

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ



На правах рукописи

Суманов Василий Дмитриевич

**Синтез, электрохимические свойства и фазовые
превращения катодных материалов Li(Fe,Mn)PO_4**

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Специальности: 02.00.01 – неорганическая химия
02.00.21 – химия твердого тела

Научные руководители:
член-корр. РАН, д.х.н. Антипов Е.В.
к.х.н. Дрожжин О.А.

Москва – 2020

Оглавление

<i>Введение</i>	3
<i>Глава 1. Обзор литературы</i>	7
1.1. Химические источники тока. Аккумуляторы.....	7
1.2. Типы аккумуляторов.....	8
1.3. Устройство литий-ионного аккумулятора.....	10
1.4. Функциональные материалы ЛИА.....	11
1.4.1. Анодные материалы.....	12
1.4.2. Электролиты.....	15
1.5. Катодные материалы.....	19
1.5.1. Материалы со слоистой структурой.....	20
1.5.2. Материалы со структурой шпинели на основе LiMn_2O_4	22
1.5.3. Материалы со структурой трифилина LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$).....	24
1.6. Механизмы (де)интеркаляции лития.....	34
1.7. Заключение.....	43
2. <i>Экспериментальная часть</i>	44
Реактивы и оборудование.....	44
2.1. Синтез образцов.....	45
2.2. Методы исследования полученных веществ.....	47
3. <i>Результаты и обсуждение</i>	53
3.1. Синтез LiFePO_4 и исследование процессов фазообразования в процессе гидротермальной обработки с помощью калориметрии Кальве.....	53
3.2. Исследование природы дефектов в LiFePO_4 , полученном гидротермальным методом синтеза.....	61
3.3. Синтез LiFePO_4 комбинированным гидро-сольвотермальным методом.....	75
3.4. Исследование фазовых превращений в процессе (де)интеркаляции лития в LiFePO_4	78
3.5. Влияние замещения Fe на Mn на структуру и электрохимические свойства LiFePO_4	86
<i>Выводы</i>	106
<i>Приложение</i>	107
<i>Список литературы</i>	109

Введение

Актуальность темы исследования

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются одними из наиболее широко используемых источников питания в военных, медицинских, бытовых и промышленных электронных устройствах. Это связано с рядом преимуществ, которыми обладают ЛИА, а именно, высокой энергоемкостью, устойчивостью к многократному циклированию (более 1000 циклов при потере емкости менее 20%), быстрым процессом заряда и отсутствием «эффекта памяти».

Феррофосфат лития LiFePO_4 со структурой трифилина является одним из наиболее исследуемых катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), благодаря высокой удельной емкости и стабильного структурного каркаса во всем интервале циклирования в сочетании с экологической безопасностью и низкой себестоимостью. Однако, низкие значения рабочего потенциала, электронной проводимости и коэффициента диффузии ионов лития в структуре LiFePO_4 ограничивают возможности применения материала в качестве источника питания современных высокомоощных и энергоемких устройств (электромобили, беспилотные летательные аппараты, робототехника). Другие материалы данной группы, обладающие более высоким рабочим потенциалом – LiCoPO_4 , LiMnPO_4 , LiNiPO_4 , – в данный момент не используются на практике в связи с низкими значениями практически достигаемой удельной емкости и значительной деградацией при длительном циклировании.

Твердые растворы на основе LiFePO_4 , получаемые изоморфным замещением части ионов железа ионами других переходных металлов, например Mn , являются перспективными объектами исследования в связи с возможностью совмещения увеличенного рабочего потенциала (а, следовательно, и энергоемкости) и стабильности структуры при циклировании. Для достижения высоких емкостей при больших плотностях тока (т.е. высокой доли извлекаемого лития за короткий промежуток времени) необходимо максимальное уменьшение диффузионного пути, что может быть эффективно решено уменьшением размера частиц в направлении диффузии. Таким образом, для демонстрации привлекательных электрохимических характеристик, материал должен быть представлен в виде частиц определённого размера и морфологии, что может быть достигнуто с помощью применения гидротермального метода синтеза. Кроме того, важную роль играет механизм извлечения и внедрения лития в структуру катодного материала. Вследствие этого, необходимо детальное изучение закономерностей в ряду «условия синтеза-

микроструктура-свойства” для комплексного решения проблемы получения высокоомощного катодного материала.

