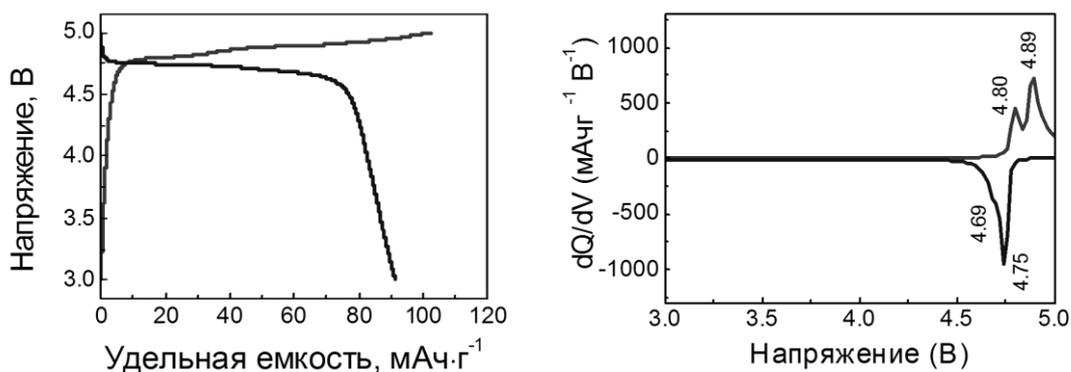
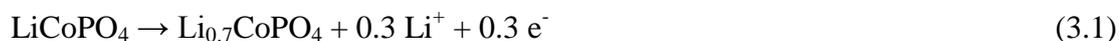


Рис. 3.9. Зарядно-разрядные профили (а) и зависимость dQ/dV (б) для первого цикла LiCoPO_4 , синтезированного из Co_3O_4 при температуре 750°C .

Видно, что кривые циклирования и положение окислительно-восстановительных пиков идентичны для всех образцов LiCoPO_4 и не зависят от прекурсора, используемого при синтезе. На зарядно-разрядных кривых LiCoPO_4 наблюдается два плато. Это

указывает на то, что интеркаляция/деинтеркаляция ионов лития из структуры LiCoPO_4 проходит 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 [37], поскольку при деинтеркаляции лития из структуры LiCoPO_4 происходит сильное изменение объема элементарной ячейки (~7%), то промежуточная фаза выполняет роль буфера, тем самым обеспечивая стабильность структуры оливина в ходе циклирования. Кроме того, образование промежуточной фазы энергетически выгодно, поскольку энергетический барьер, связанный со структурными превращениями, понижается [109].

3.7 Выводы по главе 3

Была отработана методика твердофазного синтеза с использованием механической активации однофазного катодного материала LiCoPO_4 с использованием различных прекурсоров кобальта. Установлено, что механически стимулированное селективное карботермическое восстановление Co_3O_4 способствует получению хорошо окристаллизованного продукта с отсутствием нежелательных примесей и наличием электрон-проводящего углеродного покрытия. По данным РФА полученный продукт имеет ромбическую структуру оливина и кристаллизуется в ПГС *Pnma*. Применение предварительной механической активации ускоряет твердофазное взаимодействие между исходными реагентами, понижая температуру и время последующего отжига, что приводит к получению продукта в наноразмерном состоянии (размер частиц ~ 100-200 нм).

По данным циклической хронопотенциометрии интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в/из синтезированного LiCoPO_4 происходит по двухступенчатому двухфазному механизму и сопровождается заметным падением удельной емкости в ходе циклирования, что связано с побочными взаимодействиями с электролитом при высоких напряжениях.

Глава 4. Структура и электрохимические свойства твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$)

4.1 Рентгенофазовый анализ твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$)

На рис. 4.1 приведены дифрактограммы твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$), синтезированных с помощью механически стимулированного твердофазного синтеза. Все образцы являются однофазными; на их рентгенограммах отсутствуют рефлексы примесных фаз, таких как Co_2P или пирофосфатов металлов, которые обычно образуются в результате разложения LiCoPO_4 при его нагреве выше 700°C в течение длительного периода времени в восстановительной атмосфере [38, 73]. Полученные рентгенограммы хорошо соответствуют PDF карточке LiCoPO_4 (№ 78-5576) и индексируются в ромбической сингонии с пространственной группой $Pnma$.

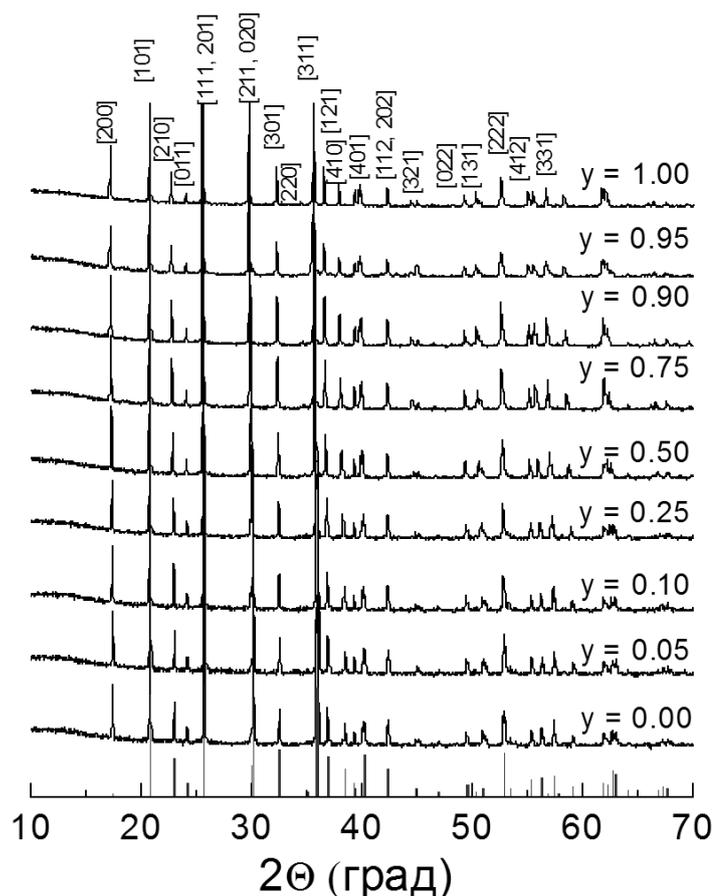


Рис. 4.1. Дифрактограммы синтезированных твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$). Теоретическое положение и интенсивности рефлексов чистого LiCoPO_4 показаны штрихами (PDF карточка № 78-5576).

На рис. 4.2 для примера приведена дифрактограмма образца $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$, уточненная по методу Ритвельда. Видно, что данная система хорошо описывается однофазной моделью.

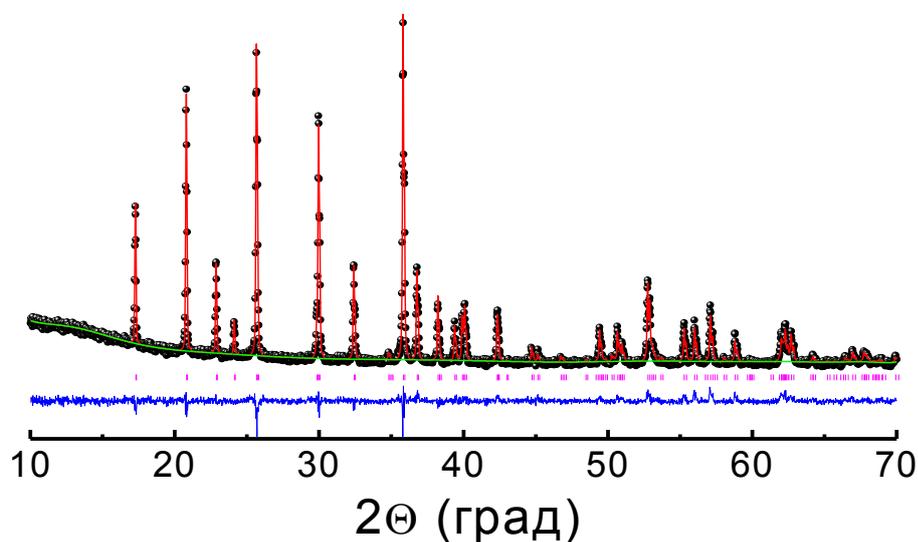


Рис 4.2. Дифрактограмма $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$, уточненная по методу Ритвельда.

На рис. 4.3 представлены параметры элементарной ячейки твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$), полученные из уточнения по методу Ритвельда. Параметры a и b увеличиваются с увеличением содержания Fe вследствие большего ионного радиуса Fe^{2+} (0.78 \AA) по сравнению с радиусом Co^{2+} (0.75 \AA), а параметр c уменьшается. Видно, что все параметры линейно изменяются в зависимости от содержания железа в образцах, таким образом, подчиняясь закону Vegарда. Небольшое отклонение от линейности наблюдается для образца с $y=0.05$. Анизотропное изменение параметров приводит к увеличению объема элементарной ячейки. Зависимость параметров элементарной ячейки от содержания Fe хорошо согласуется с зависимостями, представленными в других работах [110]. Увеличение значения $a \cdot c$ свидетельствует об увеличении области поперечного сечения $1D$ каналов вдоль направления b в структуре оливина, что коррелирует с литературными данными [110-112].

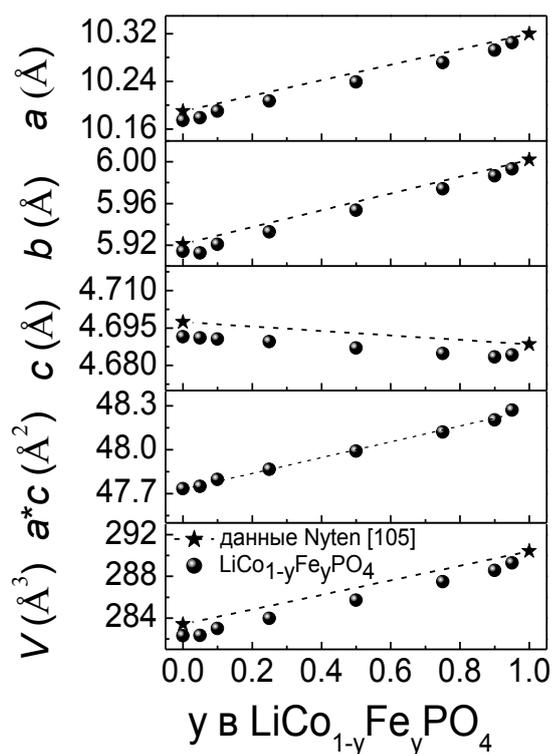


Рис. 4.3. Зависимость параметров элементарной ячейки твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$). Значение $a \cdot c$ пропорционально сечению диффузионного канала вдоль направления b .

В таблице 4.1 приведены позиции атомов для всех твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$, полученные из уточнения по методу Ритвельда.

Таблица 4.1. Позиции атомов в структуре твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ (П.Г. *Pnma*), полученные из уточнения дифрактограмм по методу Ритвельда.

Атом	Позиция Вайкоффа	x	y	z	Занятость позиций
LiCoPO_4 : $a=10.1742(3) \text{ \AA}$, $b=5.9140(2) \text{ \AA}$, $c=4.6915(2) \text{ \AA}$, $V=282.29(3) \text{ \AA}^3$ $R_{\text{wp}} = 3.36 \%$, $\chi^2 = 1.504$					
Li	$4a$	0.5	0.5	1.0	1.0
Co	$4c$	0.7195(3)	0.25	0.521(1)	1.0
P	$4c$	0.5979(7)	0.75	0.575(2)	1.0
O (1)	$4c$	0.458(2)	0.75	0.724(2)	1.0
O (2)	$4c$	0.595(1)	0.75	0.258(3)	1.0
O (3)	$8d$	0.660(1)	0.543(1)	0.728(2)	1.0

Продолжение таблицы 4.1.

Атом	Позиция Вайкоффа	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Занятость позиций
$\text{LiCo}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{PO}_4$: $a=10.1788(3) \text{ \AA}$, $b=5.9126(2) \text{ \AA}$, $c=4.6910(2) \text{ \AA}$, $V=282.32(2) \text{ \AA}^3$ $R_{\text{wp}} = 3.56 \%$, $\chi^2 = 1.626$					
Li	4 <i>c</i>	0.5	0.5	1.0	1.0
Co	4 <i>c</i>	0.7216(2)	0.25	0.5193(8)	0.95
Fe	4 <i>c</i>	0.7216(2)	0.25	0.5193(8)	0.05
P	4 <i>c</i>	0.5958(6)	0.75	0.578(1)	1.0
O (1)	4 <i>c</i>	0.452(1)	0.75	0.721(2)	1.0
O (2)	4 <i>c</i>	0.591(1)	0.75	0.255(2)	1.0
O (3)	8 <i>d</i>	0.6633(9)	0.541(1)	0.721(1)	1.0
$\text{LiCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$: $a=10.1901(3) \text{ \AA}$, $b=5.9207(2) \text{ \AA}$, $c=4.6905(2) \text{ \AA}$, $V=282.99(2) \text{ \AA}^3$ $R_{\text{wp}} = 3.88 \%$, $\chi^2 = 1.896$					
Li	4 <i>c</i>	0.5	0.5	1.0	1.0
Co	4 <i>c</i>	0.7212(3)	0.25	0.5202(8)	0.9
Fe	4 <i>c</i>	0.7212(3)	0.25	0.5202(8)	0.1
P	4 <i>c</i>	0.5952(6)	0.75	0.579(1)	1.0
O (1)	4 <i>c</i>	0.452(1)	0.75	0.721(2)	1.0
O (2)	4 <i>c</i>	0.595(1)	0.75	0.258(2)	1.0
O (3)	8 <i>d</i>	0.6621(9)	0.540(1)	0.723(1)	1.0
$\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$: $a=10.2071(3) \text{ \AA}$, $b=5.9328(2) \text{ \AA}$, $c=4.6899(2) \text{ \AA}$, $V=283.97(2) \text{ \AA}^3$ $R_{\text{wp}} = 4.44 \%$, $\chi^2 = 2.165$					
Li	4 <i>c</i>	0.5	0.5	1.0	1.0
Co	4 <i>c</i>	0.7204(2)	0.25	0.5225(8)	0.75
Fe	4 <i>c</i>	0.7204(2)	0.25	0.5225(8)	0.25
P	4 <i>c</i>	0.5949(6)	0.75	0.581(1)	1.0
O (1)	4 <i>c</i>	0.452(1)	0.75	0.722(2)	1.0
O (2)	4 <i>c</i>	0.593(1)	0.75	0.256(2)	1.0
O (3)	8 <i>d</i>	0.6628(9)	0.542(1)	0.720(1)	1.0

Продолжение таблицы 4.1.

Атом	Позиция Вайкоффа	x	y	z	Занятость позиций
$\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$: $a=10.2381(2) \text{ \AA}$, $b=5.9556(1) \text{ \AA}$, $c=4.6878(1) \text{ \AA}$, $V=285.83(2) \text{ \AA}^3$ $R_{\text{wp}} = 5.81 \%$, $\chi^2 = 1.559$					
Li	4c	0.5	0.5	1.0	1.0
Co	4c	0.7204(2)	0.25	0.5233(7)	0.5
Fe	4c	0.7204(2)	0.25	0.5233(7)	0.5
P	4c	0.5948(4)	0.75	0.579(1)	1.0
O (1)	4c	0.451(1)	0.75	0.721(2)	1.0
O (2)	4c	0.5919(9)	0.75	0.253(2)	1.0
O (3)	8d	0.6633(7)	0.544(1)	0.719(1)	1.0
$\text{LiCo}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{PO}_4$: $a=10.2721(2) \text{ \AA}$, $b=5.9750(1) \text{ \AA}$, $c=4.6853(1) \text{ \AA}$, $V=287.56(2) \text{ \AA}^3$ $R_{\text{wp}} = 7.33 \%$, $\chi^2 = 1.843$					
Li	4c	0.5	0.5	1.0	1.0
Co	4c	0.7189(2)	0.25	0.5236(6)	0.25
Fe	4c	0.7189(2)	0.25	0.5236(6)	0.75
P	4c	0.5945(4)	0.75	0.580(1)	1.0
O (1)	4c	0.452(1)	0.75	0.719(1)	1.0
O (2)	4c	0.5939(9)	0.75	0.251(2)	1.0
O (3)	8d	0.6629(7)	0.544(1)	0.718(1)	1.0
$\text{LiCo}_{0.10}\text{Fe}_{0.90}\text{PO}_4$: $a=10.2915(2) \text{ \AA}$, $b=5.9865(1) \text{ \AA}$, $c=4.6836(1) \text{ \AA}$, $V=288.55(2) \text{ \AA}^3$ $R_{\text{wp}} = 8.46 \%$, $\chi^2 = 1.983$					
Li	4c	0.5	0.5	1.0	1.0
Co	4c	0.7182(2)	0.25	0.5240(5)	0.10
Fe	4c	0.7182(2)	0.25	0.5240(5)	0.90
P	4c	0.5952(4)	0.75	0.5781(9)	1.0
O (1)	4c	0.451(1)	0.75	0.722(1)	1.0
O (2)	4c	0.5917(9)	0.75	0.251(2)	1.0
O (3)	8d	0.6619(6)	0.545(1)	0.719(1)	1.0

Продолжение таблицы 4.1.