Предполагается, что твердые растворы с общей формулой Li(Fe,Mn)PO_4 могут рассматриваться как перспективные катодные материалы с улучшенными мощностными и энергетическими характеристиками для ЛИА. При этом следует отметить, что исследование механизмов (де)интеркаляции лития в твердых растворах этих соединений ранее были произведены только для узкого ряда составов ограниченным набором методов. Таким образом, комплексное исследование, включающее разработку методов синтеза и выяснение механизмов (де)интеркаляции в твердых растворах соединений с общей формулой Li(Fe,Mn)PO_4 позволит сделать вывод о перспективности применения конкретных составов и синтетических методик для их практического применения с целью создания высокоомощных ЛИА, что обуславливает **актуальность данной работы**.

Основной **целью** настоящей работы являлась разработка методик гидротермального синтеза и исследование механизмов (де)интеркаляции лития в катодных материалах с общей формулой Li(Fe,Mn)PO_4 .

Для достижения цели решались следующие **задачи**:

1. Синтез однофазных образцов твердых растворов следующих составов: $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$, ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.1$) гидротермальным методом;
2. Установление фазовых превращений в ходе гидротермального синтеза и установление связи параметров синтеза с микроструктурой образцов и демонстрируемыми электрохимическими свойствами;
3. Изготовление электрохимических ячеек, определение электрохимических характеристик полученных катодных материалов;
4. Выяснение механизма (де)интеркаляции лития в исследуемых соединениях набором in-situ и operando физико-химических методов, определение влияния состава твердого раствора на механизм извлечения и внедрения лития;
5. Демонстрация возможности использования наиболее перспективных составов в качестве катодных материалов ЛИА.

Научная новизна работы формулируется в виде следующих положений, которые выносятся на защиту:

1. Впервые проведено комплексное изучение влияния условий гидротермального синтеза катодных материалов на основе трифилина на возможность образования дефектов в кристаллической структуре, а также их взаимосвязи с электрохимическими свойствами соединений. Впервые показано, что в зависимости от природы используемого в синтезе интермедиата и условий синтеза конечный продукт может содержать дефекты как в

катионной, так и в анионной подрешетке, причем наиболее благоприятным для практического использования является образование Li_{Fe} дефектов.

2. Механизм (де)интеркаляции Li^+ в структуру катодных материалов на основе структуры трифилина установлен комбинацией электрохимических методов, *operando* синхротронной рентгеновской порошковой дифракцией и мессбауэровской спектроскопией. Показано, что протяженность двухфазных областей и областей твердых растворов по литию для литированных, делитированных и промежуточных фаз зависит от катионного состава и степени дефектности материала.

Практическая значимость работы

На основании анализа механизмов (де)интеркаляции лития в твердых растворах оливинов определен наиболее перспективный состав, разработана и апробирована эффективная методика синтеза материала, свойства которого удовлетворяют требованиям высокоомощного и высокоэнергоемкого катода ЛИА.

По результатам работы зарегистрирован патент на изобретение РФ 2684895: «Способ получения высокоомощного катодного материала на основе твердого раствора $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{PO}_4$ со структурой оливина для литий-ионных аккумуляторов».

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты: No. 14-29-04064 and 14-03-31473) и программы развития Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова.

Достоверность результатов работы обеспечивается использованием современных средств и методик проведения исследований, а также воспроизводимостью данных, полученных в работе при изучении физико-химических свойств объектов исследования – синтезированных однофазных образцов твердых растворов сложных фосфатов.

Публикации и апробация работы

По материалам диссертационной работы опубликована 24 работы, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах, 1 патент и 19 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях: 10-ая Международная Конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Черноголовка, 2014); XII и XIII Конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии (Звенигород, 2014, 2015); Международный молодежный форум «Ломоносов – 2015» (Москва, 2015); V конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2015); 3-я Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2015); VII научная конференция молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы»

(Москва, 2016); III Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики» (Черноголовка, 2016); 13-е Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2016);

Личный вклад автора

В основу диссертационной работы положены результаты научных исследований, полученные непосредственно автором или при его участии в период 2014-2018 гг в лаборатории неорганической кристаллохимии кафедры неорганической химии и в лаборатории материалов для электрохимических процессов кафедры электрохимии химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач, планировании экспериментальной работы, подборе и анализе литературных данных по теме работы. Им осуществлен синтез и изучение физико-химических свойств полученных соединений, обработка и интерпретация полученных научных результатов. Автор участвовал в подготовке данных и написании публикаций для международных рецензируемых научных журналов, представлении устных и стендовых докладов на научных конференциях.