Атом	Позиция Вайкоффа	x	y	z	Занятость позиций
$\text{LiCo}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{PO}_4$: $a=10.3058(5) \text{ \AA}$, $b=5.9943(3) \text{ \AA}$, $c=4.6823(3) \text{ \AA}$, $V=289.44(4) \text{ \AA}^3$ $R_{\text{wp}} = 12.52 \%$, $\chi^2 = 3.873$					
Li	4c	0.5	0.5	1.0	1.0
Co	4c	0.7189(3)	0.25	0.5233(9)	0.05
Fe	4c	0.7189(3)	0.25	0.5233(9)	0.95
P	4c	0.5950(7)	0.75	0.583(2)	1.0
O (1)	4c	0.453(2)	0.75	0.735(2)	1.0
O (2)	4c	0.591(2)	0.75	0.267(3)	1.0
O (3)	8d	0.661(1)	0.544(2)	0.721(2)	1.0

К сожалению, близкие по значению рентгеновские атомные факторы рассеивания ионов Co^{2+} и Fe^{2+} не позволяют различить эти ионы в структуре $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ из рентгеновских данных. В соответствии с нейтронографическими исследованиями $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$, проведенными Nyten с соавторами [110], ионы Co^{2+} и Fe^{2+} распределены статистически в октаэдрических позициях 4c без искажения структуры.

Из рис. 4.4 видно, что вычисленные из рентгеновских данных средние расстояния М-О (М = Co, Fe) постепенно увеличиваются с увеличением содержания Fe (от 2.13 Å до 2.16 Å).

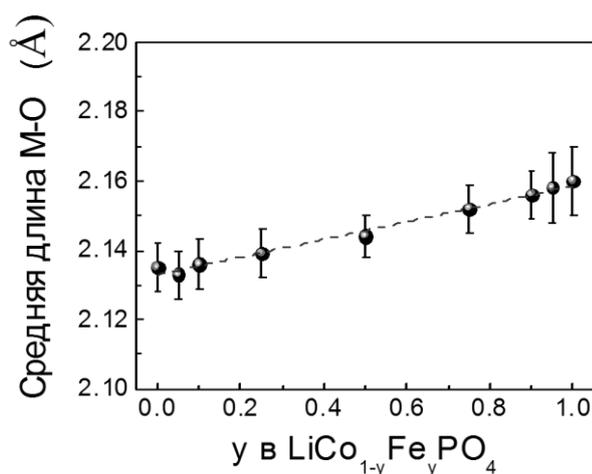


Рис. 4.4. Средняя длина связи М-О в твердых растворах $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$).

Напротив, согласно данным [110, 112], самое короткое среднее расстояние М-О среди твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0.25 \leq y \leq 1$) наблюдалось в случае $\text{LiCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{PO}_4$ (2.115 \AA), что объяснялось более сильным взаимодействием М-О для состава с $y = 0.25$.

4.2 Результаты сканирующей электронной микроскопии

Для синтезированных твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) не наблюдается значительного отличия морфологии в зависимости от содержания Fe. На рис. 4.5 представлены микрофотографии всех синтезированных твердых растворов.

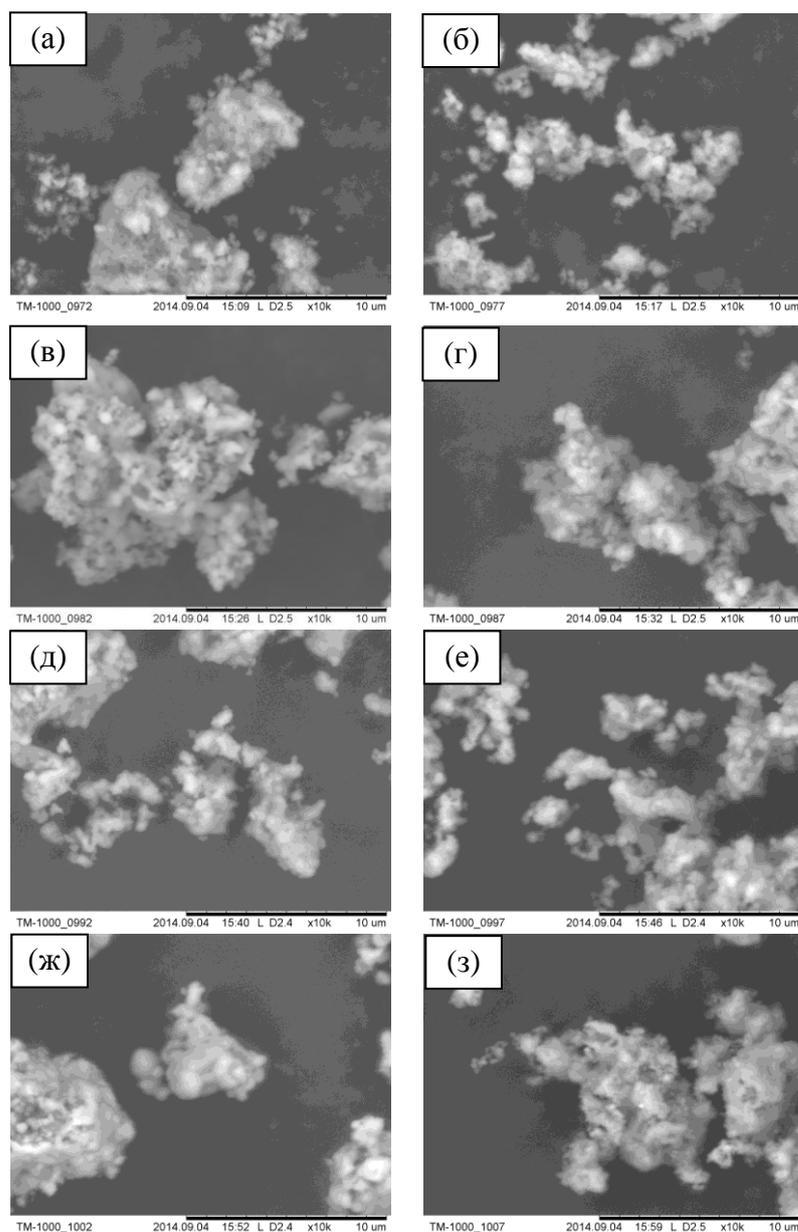


Рис. 4.5. Микрофотографии синтезированных твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$: (а) $y = 0.00$, (б) $y = 0.05$, (в) $y = 0.10$, (г) $y = 0.25$, (д) $y = 0.50$, (е) $y = 0.75$, (ж) $y = 0.90$, (з) $y = 0.95$.

Видно, что первичные частицы, имеющие средний размер около 200 нм и близкую к сферической форму, объединены в рыхлые вторичные агломераты размером 10-15 мкм.

Химический состав твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) был подтвержден методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) (рис. 4.6).

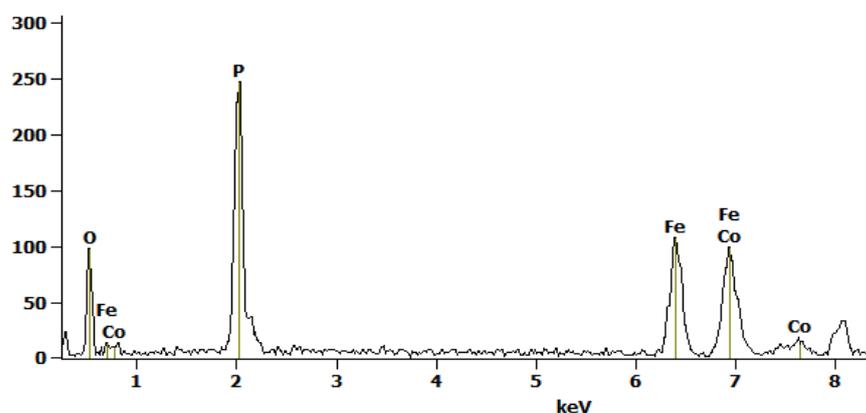


Рис. 4.6. Спектр ЭДС твердого раствора состава $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$.

Согласно картам распределения элементов, ионы Fe и Co (рис. 4.7) равномерно распределены в твердых растворах $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$).

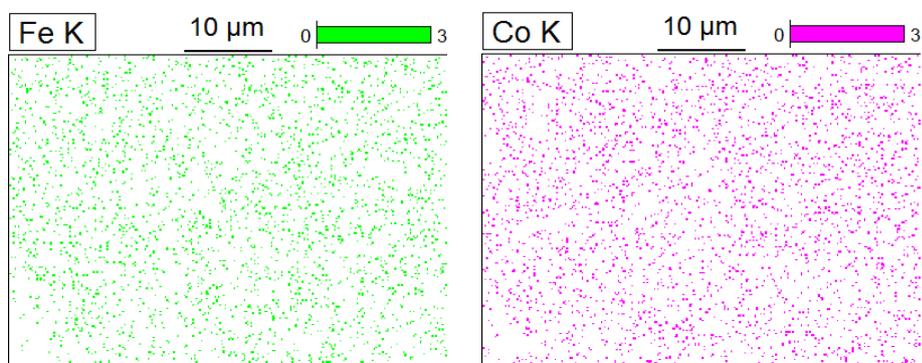


Рис. 4.7. Карты распределения элементов в твердом растворе состава $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$.

4.3 Исследование локальной структуры твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$)

Локальная структура синтезированных твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) была исследована методами ИК и ЯГР-спектроскопии. Колебательные моды LiFePO_4 и положения соответствующих полос представлены в работе [113]. На ИК спектрах твердых

растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ (рис. 4.8) присутствуют внутримолекулярные колебания группы PO_4 (группа симметрии T_d).

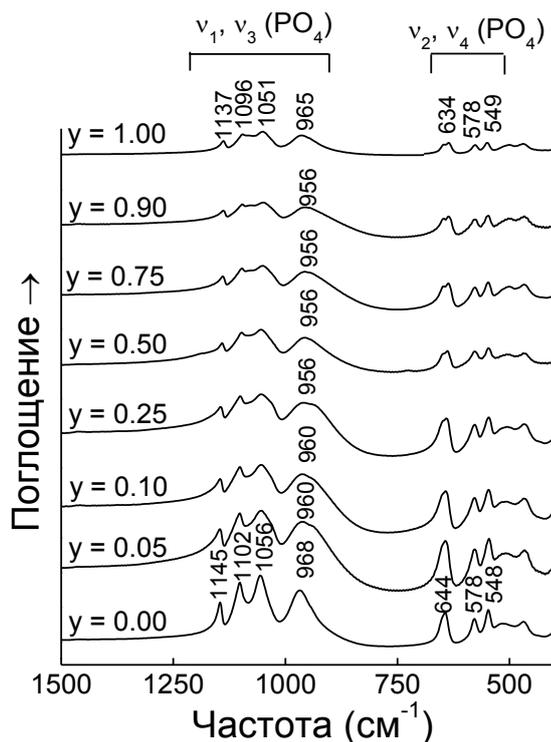


Рис. 4.8. ИК-спектры синтезированных твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$).

Симметричные (ν_1) и асимметричные (ν_3) валентные колебания локализованы в области $900\text{--}1150\text{ см}^{-1}$, симметричные (ν_2) и асимметричные (ν_4) деформационные колебания - в области $500\text{--}650\text{ см}^{-1}$. ИК спектры LiFePO_4 и LiCoPO_4 очень похожи, однако 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 Co-O в твердых растворах при переходе от Co к более электроположительному Fe.

ЯГР спектры для твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) хорошо описываются одним симметричным дублетом (рис. 4.9). При этом дополнительных линий не наблюдается. В таблице 4.2 представлены значения химического сдвига (IS), квадрупольного расщепления (QS) и ширины линий синтезированных твердых растворов. Они незначительно изменяются для всех составов. Таким образом, можно сделать вывод, что наблюдаемый дублет соответствует ионам Fe^{2+} в высокоспиновом состоянии в октаэдрическом окружении в структуре оливина. Других примесных железосодержащих фаз не наблюдается, что согласуется с данными, полученными из рентгенофазового анализа.

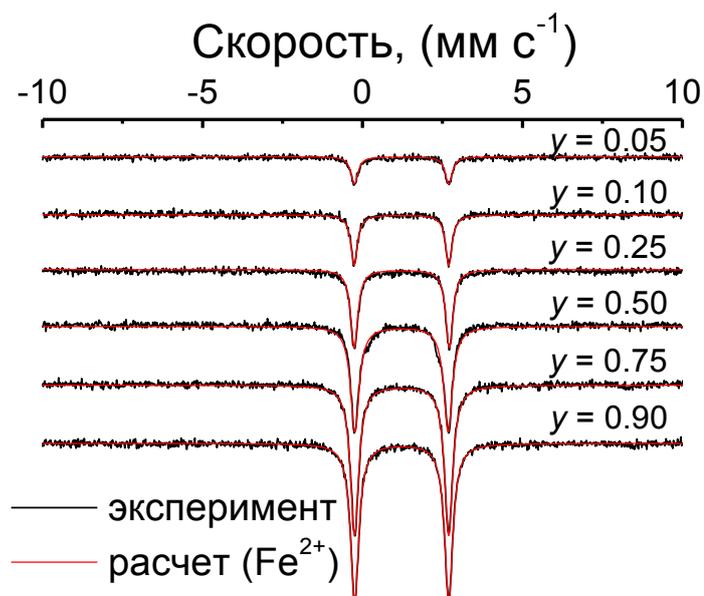


Рис. 4.9. ЯГР спектры синтезированных твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$).

Таблица 4.2. Ширина, квадрупольное расщепление (QS), химический сдвиг (IS) и содержание Fe^{2+} для синтезированных твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$, полученные из данных спектроскопии ЯГР.

№	y в $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$	Ширина, мм/с	QS , мм/с	IS , мм/с	содержание Fe^{2+} , %
1	0.05	0.26	2.95	1.22	100
2	0.10	0.25	2.96	1.22	100
3	0.25	0.27	2.97	1.23	100
4	0.50	0.33	2.91	1.22	100
5	0.75	0.31	2.94	1.22	100
6	0.90	0.31	2.94	1.23	100
7	1.00	0.36	2.95	1.22	100

4.4 Исследование электрохимических свойств твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) с помощью циклической хронопотенциометрии

На рис. 4.10 представлены зарядно-разрядные профили второго цикла для синтезированных твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ в диапазоне напряжений 3.0-5.0 В при скорости циклирования $C/10$. Видно, что на кривых присутствует два окислительно-восстановительных плато, соответствующие парам $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (3.4 В) и $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ (4.7 В), величина которых зависит от исходного соотношения Fe/Co в образце.

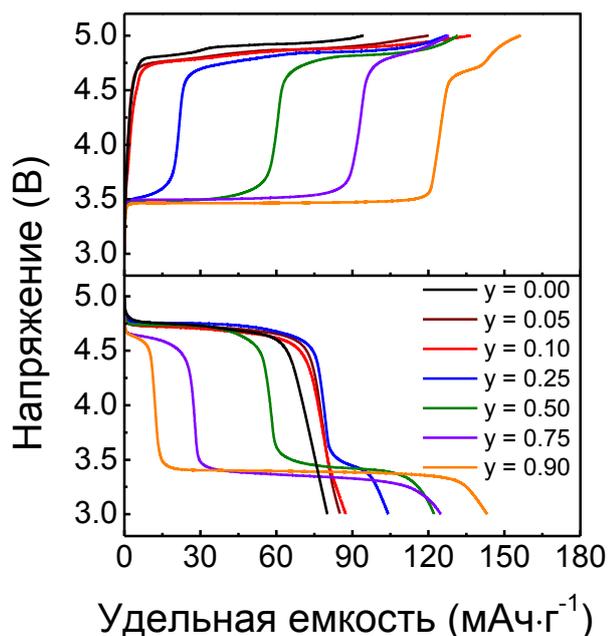


Рис. 4.10. Зарядно-разрядные профили твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) в диапазоне напряжений 3.0-5.0 В.

На рис. 4.11 представлены теоретические и экспериментальные значения суммарной разрядной емкости $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ в зависимости от содержания Fe, а также емкости в областях 3.4 В и 4.7 В, соответствующие окислительно-восстановительным парам $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$. Видно, что изменение суммарной экспериментальной емкости не является линейным. Наиболее сильное падение емкости происходит в области пары $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, особенно при большом содержании Co. Подобное преобладающее падение емкости в области $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ наблюдалось и для твердых растворов $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ с увеличением содержания Mn [114].

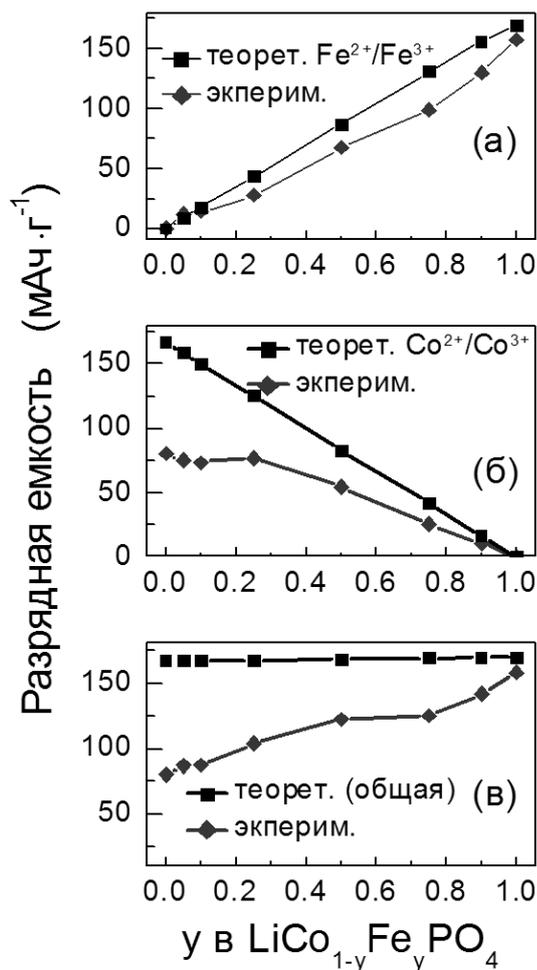


Рис. 4.11. Зависимость разрядной емкости в области плато при 3.4 В (а) и 4.7.В (б) и общей разрядной емкости (в) в зависимости от содержания Fe в сравнении с теоретической емкостью в диапазоне напряжений 3.0-5.0 В.

Зависимость разрядной емкости от номера цикла для LiCo_{1-y}Fe_yPO₄ в диапазоне напряжений 3.0-5.0 В указывает на значительное повышение стабильности обратимой емкости при увеличении содержания Fe (рис. 4.12). Повышение емкости твердых растворов LiCo_{1-y}Fe_yPO₄ в сравнении с чистым LiCoPO₄ может быть объяснено расширением 1D каналов в структуре оливина, что подтверждается данными рентгенофазового анализа, и увеличением ковалентности связи М-О, что следует из ИК спектров.

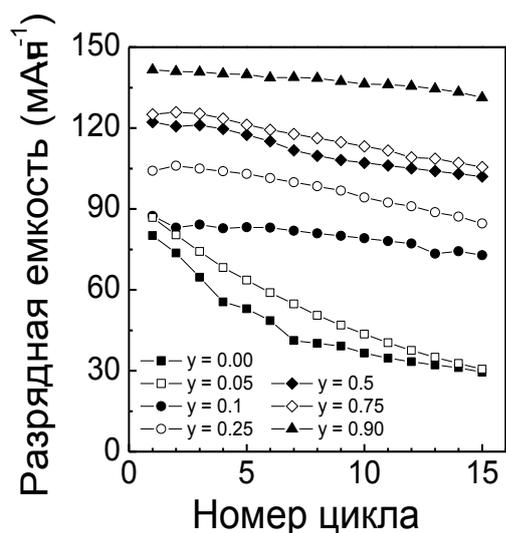


Рис. 4.12. Зависимость разрядной емкости от номера цикла для твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) в диапазоне напряжений 3.0-5.0 В.

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. 4.13. Видно, что экспериментальная плотность энергии недодопированного LiCoPO_4 составляет только $376 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, 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.

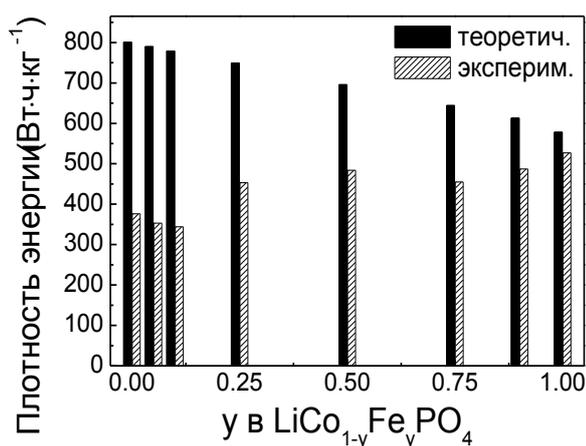


Рис. 4.13. Сравнение теоретической и практической плотности энергии твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$).

Графики зависимости dQ/dV от напряжения для синтезированных твердых растворов приведены на рис. 4.14. Видно, что окислительный пик пары $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, относящийся к образованию промежуточной фазы, практически исчезает для образцов с

$y \geq 0.5$, тогда как соответствующий ему восстановительный пик отсутствует для всех допированных образцов.

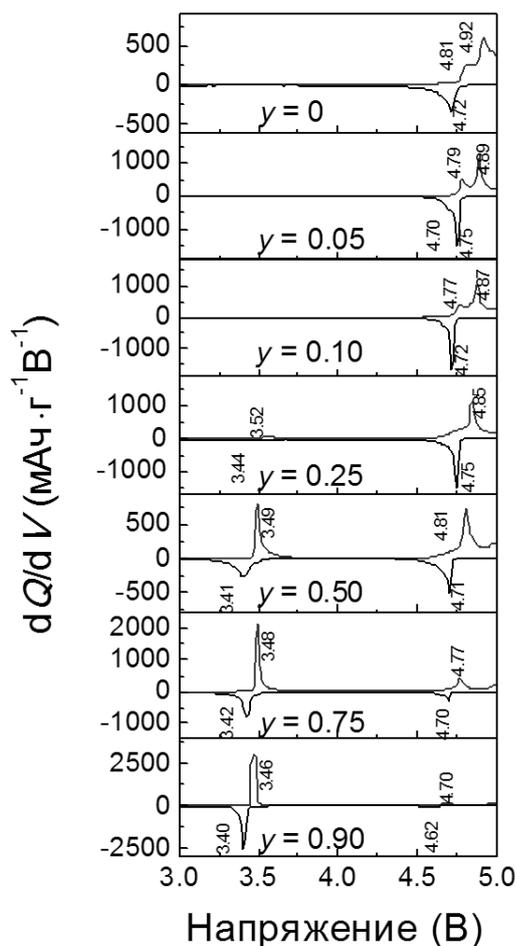


Рис. 4.14. Зависимости dQ/dV от напряжения для синтезированных твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) в диапазоне напряжений 3.0-5.0 В.

Исследование механизма интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития было проведено с помощью *in situ* рентгеновской дифракции СИ. На рис. 4.15 представлены избранные дифрактограммы $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$, снятые во время первого заряда. Видно, что в заданном диапазоне напряжений наблюдается присутствие только одного набора рефлексов, указывающее на то, что двухфазный механизм циклирования, характерный для недопированного LiCoPO_4 , меняется 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. Замена двухфазного механизма деинтеркаляции ионов лития в твердом растворе $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ на однофазный механизм в выбранном диапазоне напряжений установлена нами впервые.

Это, несомненно, связано с изменением электронной структуры данного материала и взаимном влиянии ионов Fe и Co на интервал смешиваемости начальной и конечной фазы. Стоит отметить, что в предыдущих публикациях, посвященных смешанным фосфатам $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$, в промежуточной области также наблюдался однофазный механизм, при этом ширина области увеличивалась с уменьшением размера частиц [115, 116].

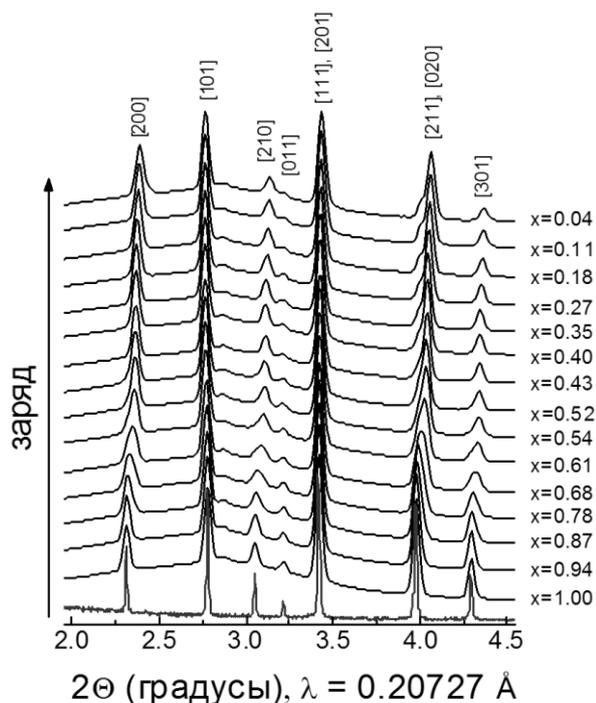


Рис. 4.15. Избранные дифрактограммы $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$, полученные в ходе циклирования при помощи *in situ* дифракции СИ.

На рис. 4.16 приведены зависимости вычисленных параметров ячейки деинтеркалированных образцов в сравнении с данными для LiCoPO_4 , $\text{Li}_{0.7}\text{CoPO}_4$ и CoPO_4 , представленными в работе [18]. 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 [94], которые указывают, что допирование в позиции лития и металла может приводить к уменьшению изменения объема структуры LiCoPO_4 в процессе интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития. В соответствии с теоретическими исследованиями Osnis с соавторами [117] (методом DFT) изменение объема ячейки в зависимости от содержания переходных металлов в смешанных фосфатах со структурой оливина в значительной степени может быть описано изменением атомного объема атомов кислорода, что модулирует зарядовое распределение электронов. Таким образом, соответствующее допирование LiCoPO_4 ионами металлов позволяет стабилизировать

неустойчивую конечную фазу CoPO_4 в процессе интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития, обеспечивая хорошую циклируемость катода.

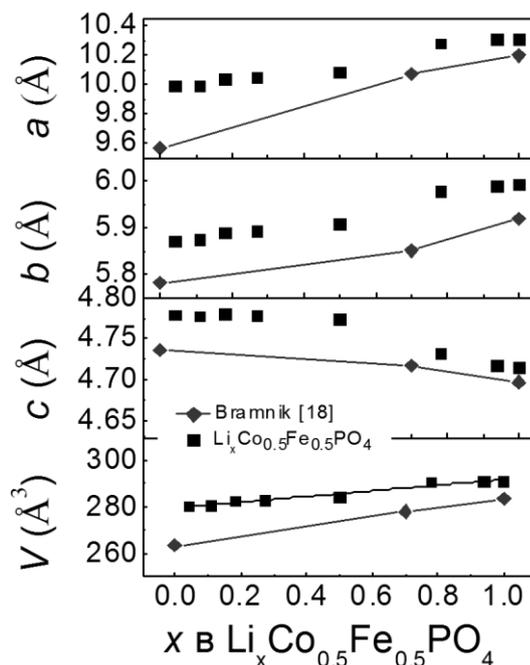


Рис. 4.16. Изменение параметров ячейки $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ в ходе циклирования в сравнении с литературными данными для LiCoPO_4 [18].

На рис. 4.17 показано изменение среднего значения потенциала катодных и анодных пиков для окислительно-восстановительных пар $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ на гальваностатических зарядно-разрядных кривых $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$.

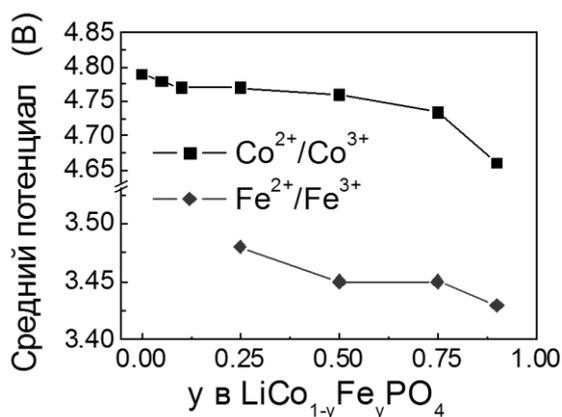


Рис. 4.17. Среднее значение потенциала катодных и анодных пиков для окислительно-восстановительных пар $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$.

Видно, что среднее значение окислительно-восстановительного потенциала пары $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 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 $y=0.9$ (сдвиг достигает значения ~ 0.13 В).

Среднее значение потенциала пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, напротив, увеличивается с увеличением содержания Co и составляет 3.43 В для образца с $y=0.9$ и 3.48 В для образца $y=0.25$. Известно, что на окислительно-восстановительный потенциал ионов M в полианионных катодах оказывает влияние ‘индуктивный эффект’. Поскольку в случае твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ полианион PO_4 не меняется, то сдвиг окислительно-восстановительного потенциала может быть связан с изменением электронного состояния катионов M^{2+} . Muraliganth с соавторами [111] объяснили сдвиг окислительно-восстановительного потенциала в допированных фосфатах LiMPO_4 изменением ковалентности связи M-O, которое вызвано изменением электроотрицательности M или длины связи M-O. Таким образом, замещение ионов Co^{2+} более электроположительными ионами Fe^{2+} увеличивает ковалентность связи Co-O и, тем самым, уменьшает окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ и повышает потенциал пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Подобный сдвиг окислительно-восстановительного потенциала пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ранее наблюдался для твердых растворов $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ и объяснялся на основе суперобменного взаимодействия между ионами Fe-O-Mn и возможным увеличением средней длины связи металл-кислород и, следовательно, ионности каждого переходного металла [11]. Это приводит к более низкому антисвязывающему состоянию Fe $3d - \text{O } 2p$ и к более высокому окислительно-восстановительному потенциалу. Такое объяснение согласуется с данными ИК спектроскопии, полученными в настоящей работе (см. рис. 4.8).

Кроме сдвига окислительно-восстановительных пиков $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ в твердых растворах $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$, наблюдается изменение интервала между ними в зависимости от содержания Fe (рис. 4.18). Значение интервала между пиками окислительно-восстановительных пар $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ уменьшается с увеличением содержания Fe, указывая на увеличение электропроводности твердых растворов $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$.

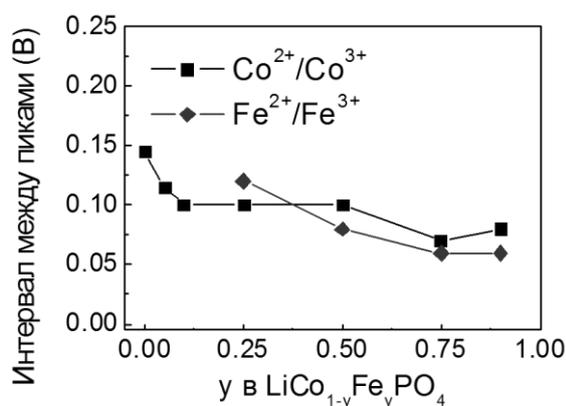


Рис. 4.18. Значение интервала между пиками окислительно-восстановительных пар $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$.

4.5 Расчет коэффициента диффузии ионов лития с помощью метода гальваностатического прерывистого титрования

Метод гальваностатического прерывистого титрования (ГИТТ) широко используется для расчета коэффициента химической диффузии. Классическое применение этого метода связано с системами, в которых протекают топотактические твердофазные реакции взаимодействия, приводящие к образованию твердых растворов. В случае систем, в которых интеркаляция-деинтеркаляция лития протекает по двухфазному механизму (например, LiCoPO_4 и LiFePO_4), коэффициент химической диффузии, полученный из данных ГИТТ, можно рассматривать как эффективное значение. *In situ* исследования процессов, происходящих при деинтеркаляции ионов лития в $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$, выполненные с помощью дифракции синхротронного излучения в данной работе (рис. 4.15, 4.16), показали, что для этого процесса характерен однофазный механизм твердых растворов. Это позволяет нам, используя данные ГИТТ, получить равновесные окислительно-восстановительные потенциалы и оценить коэффициент диффузии лития на разных этапах интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$.

На рис. 4.19 представлены зарядно-разрядные кривые для образца $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$, полученные с помощью метода ГИТТ в ходе первого цикла в диапазоне 3.0-5.0 В, иллюстрирующие зависимость напряжения от содержания Li при нагрузке и релаксации. Ячейку заряжали и разряжали при постоянном токе $C/20$ ($I_0 = 8.4 \text{ mA g}^{-1}$) в течение 20 мин с последующим отключением тока в течение 40 мин, что позволяло напряжению в ячейке релаксировать до его равновесного значения (E_s). Как видно, окислительно-восстановительные пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ в $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ имеют довольно плоский профиль НРЦ и короткие периоды релаксации, указывая на быструю кинетику реакции, протекающую с малой поляризацией и быстрым достижением системой состояния квазиравновесия. Дополнительное плато, характеризующее образование промежуточной фазы в области $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, отсутствует, что коррелирует с данными, представленными на рис. 4.14.

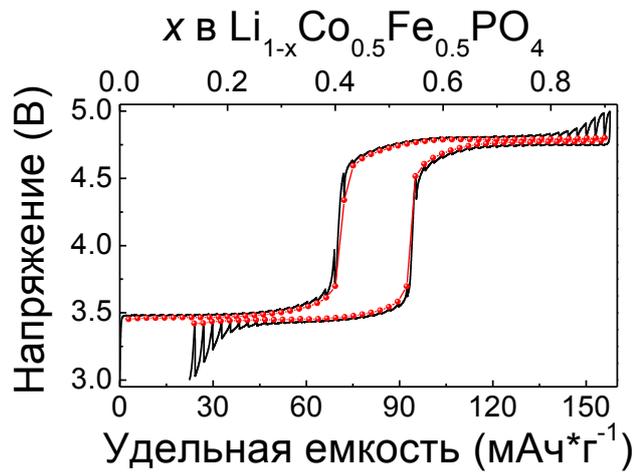


Рис. 4.19. Кривые НРЦ для образца $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ в диапазоне 3.0-5.0 В

Коэффициент диффузии ионов лития был рассчитан по формуле (4.1), которую предложили Вернерг с соавторами [118]:

$$D_{\text{Li}^+} = \frac{4}{\pi} \left(\frac{V_M}{SF} \right)^2 \left(I_0 \frac{\delta E_s / \delta x}{\delta t^{1/2}} \right)^2, \text{ при } t \ll \tau \quad (4.1)$$

где V_M - мольный объем смешанного металл-фосфата ($42.87 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$), S - площадь поверхности электрода ($32000 \text{ см}^2 \text{ г}^{-1}$), F - постоянная Фарадея ($96.485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$), I_0 - импульс тока ($0.0084 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$), $\delta E_s / \delta x$ - наклон равновесного напряжения разомкнутой цепи в зависимости от содержания Li, который может быть получен путем дифференцирования кривой НРЦ, показанной на рис. 4.19, и $\delta E / \delta t^{1/2}$ - наклон изменения напряжения в зависимости от квадратного корня из времени.