Ряд инструментальных исследований выполнен при участии сотрудников Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Данные просвечивающей электронной микроскопии получены на оборудовании лаборатории электронной микроскопии ЕМАТ Университета г. Антверпен (Бельгия) и Сколковского Института Науки и Технологий А.М.Абакумовым. Эксперименты с использованием синхротронного рентгеновского излучения были проведены в г. Гренобль, (Франция) О.А.Дрожжиным. Исследование синтетических процессов методом калориметрии Кальве были проведены в Горном Университете г. Санкт-Петербург Шариковым Ф.Ю.

Анализ и обсуждение полученных результатов выполнены при непосредственном участии автора диссертационной работы.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 125 страницах машинописного текста, иллюстрирована 60 рисунками, 12 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 189 наименований. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, приложения и списка цитируемой литературы.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Химические источники тока. Аккумуляторы

Химический источник тока – устройство, которое служит для преобразования энергии химической реакции в электрическую[1].

Вторичный химический источник тока (или аккумулятор) – устройство, в котором энергия химической реакции обратимо преобразуется в электрическую энергию с возможностью многократного повторения данного процесса[2]. Основными функциональными элементами единичной электрохимической ячейки являются катод и анод, которые разделяет электролит, обеспечивающий транспорт ионов. В процессе заряда происходит движение ионов от катода к аноду, во время разряда ионы движутся в обратном направлении. Аккумуляторы нашли свое применение в самых разнообразных сферах жизни: начиная от портативных карманных устройств, транспортных средств и заканчивая военной и аэрокосмической отраслями [3; 4].

Основные характеристики

Целевые характеристики аккумулятора очень сильно зависят от его назначения и области применения. Основные параметры, по которым, как правило, производится сравнение аккумуляторных батарей, представлены ниже [5; 6].

- Электродвижущая сила (ЭДС) аккумуляторной ячейки – рабочее напряжение ячейки (единица измерения – В), определяется как разница электродных потенциалов материалов анода и катода;
- Удельная емкость – количество заряда, запасаемого в аккумуляторе в единице веса ($A \cdot ч \cdot кг^{-1}$) или объема ($A \cdot ч \cdot л^{-1}$);
- Удельная энергоемкость – величина, отражающая количество запасенной энергии, рассчитываемая как произведение удельной емкости на рабочее напряжение – ($Вт \cdot ч \cdot кг^{-1}$);
- ток заряда и разряда обозначается в единицах С, где 1С - величина силы тока, при которой процесс заряда или разряда аккумулятора проводится за 1 час (обозначается 1С);
- Число рабочих циклов – количество циклов заряда-разряда, при которых сохраняется не менее 80% емкости;
- Саморазряд – потеря полезной удельной емкости аккумулятора, обусловленная протеканием побочных электрохимических процессов в системе;

- Интервал рабочих температур – температурная область, в которой аккумулятор сохраняет работоспособность (сохраняются установленные значения емкости и число рабочих циклов);
- Стоимость – определяет экономическую целесообразность производства и использования аккумуляторной батареи, включает в себя стоимость компонентов, производства и сборки аккумуляторной батареи. В значимой степени определяет конкурентоспособность конечного продукта на рынке.

Теоретическая емкость электродного материала (C) может быть рассчитана по следующей формуле:

$$C = \frac{nF}{M},$$

где n – число электронов или ионов, участвующих в токообразующей реакции, F – постоянная Фарадея ($96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1} = 26.801 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$), M – молярная масса, г/моль. На практике удельная емкость аккумулятора оказывается ниже по ряду причин. Во-первых, это связано с тем, что неактивные компоненты (корпус, мембраны, электролит) увеличивают вес и объем аккумулятора. Во-вторых, стоит учитывать, что при разряде теоретическая емкость катода практически недостижима.

Кроме электрохимических и экономических характеристик существенными критериями являются безопасность эксплуатации, экологичность и нетоксичность компонентов аккумулятора.