На рис. 4.20а представлены кривые ГИТТ для $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ в ходе первого цикла в зависимости от времени в пределах напряжений 3.0-5.0 В. Приложенный импульс тока и полученный профиль для одного титра в начале заряда $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ показаны на рис. 4.20б с обозначением различных параметров ΔE_τ , ΔE_S и т.д. На рис. 4.20в показано, что зависимость E vs. $\tau^{1/2}$ хорошо линейризуется. Это означает, что уравнение (4.1) может быть использовано для расчета D_{Li^+} . Расчетные значения D_{Li^+} во время процессов заряда-разряда изменяются в пределах от 10^{-13} до $10^{-16} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, как показано на рис. 4.20г. Относительно высокое значение D_{Li^+} в $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ указывает на хорошую кинетику процесса, особенно для промежуточной области, тем самым, обеспечивая ускоренную диффузию ионов Li^+ в твердом растворе по сравнению с чистым LiCoPO_4 ($D_{\text{Li}^+} \sim 10^{-15} - 10^{-18} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$).

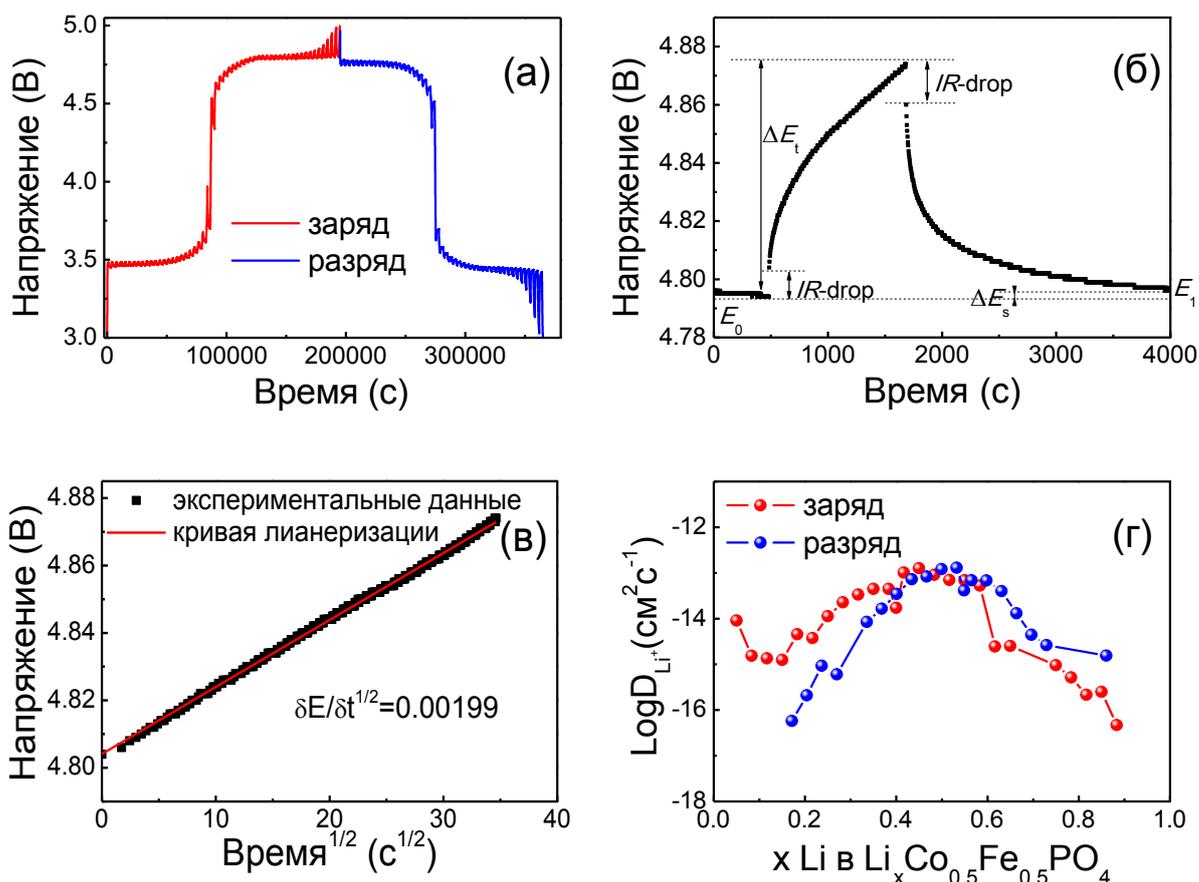


Рис. 4.20. (а) Кривые GITT для $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ 3.0-5.0 В; (б) профиль зависимости $t(U)$ для одиночного титра; (в) зависимость $U(\tau^{1/2})$; (г) вычисленная зависимость коэффициента диффузии лития D_{Li^+} в ходе заряда и разряда.

4.6 Выводы по главе 4

1. С помощью механически стимулированного карботермического восстановления Co_3O_4 и Fe_2O_3 получены однофазные твердые растворы $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) со структурой оливина. Изучено влияние изовалентного замещения ионов кобальта ионами железа на кристаллическую структуру LiCoPO_4 . Методом РФА показано, что с увеличением содержания Fe наблюдается линейное изменение параметров кристаллической решетки LiCoPO_4 , что вызывает увеличение сечения каналов для диффузии лития. Методом Мессбауэровской спектроскопии показано, что ионы Fe в $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ находятся в октаэдрическом окружении в состоянии окисления 2+.

2. Методом гальваностатического циклирования показано, что при циклировании $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ принимает участие две окислительно-восстановительные пары: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (в области 3.4 В) и $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ (в области 4.7 В). При этом с увеличением содержания железа в образцах происходит сдвиг потенциала пары $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ в сторону меньших напряжений,

что позволяет проводить электрохимическое циклирование, оставаясь в электрохимическом окне стабильности стандартного электролита, и повышает стабильность $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ при циклировании. Методом ГИТТ определено изменение величины коэффициента диффузии лития в процессе интеркаляции/деинтеркаляции в $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ (10^{-13} - 10^{-16} $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), что выше, чем в случае чистого LiCoPO_4 .

3. Впервые методом *in situ* дифракции синхротронного излучения установлен переход от двухфазного механизма (де)интеркаляции лития, характерного для недопированного LiCoPO_4 , к более предпочтительному однофазному механизму в $\text{LiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$, в котором не образуется межфазная граница, затрудняющая диффузию ионов лития.

Глава 5. Структура и электрохимические свойства LiCoPO_4 , модифицированного ванадием

5.1 Анализ кристаллической структуры LiCoPO_4 , модифицированного ванадием

На рис. 5.1 показаны дифрактограммы синтезированных композиционных материалов $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 < y < 1$) в сравнении с чистыми LiCoPO_4 и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Видно, что все образцы являются двухфазными независимо от их состава. Это хорошо коррелирует с литературными данными, представленными в работе [119] для LiFePO_4 , допированного ионами ванадия. Было показано, что предел растворимости ионов ванадия в LiFePO_4 зависит от температуры и метода синтеза [119]. При повышении температуры синтеза до 700°C , наблюдается уменьшение растворимости V и происходит образование второй фазы - $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Согласно работе [120], образующийся во всем диапазоне концентраций, двухфазный материал является не просто смесью LiFePO_4 и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, а композитом, состоящим из LiFePO_4 , допированного ионами ванадия, и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, допированного ионами железа. Однако в указанной работе не приведены позиции атомов и заселенности для ионов Fe и V.

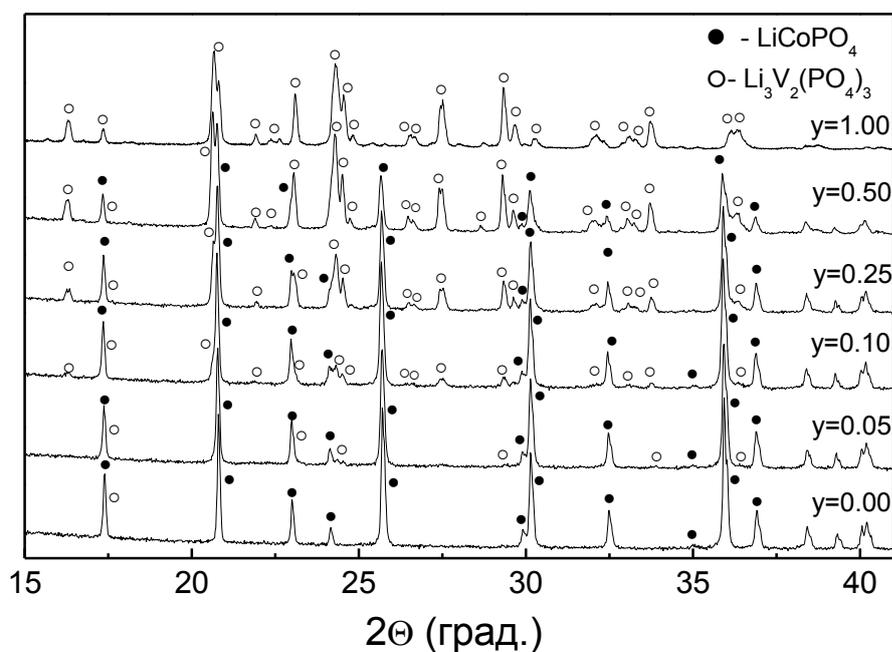


Рис. 5.1. Дифрактограммы композиционных материалов $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq y \leq 1$).

На рис. 5.2 представлены дифрактограммы синтезированных композитов $0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (рис. 5.2а) и $0.75\text{LiCoPO}_4/0.25\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (рис. 5.2б), уточненные по методу Ритвельда. В таблице 5.1 приведены параметры решетки LiCoPO_4 и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ для образцов $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq y \leq 1$), полученные из уточнения дифрактограмм по двухфазной модели. Как видно, объем ячейки LiCoPO_4 немного уменьшается при низких значениях y , а затем достигает своего номинального значения.

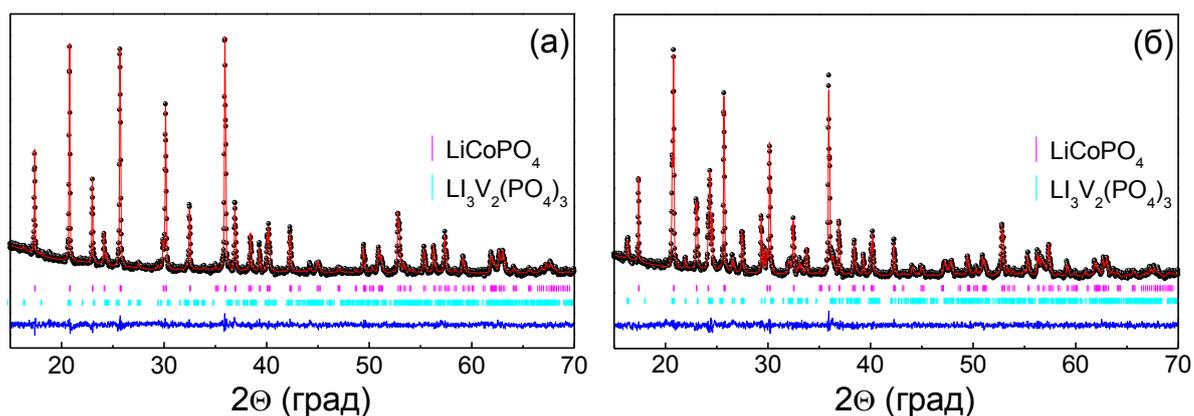


Рис. 5.2. Дифрактограммы (а) $0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и (б) $0.75\text{LiCoPO}_4/0.25\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, уточненные по методу Ритвельда.

Таблица 5.1. Параметры решетки LiCoPO_4 и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в композитах $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq y \leq 1$), уточненные по методу Ритвельда.

LiCoPO ₄					
y	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³	
0	10.2065(2)	5.9313(1)	4.7012(1)	284.60(1)	
0.05	10.1916(1)	5.9238(1)	4.7023(1)	283.89(1)	
0.10	10.1938(1)	5.9216(1)	4.7024(1)	283.85(1)	
0.25	10.1966(3)	5.9226(2)	4.7029(1)	284.01(3)	
0.50	10.1974(4)	5.9241(2)	4.7053(2)	284.25(4)	
Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃					
y	a, Å	b, Å	c, Å	β	V, Å ³
0.05	8.610(2)	8.566(2)	12.032(2)	90.50(2)	887.30(2)
0.10	8.5973(8)	8.5909(8)	12.0465(9)	90.551(8)	889.7(1)
0.25	8.6061(4)	8.5950(3)	12.0434(4)	90.578(0)	890.75(4)
0.50	8.6059(3)	8.5985(3)	12.0419(4)	90.578(0)	890.98(5)
1	8.6060(4)	8.6083(4)	12.0367(6)	90.499(3)	891.7(1)

Уменьшение объема элементарной ячейки LiCoPO_4 может быть результатом частичного замещения ионов Co^{2+} ($R = 0.745 \text{ \AA}$) в структуре оливина ионами V в состоянии окисления $3+$ или $4+$ с меньшим ионным радиусом ($R = 0.64$ и 0.58 \AA , соответственно). Этот вывод был подтвержден расчетом длин связей $\text{M}_{\text{Co}} - \text{O}$ в чистом и допированном ванадием LiCoPO_4 . Из данных, представленных в таблице 5.2, видно, что они становятся немного короче с увеличением y .

Таблица 5.2. Длины связей $\text{M}_{\text{Co}} - \text{O}$ в композитах $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, рассчитанные по методу Ритвельда.

Связь	$y = 0.00$	$y = 0.05$	$y = 0.25$
Co-O1	2.19(1)	2.146(8)	2.149(9)
Co-O2	2.10(1)	2.072(9)	2.05(1)
Co-O3 x2	2.065(7)	2.013(6)	1.979(7)
Co-O3 x2	2.216(6)	2.210(5)	2.203(6)

Следует отметить, что при изовалентном допировании LiMPO_4 объем ячейки увеличивается или уменьшается в зависимости от ионного радиуса допанта, потому что при этом не требуется компенсации заряда. Однако при супервалентном допировании изменение объема ячейки зависит от механизма компенсации заряда, включая, например, образование вакансий металла. Для $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в композиционных материалах $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq y \leq 1$) характерна та же тенденция изменения объема ячейки. В данном случае, это связано не с замещением ионов V^{3+} ионами Co^{2+} с большим ионным радиусом, а со структурным разупорядочением или частичным окислением ионов V^{3+} до V^{4+} или V^{5+} с меньшими ионными радиусами в структуре $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

Поскольку метод РФА не чувствителен к ионам Li , нет возможности определить изменение их расположения в смешанных композитах. С другой стороны, нейтронография чувствительна к ионам Co и Li , но не к ионам V , и может быть использована для оценки заселенности позиций Co и Li . Нейтронографический анализ был проведен для композитов $0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $0.75\text{LiCoPO}_4/0.25\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. На рис. 5.3 представлены нейтронограммы этих образцов, а в таблице 5.3 - атомные позиции, координаты x , y , z и занятость позиций для LiCoPO_4 (ПГС $Pmna$) в композитах, полученные из нейтронографических данных. Уточнение показывает, что в позиции M находятся ионы Co и V . Кроме того, видно, что в образцах присутствует небольшой дефицит Li .

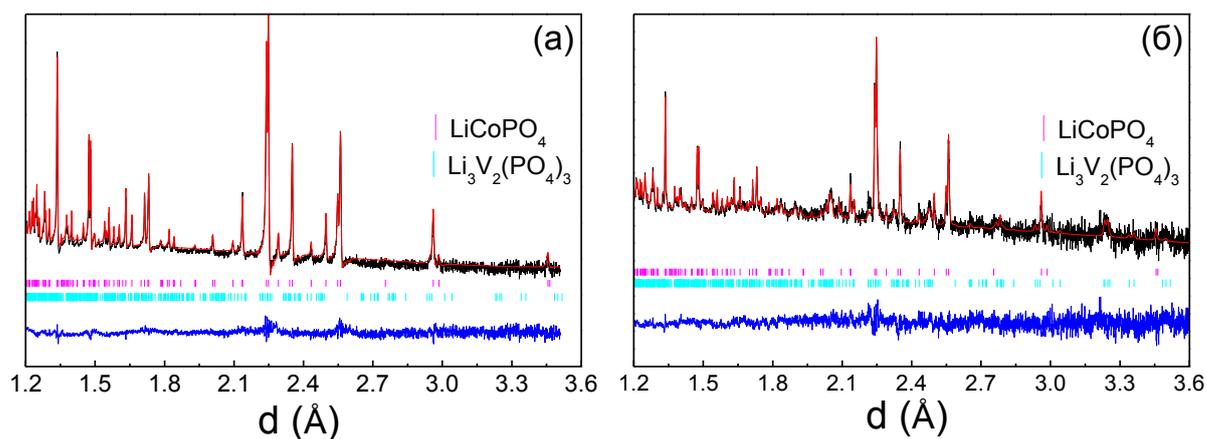


Рис. 5.3. Нейтронограммы (а) $0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и (б) $0.75\text{LiCoPO}_4/0.25\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, уточненные по методу Ритвельда.

Таблица 5.3. Атомные позиции, координаты x , y , z и занятость позиций для LiCoPO_4 (ПГС $Pm\bar{m}n$) в композитах $0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $0.75\text{LiCoPO}_4/0.25\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ по данным нейтронографии.

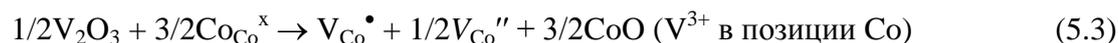
Атом	Позиция	x	y	z	Занятость позиций
$0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$					
$\text{LiCoPO}_4: a = 10.1958(1) \text{ \AA}, b = 5.9239(1) \text{ \AA}, c = 4.7052(1) \text{ \AA}, V = 284.19(2) \text{ \AA}^3, R_{\text{wp}} = 5.36\%, \chi^2 = 4.70$					
Li	$4a$	0	0	0	0.98(1)
Co	$4c$	0.2792(2)	0.25	0.9789(3)	0.96(4)
V	$4c$	0.2792(2)	0.25	0.9789(3)	0.04(2)
P	$4c$	0.0940(1)	0.25	0.4167(1)	1.0
O1	$4c$	0.0984(1)	0.25	0.7398(1)	1.0
O2	$4c$	0.4548(1)	0.25	0.2048(1)	1.0
O3	$8d$	0.1659(1)	0.0456(2)	0.2826(1)	1.0

Продолжение таблицы 5.3.

Атом	Позиция	x	y	z	Занятость позиций
0.75LCP/0.25LVP					
LiCoPO ₄ : $a = 10.1963(2) \text{ \AA}$, $b = 5.9215(1) \text{ \AA}$, $c = 4.7021(1) \text{ \AA}$, $V = 283.90(1) \text{ \AA}^3$, $R_{wp} = 3.23\%$, $\chi^2 = 1.26$					
Li	4a	0	0	0	0.92(2)
Co	4c	0.2799(6)	0.25	0.982(1)	0.87(2)
V	4c	0.2799(5)	0.25	0.982(1)	0.13(3)
P	4c	0.0946(3)	0.25	0.4206(6)	1.0
O1	4c	0.0994(2)	0.25	0.7430(6)	1.0
O2	4c	0.4548(2)	0.25	0.2029(6)	1.0
O3	8d	0.1673(2)	0.0451(2)	0.2815(4)	1.0
Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ : $a = 8.6056(4) \text{ \AA}$, $b = 8.5955(4) \text{ \AA}$, $c = 12.0414(6) \text{ \AA}$, $\beta = 90.579(4)$, $V = 890.65(1) \text{ \AA}^3$, $R_{wp} = 3.23\%$, $\chi^2 = 1.26$					

Полученные данные коррелируют с расчетами Fisher с соавторами [25], которые исследовали допирование и образование дефектов в LiMPO₄ (M = Mn, Fe, Co, Ni) с помощью метода квантово-химические расчетов. Как упоминалось выше, наиболее благоприятным типом собственных дефектов в LiMPO₄ являются антиструктурные дефекты Li_{M'} + M_{Li}[•], в которых ионы Li и M меняются местами. Такая замена не требует никакой компенсации заряда и, следовательно, не приводит к увеличению числа носителей заряда. Точечные дефекты объединяются в кластеры. В свою очередь, супервалентное допирование энергетически невыгодно для всех ортофосфатов LiMPO₄ [25]. При супервалентном допировании LiCoPO₄ наиболее энергетически выгодным механизмом компенсации заряда является образование вакансий кобальта V_{Co}''. При миграции ионов Co из Co_{Li}[•] (антиструктурные дефекты) в V_{Co}'' основными дефектами в структуре LiCoPO₄, допированного ванадием, будут вакансии Li (V_{Li}') и ионы V в позициях Co. Механизм образования этих дефектов может быть представлен следующими уравнениями (в номенклатуре Крёгера-Винка):





Допирование в позиции Co может приводить к уменьшению изменения объема элементарной ячейки LiCoPO_4 при 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.

Избыточные ионы ванадия образуют вторую фазу - $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Количество фазы $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ оценивалось как из расчета дифрактограмм по методу Ритвельда (с использованием двухфазной модели уточнения), так и из данных электрохимического циклирования. Результаты приведены в таблице 5.4. Тот факт, что количество фазы $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ немного меньше заданного значения для $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, подтверждает, что некоторое количество ионов V встраивается в структуру LiCoPO_4 . При этом наибольшее количество ионов V встраивается в структуру LiCoPO_4 в композитах с $y = 0.05$ и $y = 0.10$.

Таблица 5.4. Теоретическое и экспериментальное молярное количество фазы $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (y) в $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq y \leq 0.5$), полученное из уточнений дифрактограмм по методу Ритвельда и электрохимических данных.

Теоретическое молярное содержание $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (y) в $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	Экспериментальное молярное содержание $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (y) в $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	
	из уточнения дифрактограмм	из электрохимических данных*
0.05	0.017(2)	0.01
0.10	0.054(4)	0.05
0.25	0.206(3)	0.24
0.50	0.474(2)	0.51

* - Данные значения вычислены при условии, что вся фаза $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ принимает участие в электрохимическом циклировании.

5.2 Анализ ИК спектров LiCoPO_4 , модифицированного ванадием

Положение ионов V в структуре LiCoPO_4 может быть определено с помощью ИК спектроскопии. На рис. 5.4 представлены ИК спектры образцов $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в сравнении с чистыми LiCoPO_4 и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. На спектрах фосфатов преобладают характерные колебания группы PO_4 (точечная группа T_d) [113, 121]. В области внутренних колебаний PO_4 в структуре LiCoPO_4 симметричное ν_1 (синглетное) и асимметричные ν_3 (трижды вырожденное) валентные колебания находятся в области высоких частот (900-1150 cm^{-1}), а их полосы хорошо отделяется от полос асимметричных ν_4 (трижды вырожденных) и симметричных ν_2 (дублета) деформационных колебаний, которые проявляются в области низких частот (400-650 cm^{-1}). В спектре $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ дополнительно наблюдается три полосы (при 972, 633 и 510 cm^{-1}), характерные для колебаний ионов V^{3+} [122]. Кристаллическая решетка соединений со структурой типа Nasicon может быть описана «фонариками» $\text{Me}_2\text{P}_3\text{O}_{18}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{V}$), которые соединены углами и расположены параллельно оси c . Для данной структуры характерно присутствие ИК полос в области 1150-1250 cm^{-1} [123].

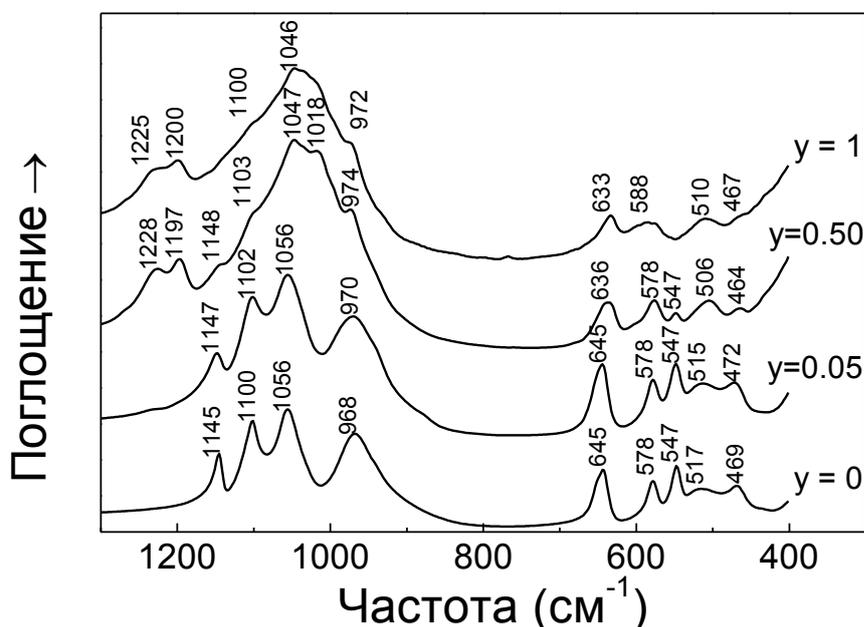


Рис. 5.4. ИК спектры композитов $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq y \leq 1$).

Как следует из рис. 5.4, ИК спектры $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ являются суперпозицией полос колебаний LiCoPO_4 и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Для смешанных композитов экспериментальные полосы становятся несколько шире. К сожалению, трудно выявить

дополнительные колебания, принадлежащие ионам V в других степенях окисления, поскольку полосы валентных колебаний V = O в ионах VO_2^+ , которые наблюдаются в диапазоне $900-1000\text{ см}^{-1}$ [124], перекрываются 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 в чистом и допированном $LiCoPO_4$ показывает, что ионы V занимают позиции Co, а не P.

5.3 Исследование электронного состояния ионов ванадия в $LiCoPO_4$, модифицированном ванадием, с помощью спектроскопии NEXAFS

Согласно исследованиям XANES и XPS, в $LiFePO_4$, допированном ванадием, ионы V, в основном, присутствуют в степени окисления 4+ [125-128]. Нами не было обнаружено ни одной публикации по исследованию степени окисления ионов V в $LiCoPO_4$, модифицированном ванадием. Электронное состояние ионов V в образцах $(1-y)LiCoPO_4/yLi_3V_2(PO_4)_3$ было изучено с помощью NEXAFS спектроскопии. На рис. 5.5 показаны спектры поглощения $L_{2,3}$ -края ванадия для чистого $Li_3V_2(PO_4)_3$, $0.95LiCoPO_4/0.05Li_3V_2(PO_4)_3$ и $0.5LiCoPO_4/0.5Li_3V_2(PO_4)_3$.

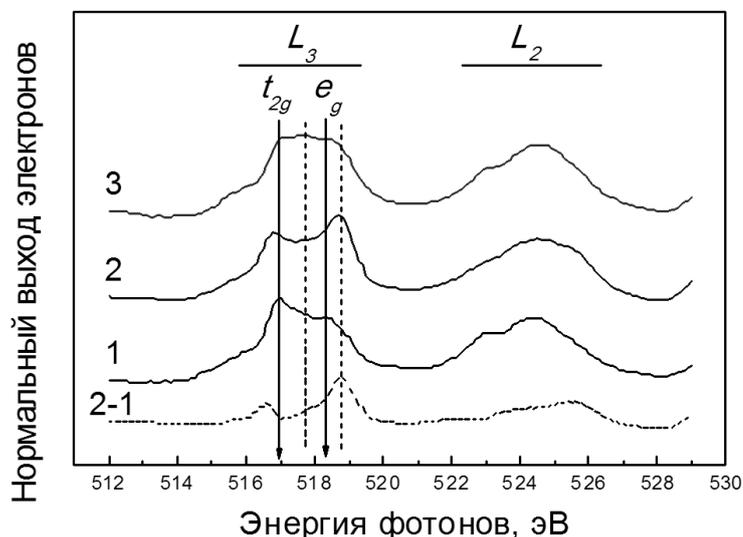


Рис. 5.5. NEXAFS спектры $L_{2,3}$ -краев ванадия для $Li_3V_2(PO_4)_3$ (1), $0.95LiCoPO_4/0.05Li_3V_2(PO_4)_3$ (2), $0.5LiCoPO_4/0.5Li_3V_2(PO_4)_3$ (3) и разностный спектр (2-1).

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 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, что согласуется с литературными данными [129-131]. Расщепление и соотношение интенсивностей между пиками определяются взаимосвязью эффекта кристаллического поля и электронных взаимодействий.

Хотя заметный сдвиг в спектре $0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ отсутствует, можно увидеть некоторые изменения его формы. Например, в то время как полоса L_3 -края спектра поглощения V в $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ находится при 517.7 эВ, на разностном спектре $0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ присутствует дополнительный резонанс при 518.8 эВ. Chen с соавторами [130] показали, что положение L_3 -края поглощения V смещается на 0.7 эВ для каждого заряда иона в диапазоне от 515.5 эВ (для металлического ванадия) до 519.0 эВ (для V_2O_5). Поэтому, в соответствии с корреляцией между степенью окисления и положением пика L_3 -края поглощения V , в спектрах соединений ванадия с ионами ванадия в различных степенях окисления, сдвиг резонанса в спектре $0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, скорее всего, можно отнести к появлению небольшого количества ионов V в степенях окисления $3+, 4+$ [130, 131]. Эти данные хорошо коррелирует с исследованиями LiFePO_4 , допированного ванадием [125-128]. Спектр поглощения $L_{2,3}$ -края V для $0.5\text{LiCoPO}_4/0.5\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ не имеет значительных особенностей, что позволяет предположить возникновение разупорядочения локального окружения ионов V в $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Таким образом, NEXAFS спектры образцов $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ указывают на наличие в их составе ионов V со смешанной степенью окисления.

5.4 Результаты ПЭМ

Все синтезированные образцы $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ имеют сероватый цвет, что свидетельствует о формировании поверхностного слоя углерода. Согласно исследованию с помощью ПЭМ, образцы LiCoPO_4 и $0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ состоят из наноразмерных частиц неправильной формы со средним размером около 100-300 нм (рис. 5.6а, б). По данным ПЭМ ВР, поверхность частиц покрыта тонким слоем углерода (рис. 5.6в).

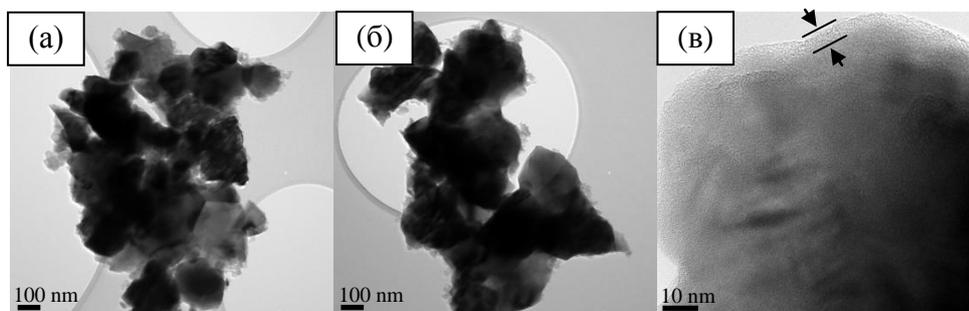


Рис. 5.6. Микрофотографии ПЭМ (а,б) и ПЭМ высокого разрешения (в) LiCoPO_4 (а) и $0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (б,в).

На рис. 5.7 показаны карты распределения Co и V в композите $0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (рис. 5.7а-г), полученные с помощью EDX STEM. Видно, что ионы V распределены во всем объеме композита, в то время как вторая фаза $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ образует мелкие частицы на поверхности более крупных частиц LiCoPO_4 , тем самым, вероятно, повышая подвижность ионов Li на поверхности композитов $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и облегчая доставку ионов Li из электролита к грани (010). Исходная концентрация элементов в синтезированных композитах была подтверждена с помощью энергодисперсионного спектроскопического микроанализа (рис. 5.7д).