1.2. Типы аккумуляторов

В настоящее время широко распространены и коммерчески доступны никель-металлогидридные (Ni-MH), никель-кадмиевые (Ni-Cd), свинцово-кислотные (Pb-PbO₂) и литий-ионные аккумуляторы. Также известен ряд других электрохимических систем, на базе которых успешно созданы и используются вторичные источники тока, например Ni-H₂, Ag-Zn, Ag-Cd и Mn-Zn. В основном они нашли практическое применение для решения задач военной и аэрокосмической промышленности. Сравнение характеристик аккумуляторов, которые практически применяются в настоящий момент, приведено в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики аккумуляторов.

Электрохимическая система	Практически достигнутая энергоемкость, Вт*ч/кг	Напряжение единичной ячейки, В
Pb/PbO ₂	30-60	2.1
Ni-MH	60-70	1.25
Ni-Cd	50-70	1.2
Ni-H ₂	60-75	1.55
Li-Ion	90-250	~3-3.7

Среди применяемых на практике различных типов вторичных источников литий-ионные аккумуляторы могут быть охарактеризованы наибольшей удельной энергоемкостью и значительным ресурсом.

Достижению высокой энергоемкости ЛИА благоприятствуют сразу несколько факторов. В первую очередь, это широкое окно рабочих потенциалов неводных электролитов на основе органических растворителей. Это позволяет работать с токообразующими реакциями, протекающих на значительно более высоких потенциалах по сравнению с электрохимическими системами, в которых вода используется как компонент растворителя. Кроме того, вследствие наименьшей молярной массы лития среди всех однозарядных катионов ($6.94 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$) и наибольшего (по модулю) стандартного электродного потенциала ($E(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.04\text{В}$ относительно H^+/H_2) удается достичь более высокой удельной плотности запасаемой энергии, чем в случае использования аналогичных соединений с другими однозарядными катионами.

К другим существенным преимуществам ЛИА относятся малое время заряда и длительный срок службы. Эти преимущества связаны с кристаллохимическими особенностями материалов, используемых в качестве катода и анода, а также с малым радиусом иона Li^+ . Электродные материалы подбираются таким образом, чтобы обратимая интеркаляция ионов Li^+ в их структуру не вызывала значительных объемных изменений и, как следствие, деградацию компонентов электродов. Возможность быстрого заряда ЛИА также связана со свойствами электродных материалов, позволяющими проводить быстро и обратимо процесс (де)интеркаляции иона Li^+ .

В качестве основного недостатка ЛИА можно привести их высокую стоимость, которая связана в первую очередь с высокой ценой используемых литийсодержащих солей. Другой проблемой является неэкологичность, так как базовым компонентом является ядовитый и легковоспламеняющийся электролит на основе органических растворителей.

Также стоит отметить, что контроль заряда ЛИА осуществляется при использовании достаточно сложной системы [7].

Современная промышленность проявляет огромный интерес к разработке и внедрению новых ЛИА. Это связано с необходимостью высокоемких, мощных и надежных источников тока для электротранспорта, робототехники, беспилотных летательных аппаратов и других инновационных устройств.

1.3. Устройство литий-ионного аккумулятора

Конструкция литий-ионного аккумулятора состоит из двух электродов, катода и анода, разделенных межэлектронным пространством, в котором находится электролит. На рисунке 1 представлена принципиальная схема ЛИА с катодом на основе слоистого оксида кобальта LiCoO_2 и графитовым анодом:

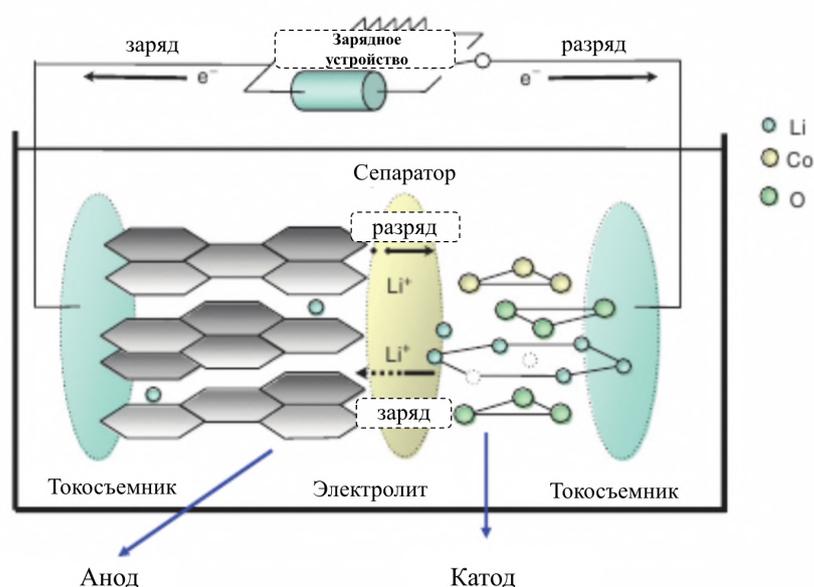
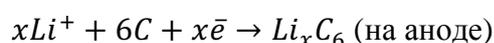
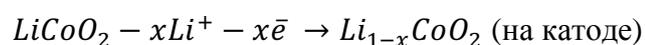