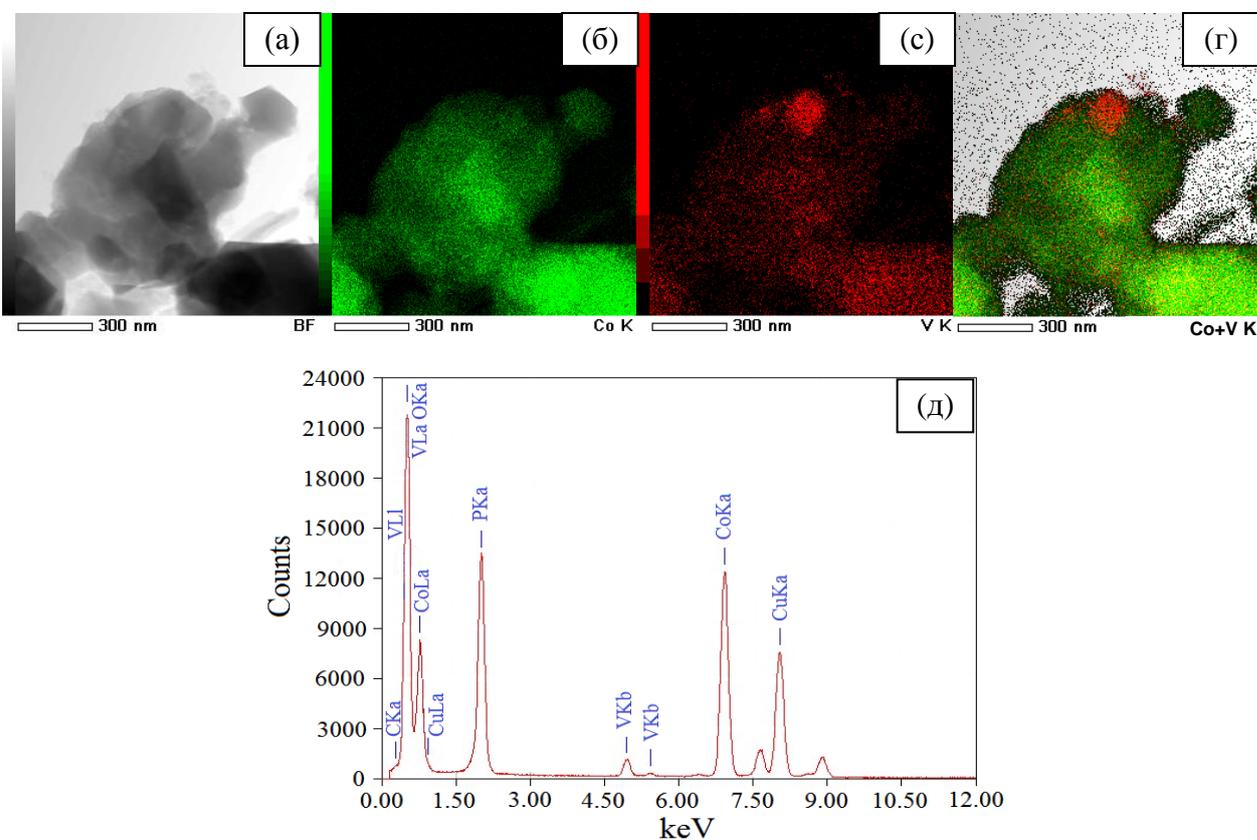


Рис. 5.7. Карты распределения элементов (а-г) и ЭДС микроанализ (д) $0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

5.5 Исследование электрохимических свойств LiCoPO_4 , модифицированного ванадием

Электрохимическое поведение синтезированного LiCoPO_4 , модифицированного ванадием, было изучено в двух диапазонах напряжения: 3.0-4.3 В и 3.0-5.0 В при скорости заряда-разряда C/10. Исследования, проведенные в первом интервале напряжений (3.0-4.3 В), позволили выявить количество фазы $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в смешанных композитах и изучить ее электрохимическое поведение. Зарядно-разрядные профили и соответствующие им кривые dQ/dV от напряжения для всех образцов в двух диапазонах напряжения показаны на рис. 5.8.

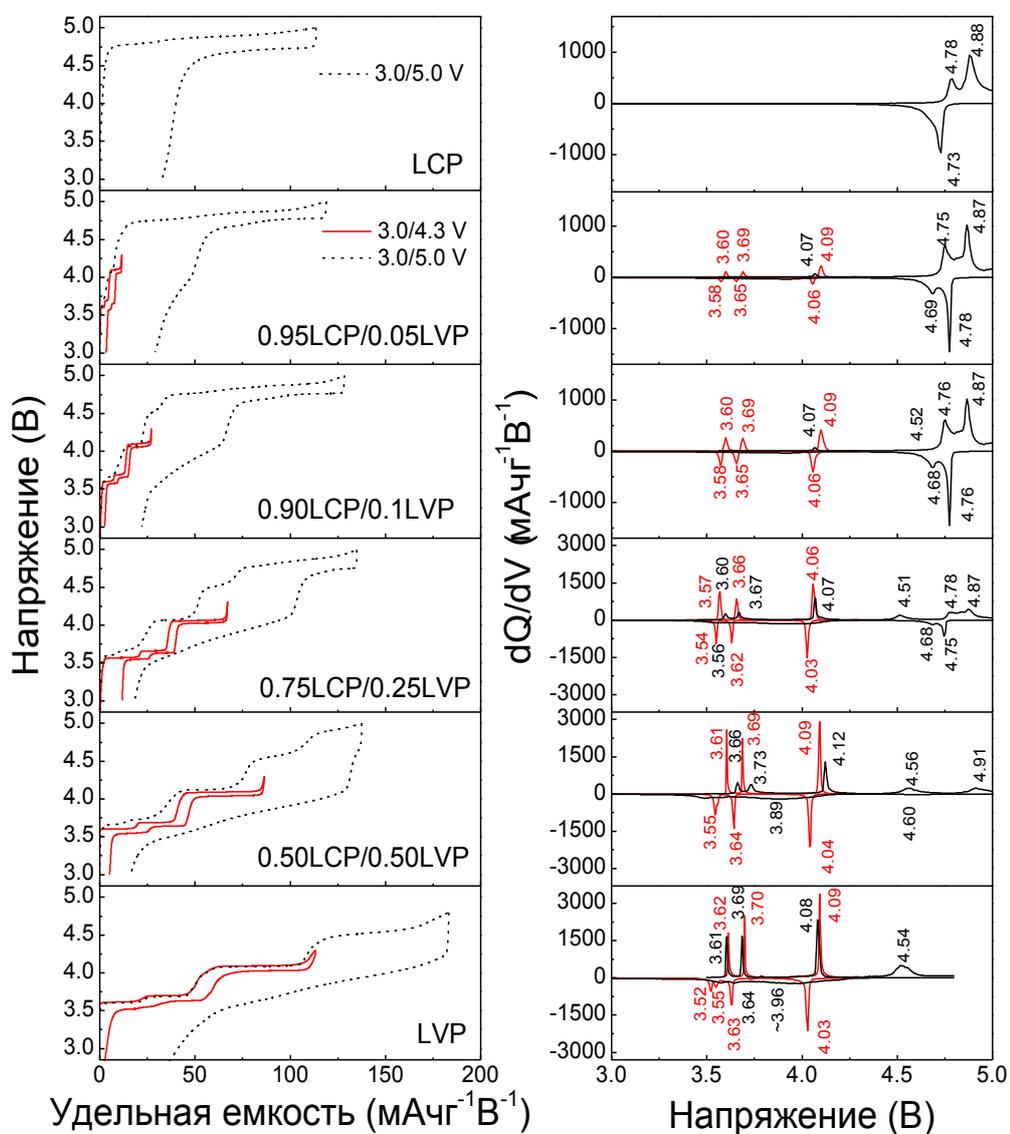


Рис. 5.8. Зарядно-разрядные профили и кривые dQ/dV от напряжения композитов $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq y \leq 1$) в диапазонах напряжений: 3.0-4.3 В (красные линии) и 3.0-5.0 В (черные линии).

При циклировании смешанных 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). Как видно из рис. 5.8, профили зарядно-разрядных кривых, количество и положение окислительно-восстановительных пиков для $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и LiCoPO_4 согласуются с литературными данными для чистых фаз [18, 132]. 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 соответствуют последовательности фазовых переходов $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Li}_{2.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Li}_1\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [132]. Очень близкое положение окислительных и восстановительных пиков при заряде и разряде $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в диапазоне 3.0-4.3 В, т.е. низкая поляризации, указывает на облегченный электронный и ионный перенос. Экстракция третьего иона Li с образованием фазы $\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ приводит к смешанному состоянию $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$. Повышение верхнего напряжения от 4.3 до 4.8 В приводит к увеличению разрядной емкости $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, однако в дальнейшем происходит ее быстрое падение. Предполагается, что потеря емкости обусловлена разложением электролита или растворением ванадия при высоком напряжении.

На зарядной кривой синтезированного немодифицированного LiCoPO_4 в диапазоне напряжений 3.0-5.0 В присутствует два плато вследствие двухступенчатого механизма деинтеркаляции лития, связанного с образованием промежуточной фазы $\text{Li}_{0.7}\text{CoPO}_4$ [18] (рис. 5.8). На дифференциальной зарядной кривой наблюдается два соответствующих окислительных пика при 4.78 и 4.87 В. На разряде разделение этих двух пиков становится менее выраженным. Чистый LiCoPO_4 характеризуется низкой стабильностью при циклировании.

На зарядно-разрядных кривых и кривых dQ/dV от напряжения для композитов в диапазоне напряжений 3.0-4.3 В можно отчетливо наблюдать плато, относящиеся только к $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. В таблице 5.4 представлены рассчитанные количества фазы $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ из данных электрохимического циклирования в сравнении с данными, полученными из РФА. Можно заметить, что для композитов с $y = 0.25$ и $y = 0.50$ рассчитанные количества фазы $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, участвующей в процессе циклирования, практически соответствуют заданной стехиометрии, а для составов с $y = 0.05$ и $y = 0.10$ эти значения значительно ниже, что свидетельствует о том, что другая часть ионов V (~ 3-4% и ~ 5%, соответственно) замещает ионы Co в структуре LiCoPO_4 .

В диапазоне напряжений 3.0-5.0 В при разряде два восстановительных пика пары $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ становятся более различимыми, чем для чистого LiCoPO_4 , указывая на то, что

промежуточная фаза $\text{Li}_{0.7}\text{CoPO}_4$ легко образуется как при заряде, так и при разряде. Согласно Bramnik с соавторами [18], полнота разделения этих двух пиков при гальваностатическом циклировании зависит от размера частиц: чем мельче частицы, тем лучше разрешение. Тем не менее, в соответствии с нашими исследованиями методом ПЭМ, LiCoPO_4 и $0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ имеют одинаковый размер частиц (около 100-300 нм). Увеличение интенсивности пиков $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ для $0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $0.9\text{LiCoPO}_4/0.1\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ указывает на улучшение кинетических процессов в этом диапазоне напряжений для модифицированного ванадием LiCoPO_4 , вероятно, вследствие необходимого количества структурных дефектов, которые повышают электропроводность. Однако плато, соответствующее LiCoPO_4 , значительно уменьшается с увеличением y , и в композите $0.5\text{LiCoPO}_4/0.5\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ основной фазой является $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, которая и вносит свой вклад в зарядно-разрядную емкость. Между тем, пики $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ и $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ становятся менее различимыми и интенсивными, чем для чистого $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

Следует отметить, что окислительно-восстановительные потенциалы пары $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ не сильно сдвигаются к более низким напряжениям для модифицированного ванадием LiCoPO_4 по сравнению с чистым LiCoPO_4 , в отличие от того, что ранее наблюдалось для его твердых растворов с изовалентным допированием, например, $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ [114] и $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$ [133, 134], в которых окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ постепенно увеличивался, а окислительно-восстановительный потенциал $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$) уменьшался с увеличением y .

На рис. 5.9 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.

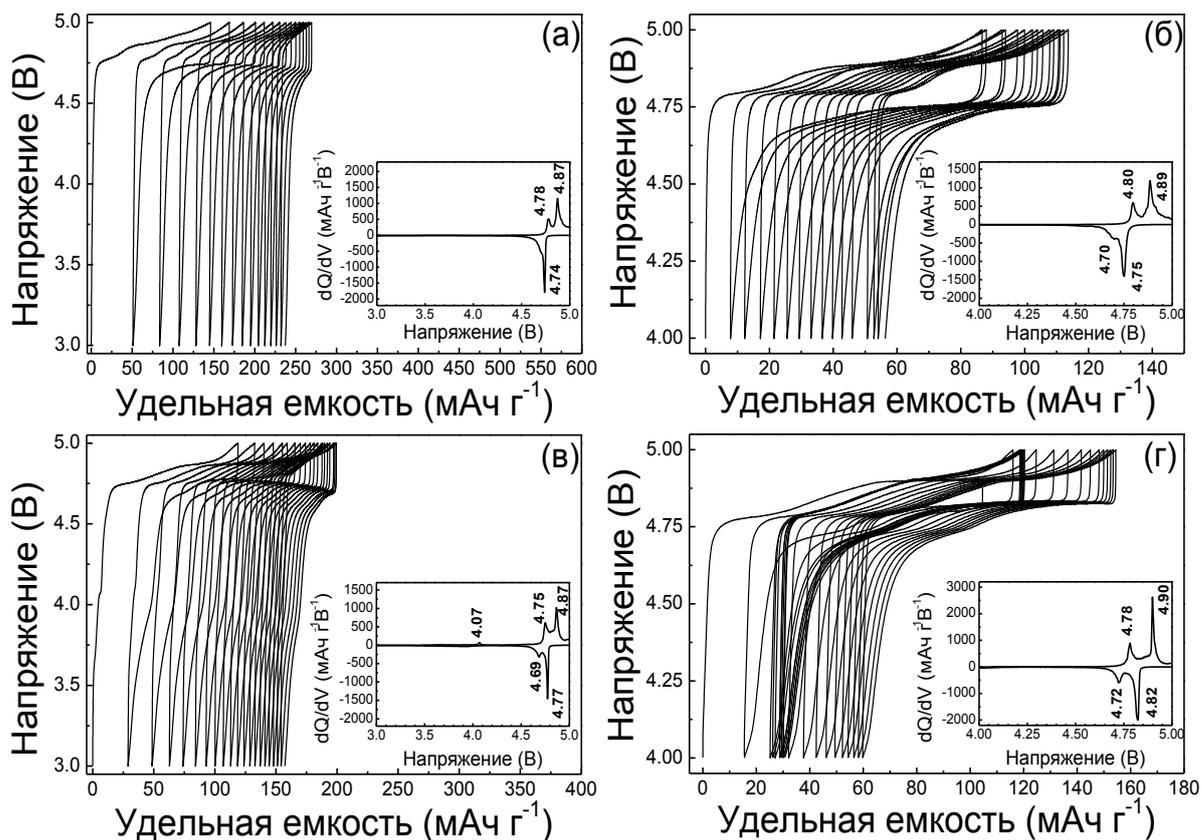


Рис. 5.9. Зарядно-разрядные профили и кривые dQ/dV от напряжения для LiCoPO_4 (а,б) и $0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (в,г) в диапазонах напряжений 3.0-5.0 В (а,в) и 4.0-5.0 В (б,г).

Видно, что на всех кривых присутствует два окислительно-восстановительных плато, принадлежащих LiCoPO_4 . 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 также небольшие окислительно-восстановительные пики при ~ 4.07 В. 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 путем улучшения поверхностной литий-ионной проводимости [135].

Рис. 5.10 демонстрирует изменения в разрядной емкости этих двух образцов от количества циклов. Видно, что модифицирование ванадием повышает электрохимические характеристики LiCoPO_4 в обоих диапазонах напряжений. Падение емкости образцов заметно уменьшается при циклировании в более узком диапазоне напряжений (4.0-5.0 В), особенно для $0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Начальная разрядная емкость $0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в диапазоне напряжений 4.0-5.0 В составляет $101 \text{ mAh}\cdot\text{г}^{-1}$ и $95.5 \text{ mAh}\cdot\text{г}^{-1}$ после 15-го цикла, что составляет 91% от первоначальной емкости.

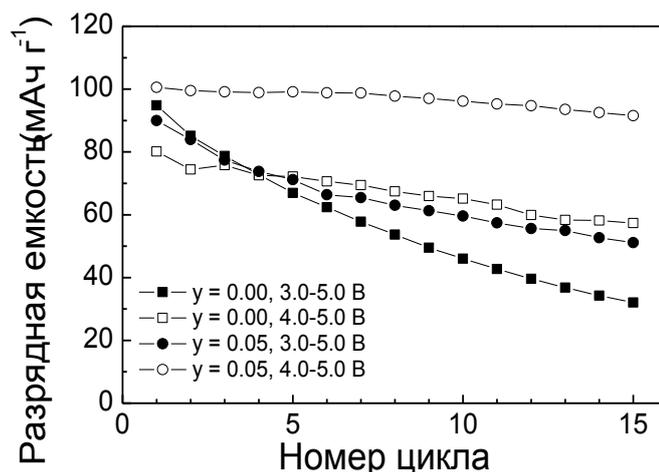


Рис. 5.10. Зависимость разрядной емкости LiCoPO_4 и $0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в диапазонах напряжений 3.0-5.0 В и 4.0–5.0 В от номера цикла.

Причина улучшения циклируемости катодов на основе LiCoPO_4 в узком диапазоне напряжений не очень хорошо 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. Подобный подход к улучшению стабильности при циклировании был применен и в случае другого 5 В катодного материала - $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. С помощью изменения разрядного напряжения от 3.5 до 4.0 В [136] удалось достичь значительного улучшения электрохимических свойств $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

5.6 Выводы по главе 5

1. Исследовано влияние модифицирования LiCoPO_4 ионами ванадия на его структуру. Показано, что независимо от состава все синтезированные материалы $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq y \leq 1$) являются двухфазными. По данным нейтронографических исследований установлено, что ионы ванадия незначительно замещают ионы кобальта в позициях Co в LiCoPO_4 . Кроме того, в образцах присутствуют Li вакансии. По данным NEXAFS часть ионов V, встраивающихся в позиции Co в LiCoPO_4 , находится в смешанной степени окисления (3+,4+). Они распределены равномерно по всему объему композита, в то время как вторая фаза $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ стабилизируется на поверхности частиц LiCoPO_4 , тем самым, повышая подвижность ионов Li на поверхности композитов $(1-y)\text{LiCoPO}_4/y\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и облегчая доставку ионов Li из электролита к грани (010).

2. По данным циклической хронопотенциометрии наблюдаемые на кривых циклирования композитов окислительно-восстановительные пики соответствуют чистым компонентам. При этом не наблюдается заметного сдвига потенциала пары $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ в сторону более низких напряжений в отличие от твердых растворов с изовалентным допированием $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$. При повышении нижнего напряжения циклирования от 3.0 В до 4.0 В происходит улучшение циклируемости композита состава $0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, при этом $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ не участвует в процессах интеркаляции/деинтеркаляции лития, но способствует улучшению поверхностной литий-ионной подвижности и облегчает доставку ионов Li из электролита к грани (010).