Рис. 1. Схема устройства литий-ионного аккумулятора[8].

При заряде, приложенная извне разность потенциалов вызывает движение электронов во внешней цепи с одновременным извлечением иона лития из материала катода. Неводный электролит обеспечивает возможность миграции Li^+ к аноду за счет диффузии, после чего происходит интеркаляция в анод с его восстановлением. Компенсация заряда на положительном электроде производится за счет окисления входящего в его состав переходного металла. Указанные процессы можно представить следующим образом:



При разряде аккумулятора протекает обратный процесс.

1.4. Функциональные материалы ЛИА

Современные тенденции развития ЛИА в первую очередь обусловлены экономическими факторами, а именно направленностью на удовлетворение потребительского спроса на батареи с более высокой мощностью и энергоемкостью.

На рисунке 2 представлены сравнительные характеристики наиболее распространенных в данный момент катодных и анодных материалов, являющихся компонентами промышленно производимых ЛИА или объектами научных исследований.

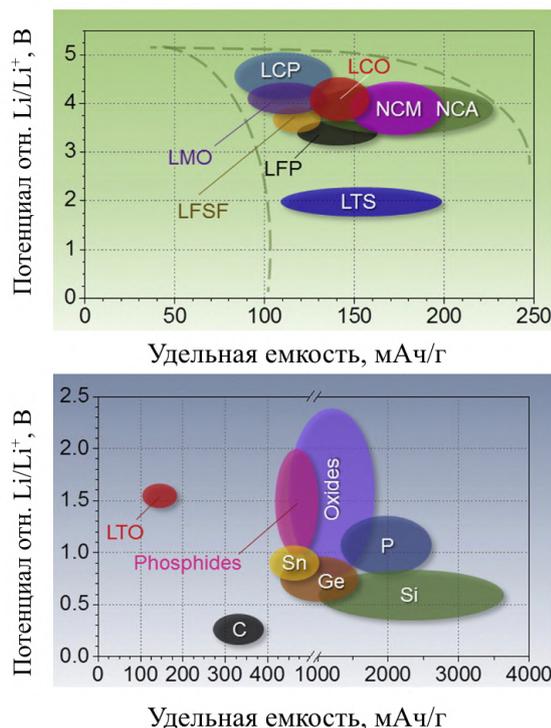


Рисунок 2. Емкость и электрохимические потенциалы наиболее распространенных анодных и катодных материалов относительно металлического Li[9]. На рисунке обозначены: LCP – LiCoPO_4 , LCO – LiCoO_2 , NCM – $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, NCA – $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_x\text{O}_2$, LMO – LiMn_2O_4 , LFP – LiFePO_4 , LFSF - LiFeSO_4F , LTS – LiTiS_2 , LTO - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Теоретические значения удельной емкости анодных материалов в значительной степени превосходят аналогичные величины для катодов. Это означает, что энергоемкость ЛИА лимитируется в первую очередь характеристиками катодного материала. В связи с этим, основной вектор научных исследований в области создания аккумуляторов с увеличенными энергетическими и мощностными характеристиками направлен на улучшение существующих и создание новых катодных материалов.

Далее будут рассмотрены основные функциональные материалы, используемые в ЛИА.

1.4.1. Анодные материалы

Научно-технологическая задача разработки анодного материала появилась вместе с созданием первых батарей на основе интеркаляционных катодов, дисульфида титана и молибдена[2]. Несмотря на то, что теоретическая электрохимическая емкость анода на основе металлического лития составляет $3860 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$, что является низкой молярной массы ($6.94 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$), его массовое использование оказалось невозможным из-за проблемы дендритообразования[10], которая обнаружилась еще в 70-х[11].

Одним из наиболее успешных материалов, позволивших создать надежный и безопасный литий-ионный аккумулятор, стал графит. Электрохимическая активность графита связана с интеркаляцией лития между слоями с образованием соединения LiC_6 (рисунок 3), то есть 1 ион Li^+ соответствует 6 атомам углерода, что эквивалентно теоретической емкости в 372 мАч/г .

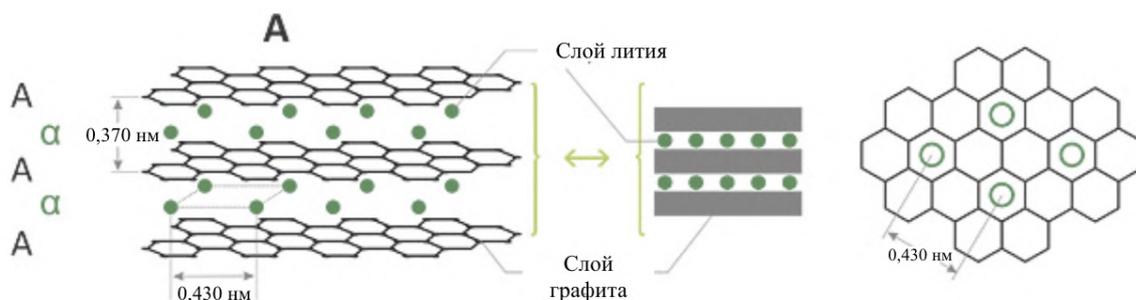


Рисунок 3. Структура графита, между слоями которого внедряются ионы лития[12].

Популярность графита в качестве массового используемого анода для промышленного выпуска ЛИА связана с его физико-химическими свойствами (высокая электропроводность, энергоемкость и коэффициент диффузии лития, а также низкий потенциал), безопасностью при использовании, доступностью и низкой стоимостью. Несмотря на указанные достоинства, графит непригоден для создания высокомоощных ячеек, предназначенных для быстрого заряда и разряда; одной из причин является дендритообразование Li на аноде вследствие высокого перенапряжения[13]. Кроме того, стабильность работы графита связана с SEI – пленкой, образующейся на поверхности и защищающий электролит от взаимодействия с литированным графитом [14]. Разрушение SEI может привести к реакции электролита с литированным графитом[15]. В связи указанными проблемами ведется активная разработка других анодных материалов.

Базовые требования, предъявляемые к анодным материалам представлены ниже[5]:

- Высокий коэффициент диффузии ионов лития
- Высокая электронная проводимость

- Высокое соотношение площадь поверхности - объем
- малые изменения объема в процессе интеркаляции/деинтеркаляции лития.
- низкая стоимость.

Одним из анодных материалов нового типа, удовлетворяющих поставленным требованиям стала титановая шпинель $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с пространственной группой $Fd\bar{3}m$. Данная структура способна интеркалировать до 3 ионов лития на формульную единицу с образованием $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ со структурой NaCl с малым изменением объема - 0.2% [16]. Структура материала и схема внедрения лития приведена на рисунке 4, а:

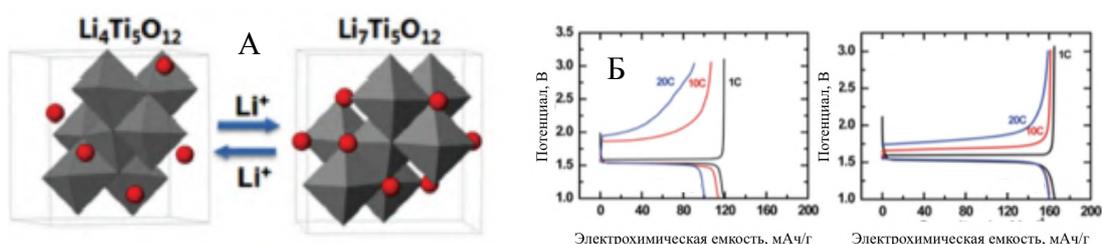


Рисунок 4. а) Структуры $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ б) Кривые гальваностатического циклирования для титановой шпинели морфологически представленной (1) микрометровыми частицами (2) смесью частиц микрометрового и наноразмеров [16].