Заключение

На основании проделанной работы можно сделать следующие **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 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 ($0 \leq y \leq 1$) происходит 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 (~ 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 $0.95\text{LiCoPO}_4/0.05\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ характерно 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).

Список литературы

1. Tarascon J. M., Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // *Nature*. – 2001. – V. 414, № 6861. – P. 359-367.
2. Etacheri V., Marom R., Elazari R., Salitra G., Aurbach D. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review // *Energy Environ. Sci.* – 2011. – V. 4, № 9. – P. 3243-3262.
3. Nitta N., Wu F., Lee J. T., Yushin G. Li-ion battery materials: present and future // *Mater. Today*. – 2015. – V. 18, № 5. – P. 252-264.
4. Scrosati B., Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future // *J Power Sources*. – 2010. – V. 195, № 9. – P. 2419-2430.
5. Batteries for sustainability: selected entries from the encyclopedia of sustainability science and technology. / Brodd R. J.; Под ред. Brodd R. J.: Springer-Verlag New York, 2013. – 514 с.
6. Li-ионные аккумуляторы. / Кедринский И. А., Яковлев В. Г. – Красноярск: Платина, 2002. – 266 с.
7. Герметичные химические источники тока: Элементы и аккумуляторы. Оборудование для испытаний и эксплуатации: Справочник. / Таганова А. А., Бубнов Ю. И., Орлов С. Б. – Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, 2005. – 264 с.
8. Bruce P. G. Solid-state chemistry of lithium power sources // *Chem. Commun.* – 1997. № 19. – P. 1817-1824.
9. Martha S. K., Haik O., Zinigrad E., Exnar I., Drezen T., Miners J. H., Aurbach D. On the thermal stability of olivine cathode materials for lithium-ion batteries // *J. Electrochem. Soc.* – 2011. – V. 158, № 10. – P. A1115-A1122.
10. Martha S. K., Markevich E., Burgel V., Salitra G., Zinigrad E., Markovsky B., Sclar H., Pramovich Z., Heik O., Aurbach D., Exnar I., Buqa H., Drezen T., Semrau G., Schmidt M., Kovacheva D., Saliyski N. A short review on surface chemical aspects of Li batteries: A key for a good performance // *J. Power Sources*. – 2009. – V. 189, № 1. – P. 288-296.
11. Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries // *J. Electrochem. Soc.* – 1997. – V. 144, № 4. – P. 1188-1194.
12. Zhang W.-J. Structure and performance of LiFePO₄ cathode materials: A review // *J. Power Sources*. – 2011. – V. 196, № 6. – P. 2962-2970.
13. Delacourt C., Poizot P., Morcrette M., Tarascon J. M., Masquelier C. One-step low-temperature route for the preparation of electrochemically active LiMnPO₄ powders // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16, № 1. – P. 93-99.

14. Chen G., Wilcox J. D., Richardson T. J. Improving the performance of lithium manganese phosphate through divalent cation substitution // *Electrochem.Solid-State Lett.* – 2008. – V. 11, № 11. – P. A190-A194.
15. Bramnik N. N., Ehrenberg H. Precursor-based synthesis and electrochemical performance of LiMnPO_4 // *J. Alloys Compd.* – 2008. – V. 464, № 1-2. – P. 259-264.
16. Amine K., Yasuda H., Yamachi M. Olivine LiCoPO_4 as 4.8 V electrode material for lithium batteries // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2000. – V. 3, № 4. – P. 178-179.
17. Delacourt C., Wurm C., Reale P., Morcrette M., Masquelier C. Low temperature preparation of optimized phosphates for Li-battery applications // *Solid State Ionics.* – 2004. – V. 173, № 1-4. – P. 113-118.
18. Bramnik N. N., Nikolowski K., Baetz C., Bramnik K. G., Ehrenberg H. Phase transitions occurring upon lithium insertion-extraction of LiCoPO_4 // *Chem. Mater.* – 2007. – V. 19, № 4. – P. 908-915.
19. Wolfenstine J., Allen J. LiNiPO_4 - LiCoPO_4 solid solutions as cathodes // *J. Power Sources.* – 2004. – V. 136, № 1. – P. 150-153.
20. Wolfenstine J., Allen J. $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ redox potential in LiNiPO_4 // *J. Power Sources.* – 2005. – V. 142, № 1-2. – P. 389-390.
21. Park M., Zhang X., Chung M., Less G. B., Sastry A. M. A review of conduction phenomena in Li-ion batteries // *J. Power Sources.* – 2010. – V. 195, № 24. – P. 7904-7929.
22. Hautier G., Jain A., Ong S. P., Kang B., Moore C., Doe R., Ceder G. Phosphates as Lithium-Ion Battery Cathodes: An Evaluation Based on High-Throughput ab Initio Calculations // *Chem. Mater.* – 2011. – V. 23, № 15. – P. 3495-3508.
23. Howard W. F., Spotnitz R. M. Theoretical evaluation of high-energy lithium metal phosphate cathode materials in Li-ion batteries // *J. Power Sources.* – 2007. – V. 165, № 2. – P. 887-891.
24. Kraytsberg A., Ein-Eli Y. Higher, stronger, better ... A review of 5 volt cathode materials for advanced lithium-ion batteries // *Adv. Energy Mater.* – 2012. – V. 2, № 8. – P. 922-939.
25. Fisher C. A. J., Prieto V. M. H., Islam M. S. Lithium battery materials LiMPO_4 (M = Mn, Fe, Co, and Ni): insights into defect association, transport mechanisms, and doping behavior // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20, № 18. – P. 5907-5915.
26. Amador U., Gallardo-Amores J. M., Heymann G., Huppertz H., Moran E., Arroyo y de Dompablo M. E. High pressure polymorphs of LiCoPO_4 and LiCoAsO_4 // *Solid State Sci.* – 2009. – V. 11, № 2. – P. 343-348.
27. Jaehne C., Neef C., Koo C., Meyer H.-P., Klingeler R. A new LiCoPO_4 polymorph via low temperature synthesis // *J. Mater. Chem. A.* – 2013. – V. 1, № 8. – P. 2856-2862.

28. Neef C., Meyer H.-P., Klingeler R. Morphology-controlled two-step synthesis and electrochemical studies on hierarchically structured LiCoPO₄ // *Solid State Sci.* – 2015. – V. 48. – P. 270-277.
29. Kreder K. J., Assat G., Manthiram A. Microwave-assisted solvothermal synthesis of three polymorphs of LiCoPO₄ and their electrochemical properties // *Chem. Mater.* – 2015. – V. 27, № 16. – P. 5543-5549.
30. Brutti S., Panero S. Recent advances in the development of LiCoPO₄ as high voltage cathode material for Li-ion batteries // In: *Nanotechnology for Sustainable Energy*; ed. Y. Hu et al.; ACS Symposium Series, ACS, Washington, DC. – 2013. – P. 67-99.
31. Koleva V., Zhecheva E., Stoyanova R. Ordered olivine-type lithium-cobalt and lithium-nickel phosphates prepared by a new precursor method // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2010. - № 26. – P. 4091-4099.
32. Shanmukaraj D., Murugan R. Synthesis and characterization of LiNi_yCo_{1-y}PO₄ (y=0-1) cathode materials for lithium secondary batteries // *Ionics.* – 2004. – V. 10, № 1-2. – P. 88-92.
33. Rabanal M. E., Gutierrez M. C., Garcia-Alvarado F., Gonzalo E. C., Arroyo-de Dompablo M. E. Improved electrode characteristics of olivine-LiCoPO₄ processed by high energy milling // *J. Power Sources.* – 2006. – V. 160, № 1. – P. 523-528.
34. Tan L., Luo Z., Liu H., Yu Y. Synthesis of novel high-voltage cathode material LiCoPO₄ via rheological phase method // *J. Alloys Compd.* – 2010. – V. 502, № 2. – P. 407-410.
35. Okada S., Sawa S., Egashira M., Yamaki J., Tabuchi M., Kageyama H., Konishi T., Yoshino A. Cathode properties of phospho-olivine LiMPO₄ for lithium secondary batteries // *J. Power Sources.* – 2001. – V. 97-8. – P. 430-432.
36. Kim E. J., Xu H. Y., Lim J. S., Kang J. W., Gim J. H., Mathew V., Kim J. Impact of glucose on the electrochemical performance of nano-LiCoPO₄ cathode for Li-ion batteries // *J. Solid State Electrochem.* – 2012. – V. 16, № 1. – P. 149-155.
37. Ehrenberg H., Bramnik N. N., Senyshyn A., Fuess H. Crystal and magnetic structures of electrochemically delithiated Li_{1-x}CoPO₄ phases // *Solid State Sci.* – 2009. – V. 11, № 1. – P. 18-23.
38. Allen J. L., Jow T. R., Wolfenstine J. Improved cycle life of Fe-substituted LiCoPO₄ // *J. Power Sources.* – 2011. – V. 196, № 20. – P. 8656-8661.
39. Poovizhi P. N., Selladurai S. Study of pristine and carbon-coated LiCoPO₄ olivine material synthesized by modified sol-gel method // *Ionics.* – 2011. – V. 17, № 1. – P. 13-19.
40. Bhuvaneshwari G. D., Kalaiselvi N., Jayaprakash N., Periasamy P. CAM sol-gel synthesized LiMPO₄ (M=Co, Ni) cathodes for rechargeable lithium batteries // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2009. – V. 49, № 2. – P. 137-144.

41. Prabu M., Selvasekarapandian S., Reddy M. V., Chowdari B. V. R. Impedance studies on the 5-V cathode material, LiCoPO_4 // *J. Solid State Electroch.* – 2012. – V. 16, № 5. – P. 1833-1839.
42. Sun Q., Luo J.-Y., Fu Z.-W. Facile synthesis and electrochemical properties of carbon-coated LiCoPO_4 submicron particles as positive materials for lithium ion batteries // *Electroch. Solid State Lett.* – 2011. – V. 14, № 10. – P. A151-A153.
43. Wang F., Yang J., NuLi Y., Wang J. Highly promoted electrochemical performance of 5 V LiCoPO_4 cathode material by addition of vanadium // *J. Power Sources.* – 2010. – V. 195, № 19. – P. 6884-6887.
44. Bramnik N. N., Bramnik K. G., Baetz C., Ehrenberg H. Study of the effect of different synthesis routes on Li extraction-insertion from LiCoPO_4 // *J. Power Sources.* – 2005. – V. 145, № 1. – P. 74-81.
45. Ni J., Wang H., Gao L., Lu L. A high-performance LiCoPO_4/C core/shell composite for Li-ion batteries // *Electrochim. Acta.* – 2012. – V. 70. – P. 349-354.
47. Taniguchi I., The Nam Long D., Shao B. Synthesis and electrochemical characterization of $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ nanocomposites // *Electrochim. Acta.* – 2011. – V. 56, № 22. – P. 7680-7685.
46. Doan T. N. L., Taniguchi I. Effect of spray pyrolysis temperature on physical and electrochemical properties of LiCoPO_4/C nanocomposites // *Powder Technol.* – 2012. – V. 217. – P. 574-580.
48. Liu J., Conry T. E., Song X., Yang L., Doeff M. M., Richardson T. J. Spherical nanoporous LiCoPO_4/C composites as high performance cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21, № 27. – P. 9984-9987.
49. Lu Z., Chen H., Robert R., Zhu B. Y. X., Deng J., Wu L., Chung C. Y., Grey C. P. Citric acid- and ammonium-mediated morphological transformations of olivine LiFePO_4 particles // *Chem. Mater.* – 2011. – V. 23, № 11. – P. 2848-2859.
50. Hoang K., Johannes M. Tailoring native defects in LiFePO_4 : insights from first-principles calculations // *Chem. Mater.* – 2011. – V. 23, № 11. – P. 3003-3013.
51. Axmann P., Stinner C., Wohlfahrt-Mehrens M., Mauger A., Gendron F., Julien C. M. Nonstoichiometric LiFePO_4 : Defects and Related Properties // *Chem. Mater.* – 2009. – V. 21, № 8. – P. 1636-1644.
52. Islam M. S., Driscoll D. J., Fisher C. A. J., Slater P. R. Atomic-scale investigation of defects, dopants, and lithium transport in the LiFePO_4 olivine-type battery material // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17, № 20. – P. 5085-5092.
53. Tian W., Li J., Lynn J. W., Zarestky J. L., Vakhnin D. Spin dynamics in the magnetoelectric effect compound LiCoPO_4 // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 78, № 18.

54. Yang J. S., Xu J. J. Synthesis and characterization of carbon-coated lithium transition metal phosphates LiMPO_4 ($M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$) prepared via a nonaqueous sol-gel route // *J. Electrochem. Soc.* – 2006. – V. 153, № 4. – P. A716-A723.
55. Li H. H., Jin J., Wei J. P., Zhou Z., Yan J. Fast synthesis of core-shell LiCoPO_4/C nanocomposite via microwave heating and its electrochemical Li intercalation performances // *Electrochem. Commun.* – 2009. – V. 11, № 1. – P. 95-98.
56. Wolfenstine J., Poesse B., Allen J. L. Chemical oxidation of LiCoPO_4 // *J. Power Sources.* – 2004. – V. 138, № 1-2. – P. 281-282.
57. Oh S.-M., Myung S.-T., Sun Y.-K. Olivine LiCoPO_4 -carbon composite showing high rechargeable capacity // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22, № 30. – P. 14932-14937.
58. Kang Y.-M., Kim Y.-I., Oh M.-W., Yin R.-Z., Lee Y., Han D.-W., Kwon H.-S., Kim J. H., Ramanath G. Structurally stabilized olivine lithium phosphate cathodes with enhanced electrochemical properties through Fe doping // *Energy Environ. Sci.* – 2011. – V. 4, № 12. – P. 4978-4983.
59. Nagata K., Nanno T. All solid battery with phosphate compounds made through sintering process // *J. Power Sources.* – 2007. – V. 174, № 2. – P. 832-837.
60. Grigorova V., Roussev D., Deniard P., Jolic S. Thermodynamical control of the grain size of LiCoPO_4 powders // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2005. – V. 66, № 10. – P. 1598-1608.
61. Butyagin P. Y. Prospects and problems of advance in mechanochemistry // *Uspekhi Khimii.* – 1994. – V. 63, № 12. – P. 1031-1043.
62. Han D.-W., Kang Y.-M., Yin R.-Z., Song M.-S., Kwon H.-S. Effects of Fe doping on the electrochemical performance of LiCoPO_4/C composites for high power-density cathode materials // *Electrochem. Commun.* – 2009. – V. 11, № 1. – P. 137-140.
63. Deniard P., Dulac A. M., Rocquefelte X., Grigorova V., Lebacqz O., Pasturel A., Jolic S. High potential positive materials for lithium-ion batteries: transition metal phosphates // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2004. – V. 65, № 2-3. – P. 229-233.
64. Prabu M., Selvasekarapandian S., Kulkarni A. R., Karthikeyan S., Hirankumar G., Sanjeeviraja C. Ionic transport properties of LiCoPO_4 cathode material // *Solid State Sci.* – 2011. – V. 13, № 9. – P. 1714-1718.
65. Bhuwaneswari M. S., Dimesso L., Jaegermann W. Preparation of LiCoPO_4 powders and films via sol-gel // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2010. – V. 56, № 3. – P. 320-326.
66. Schneider J. J., Khanderi J., Popp A., Engstler J., Tempel H., Sarapulova A., Bramnik N. N., Mikhailova D., Ehrenberg H., Schmitt L. A., Dimesso L., Foerster C., Jaegermann W. Hybrid architectures from 3D aligned arrays of multiwall carbon nanotubes and nanoparticulate

- LiCoPO₄: synthesis, properties and evaluation of their electrochemical performance as cathode materials in lithium ion batteries // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2011. - № 28. – P. 4349-4359.
67. Dimesso L., Cherkashinin G., Spanheimer C., Jaegermann W. Preparation and characterization of carbon foams-LiCoPO₄ composites // *J. Alloys Compd.* – 2012. – V. 516. – P. 119-125.
68. Dimesso L., Foerster C., Jaegermann W., Khanderi J. P., Tempel H., Popp A., Engstler J., Schneider J. J., Sarapulova A., Mikhailova D., Schmitt L. A., Oswald S., Ehrenberg H. Developments in nanostructured LiMPO₄ (M = Fe, Co, Ni, Mn) composites based on three dimensional carbon architecture // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41, № 15. – P. 5068-5080.
69. Sarapulova A., Mikhailova D., Schmitt L. A., Oswald S., Bramnik N., Ehrenberg H. Disordered carbon nanofibers/LiCoPO₄ composites as cathode materials for lithium ion batteries // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2012. – V. 62, № 1. – P. 98-110.
70. Hu M., Wei J., Xing L., Zhou Z. Effect of lithium difluoro(oxalate)borate (LiDFOB) additive on the performance of high-voltage lithium-ion batteries // *J. Appl. Electrochem.* – 2012. – V. 42, № 5. – P. 291-296.
71. Xing L. Y., Hu M., Tang Q., Wei J. P., Qin X., Zhou Z. Improved cyclic performances of LiCoPO₄/C cathode materials for high-cell-potential lithium-ion batteries with thiophene as an electrolyte additive // *Electrochim. Acta.* – 2012. – V. 59. – P. 172-178.
72. Huang X. A., Ma J. F., Wu P. W., Hu Y. M., Dai J. H., Zhu Z. B., Chen H. Y., Wang H. F. Hydrothermal synthesis of LiCoPO₄ cathode materials for rechargeable lithium ion batteries // *Mater. Lett.* – 2005. – V. 59, № 5. – P. 578-582.
73. Zhao Y., Wang S., Zhao C., Xia D. Synthesis and electrochemical performance of LiCoPO₄ micron-rods by dispersant-aided hydrothermal method for lithium ion batteries // *Rare Metals.* – 2009. – V. 28, № 2. – P. 117-121.
74. Kotobuki M. Hydrothermal synthesis of carbon-coated LiCoPO₄ cathode material from various Co sources // *Int. J. Energy Environ. Eng.* – 2013. – V. 4. – P. 25-31.
75. Zhang H., Ren X., Cui Z. Shape-controlled synthesis of Cu₂O nanocrystals assisted by PVP and application as catalyst for synthesis of carbon nanofibers // *J. Cryst. Growth.* – 2007. – V. 304, № 1. – P. 206-210.
76. Su J., Wei B.-Q., Rong J.-P., Yin W.-Y., Ye Z.-X., Tian X.-Q., Ren L., Cao M.-H., Hu C.-W. A general solution-chemistry route to the synthesis LiMPO₄ (M=Mn, Fe, and Co) nanocrystals with 010 orientation for lithium ion batteries // *J. Solid State Chem.* – 2011. – V. 184, № 11. – P. 2909-2919.
77. Wang F., Yang J., NuLi Y., Wang J. Novel hedgehog-like 5 V LiCoPO₄ positive electrode material for rechargeable lithium battery // *J. Power Sources.* – 2011. – V. 196, № 10. – P. 4806-4810.

78. Quang Duc T., Devaraju M. K., Ganbe Y., Tomai T., Honma I. Controlling the shape of LiCoPO_4 nanocrystals by supercritical fluid process for enhanced energy storage properties // *Scientific Reports*. – 2014. – V. 4.
79. Kosova N., Devyatkina E. On mechanochemical preparation of materials with enhanced characteristics for lithium batteries // *Solid State Ionics*. – 2004. – V. 172, № 1-4. – P. 181-184.
80. Lloris J. M., Vicente C. P., Tirado J. L. Improvement of the electrochemical performance of LiCoPO_4 5V material using a novel synthesis procedure // *Electrochem. Solid State Lett.* – 2002. – V. 5, № 10. – P. A234-A237.
81. Eftekhari A. Surface modification of thin-film based LiCoPO_4 5V cathode with metal oxide // *J. Electrochem. Soc.* – 2004. – V. 151, № 9. – P. A1456-A1460.
82. Nakayama M., Goto S., Uchimoto Y., Wakihara M., Kitajima Y. Changes in electronic structure between cobalt and oxide ions of lithium cobalt phosphate as 4.8V positive electrode material // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16, № 18. – P. 3399-3401.
83. Nakayama M., Goto S., Uchimoto Y., Wakihara M., Kitajima Y., Miyanaga T., Watanabe I. X-ray absorption spectroscopic study on the electronic structure of $\text{Li}_{1-x}\text{CoPO}_4$ electrodes as 4.8 V positive electrodes for rechargeable lithium ion batteries // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109, № 22. – P. 11197-11203.
84. Bramnik N. N., Bramnik K. G., Buhrmester T., Baetz C., Ehrenberg H., Fuess H. Electrochemical and structural study of LiCoPO_4 -based electrodes // *J. Solid State Electrochem.* – 2004. – V. 8, № 8. – P. 558-564.
85. Okada S., Sawa S., Uebou Y., Egashira M., Yamaki J., Tabuchi M., Kobayashi H., Fukumi K., Kageyama H. Charge-discharge mechanism of LiCoPO_4 cathode for rechargeable lithium batteries // *Electrochem.* – 2003. – V. 71, № 12. – P. 1136-1138.
86. Bramnik N. N., Nikolowski K., Trots D. M., Ehrenberg H. Thermal stability of LiCoPO_4 cathodes // *Electrochem. Solid State Lett.* – 2008. – V. 11, № 6. – P. A89-A93.
87. Aurbach D., Markovsky B., Salitra G., Markevich E., Talyosoff Y., Koltypin M., Nazar L., Ellis B., Kovacheva D. Review on electrode-electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries // *J. Power Sources*. – 2007. – V. 165, № 2. – P. 491-499.
88. Sharabi R., Markevich E., Borgel V., Salitra G., Aurbach D., Semrau G., Schmidt M. A., Schall N., Stinner C. Significantly improved cycling performance of LiCoPO_4 cathodes // *Electrochem. Commun.* – 2011. – V. 13, № 8. – P. 800-802.
89. Sharabi R., Markevich E., Borgel V., Salitra G., Gershinsky G., Aurbach D., Semrau G., Schmidt M. A., Schall N., Stinner C. Raman study of structural stability of LiCoPO_4 cathodes in LiPF_6 containing electrolytes // *J. Power Sources*. – 2012. – V. 203. – P. 109-114.

90. Markevich E., Sharabi R., Gottlieb H., Borgel V., Fridman K., Salitra G., Aurbach D., Semrau G., Schmidt M. A., Schall N., Bruenig C. Reasons for capacity fading of LiCoPO₄ cathodes in LiPF₆ containing electrolyte solutions // *Electrochem. Commun.* – 2012. – V. 15, № 1. – P. 22-25.
91. Markevich E., Sharabi R., Haik O., Borgel V., Salitra G., Aurbach D., Semrau G., Schmidt M. A., Schall N., Stinner C. Raman spectroscopy of carbon-coated LiCoPO₄ and LiFePO₄ olivines // *J. Power Sources.* – 2011. – V. 196, № 15. – P. 6433-6439.
92. Wolfenstine J., Read J., Allen J. L. Effect of carbon on the electronic conductivity and discharge capacity LiCoPO₄ // *J. Power Sources.* – 2007. – V. 163, № 2. – P. 1070-1073.
93. Doan T. N. L., Taniguchi I. Preparation of LiCoPO₄/C nanocomposite cathode of lithium batteries with high rate performance // *J. Power Sources.* – 2011. – V. 196, № 13. – P. 5679-5684.
94. Lin Z.-P., Zhao Y.-J., Zhao Y.-M. Li-site and metal-site ion doping in phosphate-olivine LiCoPO₄ by first-principles calculation // *Chin. Phys. Lett.* – 2009. – V. 26, № 3.
95. Wolfenstine J. Electrical conductivity of doped LiCoPO₄ // *J. Power Sources.* – 2006. – V. 158, № 2. – P. 1431-1435.
96. Dimesso L., Spanheimer C., Jaegermann W. Influence of isovalent ions (Ca and Mg) on the properties of LiCo_{0.9}M_{0.1}PO₄ powders // *J. Power Sources.* – 2013. – V. 243. – P. 668-675.
97. Rajalakshmi A., Nithya V. D., Karthikeyan K., Sanjeeviraja C., Lee Y. S., Selvan R. K. Physicochemical properties of V⁵⁺ doped LiCoPO₄ as cathode materials for Li-ion batteries // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2013. – V. 65, № 3. – P. 399-410.
98. Wu L., Shi S., Zhang X., Liu J., Chen D., Ding H., Zhong S. Novel synthesis of LiCoPO₄-Li₃V₂(PO₄)₃ composite cathode material for Li-ion batteries // *Mater. Lett.* – 2015. – T. 152. – C. 228-231.
99. Основы структурного анализа химических соединений. / Порай-Кошиц М. А.: М.: Высш. школа, 1989.
100. Приборы и методы рентгеновской и электронной дифракции : учеб. пособие. / Чижов П. С., Левин Э. Е., Митяев А. С., Тимофеев А. А. – Москва: Изд-во МФТИ, 2011. – 151 с.
101. Toby B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS // *J. Appl. Crystallogr.* – 2001. – V. 34. – P. 210-213.
102. Frontera C., Rodriguez-Carvajal J. FULLPROF as a new tool for flipping ratio analysis // *Physica B: Condens. Matter.* – 2003. – V. 335, № 1-4. – P. 219-222.
103. Balagurov A. M., Bobrikov I. A., Samoylova N. Y., Drozhzhin O. A., Antipov E. V. Neutron scattering for analysis of processes in lithium-ion batteries // *Russ. Chem. Rev.* – 2014. – V. 83, № 12. – P. 1120-1134.

104. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. / Иванов А. Н., Расторгуев Л. Н., Скаков Ю. А., Уманский Я. С. – Москва: Металлургия, 1982. – 632 с.
105. Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии. / Колесов Б. А. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2009. – 189 с.
106. Kosova N. V., Devyatkina E. T. Lithium iron phosphate. Synthesis using mechanical activation // *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya*. – 2012. – V. 20, № 1. – P. 85-93.
107. Tucker M. C., Doeff M. M., Richardson T. J., Finones R., Cairns E. J., Reimer J. A. Hyperfine fields at the Li site in LiFePO₄-type olivine materials for lithium rechargeable batteries: a ⁷Li MAS NMR and SQUID study // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124, № 15. – P. 3832-3833.
108. Wilcke S. L., Lee Y. J., Cairns E. J., Reimer J. A. Covalency measurements via NMR in lithium metal phosphates // *Appl. Magn. Reson.* – 2007. – V. 32, № 4. – P. 547-563.
109. Strobridge F. C., Clement R. J., Leskes M., Middlemiss D. S., Borkiewicz O. J., Wiaderek K. M., Chapman K. W., Chupas P. J., Grey C. P. Identifying the Structure of the Intermediate, Li_{2/3}CoPO₄, Formed during Electrochemical Cycling of LiCoPO₄ // *Chem. Mater.* – 2014. – V. 26, № 21. – P. 6193-6205.
110. Nyten A., Thomas J. O. A neutron powder diffraction study of LiCo_xFe_{1-x}PO₄ for x=0, 0.25, 0.40, 0.60 and 0.75 // *Solid State Ionics.* – 2006. – V. 177, № 15-16. – P. 1327-1330.
111. Muraliganth T., Manthiram A. Understanding the shifts in the redox potentials of olivine LiM_{1-y}M_yPO₄ (M = Fe, Mn, Co, and Mg) solid solution cathodes // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114, № 36. – P. 15530-15540.
112. Wang D. Y., Wang Z. X., Huang X. J., Chen L. Q. Continuous solid solutions LiFe_{1-x}Co_xPO₄ and its electrochemical performance // *J. Power Sources.* – 2005. – V. 146, № 1-2. – P. 580-583.
113. Burba C. A., Frech R. Local structure in the Li-ion battery cathode material Li_x(Mn_yFe_{1-y})PO₄ for 0<x≤1 and y=0.0, 0.5 and 1.0 // *J. Power Sources.* – 2007. – V. 172, № 2. – P. 870-876.
114. Kosova N. V., Devyatkina E. T., Slobodyuk A. B., Petrov S. A. Submicron LiFe_{1-y}Mn_yPO₄ solid solutions prepared by mechanochemically assisted carbothermal reduction: the structure and properties // *Electrochim. Acta.* – 2012. – V. 59. – P. 404-411.
115. Kosova N. V., Devyatkina E. T., Ancharov A. I., Markov A. V., Karnaushenko D. D., Makukha V. K. Structural studies of nanosized LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄ under cycling by in situ synchrotron diffraction // *Solid State Ionics.* – 2012. – V. 225. – P. 564-569.
116. Yamada A., Kudo Y., Liu K. Y. Reaction mechanism of the olivine-type Li_x(Mn_{0.6}Fe_{0.4})PO₄ (0≤x≤1) // *J. Electrochem. Soc.* – 2001. – V. 148, № 7. – P. A747-A754.
117. Osnis A., Kosa M., Aurbach D., Major D. T. Systematic first-principles investigation of mixed transition metal olivine phosphates LiM_{1-y}M'_yPO₄ (M/M' = Mn, Fe, and Co) as cathode materials // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – V. 117, № 35. – P. 17919-17926.

118. Weppner W., Huggins R. A. Determination of the kinetic parameters of mixed-conducting electrodes and application to the system Li_3Sb // *J. Electrochem. Soc.* – 1977. – V. 124, № 10. – P. 1569-1578.
119. Omenya F., Chernova N. A., Upreti S., Zavalij P. Y., Nam K. W., Yang X. Q., Whittingham M. S. Can vanadium be substituted into LiFePO_4 ? // *Chem. Mater.* – 2011. – V. 23, № 21. – P. 4733-4740.
120. Xiang J. Y., Tu J. P., Zhang L., Wang X. L., Zhou Y., Qiao Y. Q., Lu Y. Improved electrochemical performances of $9\text{LiFePO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite prepared by a simple solid-state method // *J. Power Sources.* – 2010. – V. 195, № 24. – P. 8331-8335.
121. Zaghbi K., Mauger A., Gendron F., Massot M., Julien C. M. Insertion properties of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ electrode materials for Li-ion batteries // *Ionics.* – 2008. – V. 14, № 5. – P. 371-376.
122. Nohair M., Aymes D., Perriat P., Gillot B. Infrared spectra-structure correlation study of vanadium-iron spinels and of their oxidation-products // *Vib. Spectro.* – 1995. – V. 9, № 2. – P. 181-190.
123. Salah A. A., Jozwiak P., Garbarczyk J., Benkhouja K., Zaghbi K., Gendron F., Julien C. M. Local structure and redox energies of lithium phosphates with olivine- and Nasicon-like structures // *J. Power Sources.* – 2005. – V. 140, № 2. – P. 370-375.
124. Kera Y. Infrared study of alkali trivanadates and hexavanadates as formed from their melts // *J. Solid State Chem.* – 1984. – V. 51, № 2. – P. 205-211.
125. Harrison K. L., Bridges C. A., Paranthaman M. P., Segre C. U., Katsoudas J., Maroni V. A., Idrobo J. C., Goodenough J. B., Manthiram A. Temperature dependence of aliovalent-vanadium doping in LiFePO_4 cathodes // *Chem. Mater.* – 2013. – V. 25, № 5. – P. 768-781.
126. Ma J., Li B., Du H., Xu C., Kang F. The effect of vanadium on physicochemical and electrochemical performances of LiFePO_4 cathode for lithium battery // *J. Electrochem. Soc.* – 2011. – V. 158, № 1. – P. A26-A32.
127. Zhang L.-L., Liang G., Ignatov A., Croft M. C., Xiong X.-Q., Hung I. M., Huang Y.-H., Hu X.-L., Zhang W.-X., Peng Y.-L. Effect of vanadium incorporation on electrochemical performance of LiFePO_4 for lithium-ion batteries // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – VT. 115, № 27. – P. 13520-13527.
128. Chiang C.-Y., Su H.-C., Wu P.-J., Liu H.-J., Hu C.-W., Sharma N., Peterson V. K., Hsieh H.-W., Lin Y.-F., Chou W.-C., Lee C.-H., Lee J.-F., Shew B.-Y. Vanadium substitution of LiFePO_4 cathode materials to enhance the capacity of LiFePO_4 -based lithium-ion batteries // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116, № 46. – P. 24424-24429.

129. Silversmit G., Depla D., Poelman H., Marin G. B., De Gryse R. Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V^{5+} to V^{0+}) // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. – 2004. – V. 135, № 2-3. – P. 167-175.
130. Chen J. G., Kim C. M., Fruhberger B., Devries B. D., Touvelle M. S. A NEXAFS determination of the oxidation-state of vanadium carbide on V(110): observation of charge-transfer from vanadium to carbon // Surf. Sci. – 1994. – V. 321, № 1-2. – P. 145-155.
131. Kuo H. T., Bagkar N. C., Liu R. S., Shen C. H., Shy D. S., Xing X. K., Lee J. F., Chen J. M. Structural transformation of $LiVOPO_4$ to $Li_3V_2(PO_4)_3$ with enhanced capacity // J. Phys. Chem. B. – 2008. – V. 112, № 36. – P. 11250-11257.
132. Huang H., Yin S. C., Kerr T., Taylor N., Nazar L. F. Nanostructured composites: A high capacity, fast rate $Li_3V_2(PO_4)_3$ /carbon cathode for rechargeable lithium batteries // Adv. Mater. – 2002. – V. 14, № 21. – P. 1525.
133. Kosova N. V., Podgornova O. A., Devyatkina E. T., Podugolnikov V. R., Petrov S. A. Effect of Fe^{2+} substitution on the structure and electrochemistry of $LiCoPO_4$ prepared by mechanochemically assisted carbothermal reduction // J. Mater. Chem. A. – 2014. – V. 2, № 48. – P. 20697-20705.
134. О.А. Подгорнова, Н.В. Косова. Структура и электрохимические свойства твердых растворов $LiCo_{1-y}Fe_yPO_4$ – высоковольтных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов // Химия в интересах устойчивого развития – 2014. – Т. 22. – С. 55-61.
135. 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.
136. Li B., Xing L., Xu M., Lin H., Li W. New solution to instability of spinel $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ as cathode for lithium ion battery at elevated temperature // Electrochem. Commun. – 2013. – V. 34. – P. 48-51.