Теоретическая емкость титановой шпинели составляет 175 мАч/г, рабочий потенциал относительно Li/Li^+ равен 1.55В. С одной стороны такой рабочий потенциал исключает восстановление электролита, с другой – снижает общую энергоемкость ячейки. Для достижения электрохимических характеристик, близких к теоретическим необходимо получать материал заданной морфологии (см. рисунок 4, Б) в связи с низким коэффициентом диффузии при комнатной температуре $\sim 10^{-12} \text{см}^2/\text{с}$ [17], а также наносить проводящее покрытие (электронная проводимость $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – $10^{-13} \text{См}/\text{см}$).

Малое изменение объема при циклировании является одной из причин механической стойкости структуры материала и электрода при высоких токовых нагрузках. Стабильность работы и высокий уровень безопасности делает титановую шпинель привлекательной для создания батарей, предназначенных для работы в высокомоощных режимах, несмотря на низкую плотность запасаемой энергии [18]. Кроме $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в качестве оксидного анодного материала предложен TiO_2 , обладающий высокой теоретической емкостью – 330 мАч/г, но высоким (1.8-1.9В) потенциалом, значительно снижающим энергоемкость ячейки [19].

Активно изучается также и принципиально отличающийся от интеркаляционных материалов класс так называемых конверсионных анодных материалов. Его наиболее

известными представителями являются Si, Al, Sb, Ge. Взаимодействие с ионами Li⁺ приводит к образованию интерметаллида, с отличной от исходного соединения кристаллической или аморфной структурой. Несмотря на очень высокую теоретическую удельную емкость и безопасность, значительное изменение объема при циклировании приводит к таким проблемам как растрескивание частиц и потеря электрического контакта[20], разрушение SEI и взаимодействие с электролитом[21], механической деградации электрода и ряду других. Следствием являются невысокие электрохимические характеристики анода и плохая циклируемость. Еще одним направлением разработки анодов является изучение оксидов переходных металлов (Ni, Cu, Fe), взаимодействие Li⁺ с которыми также построено на процессе конверсии[22]. Характеристики современных анодных материалов для ЛИА приведены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики, преимущества и недостатки современных анодных материалов

Преимущества	Недостатки
Материалы на основе углерода	
1. Графит, углеродные нанотрубки, другие углеродные материалы; емкость 200-360 мАч/г[23]	
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Низкий (0.1-0.5) рабочий потенциал ➤ Низкая стоимость ➤ Высокий уровень безопасности 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Низкая кулоновская эффективность первого цикла
Оксиды титана	
1. Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ ; теоретическая электрохимическая емкость 175 мАч/г[16] 2. TiO ₂ ; теоретическая электрохимическая емкость 330 мАч/г[19]	
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Максимальный уровень безопасности ➤ Превосходная циклируемость ➤ Возможность использования в высокомоощных ЛИА 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Низкая энергоемкость аккумулятора, вследствие высокого рабочего потенциала
Индивидуальные вещества	
1. Si; теоретическая электрохимическая емкость 4212 мАч/г[24] 2. Ge; теоретическая электрохимическая емкость 1624 мАч/г[25] 3. Sn; теоретическая электрохимическая емкость 993 мАч/г[26]	

4. Sb; теоретическая электрохимическая емкость 660мАч/г[27]	
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Высокая емкость ➤ Высокая плотность запасаемой энергии ➤ Хороший уровень безопасности 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Плохая циклируемость ➤ Быстрое падение емкости при работе вследствие высокого коэффициента объемного расширения ➤ Высокая необратимая емкость
Оксиды и сульфиды металлов	
1. Оксиды переходных металлов: NiO, Fe ₂ O ₃ , Cu ₂ O/CuO, MoO ₂ и др. Теоретическая электрохимическая емкость: 500-1200 мАч/г[22]	
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Высокая емкость ➤ Высокая удельная энергия ➤ Низкая стоимость ➤ Низкий рабочий потенциал 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Низкая кулоновская эффективность ➤ Слой SEI нестабилен ➤ Плохая циклируемость

1.4.2. Электролиты

Фундаментальным аспектом конструкции электрохимической ячейки является физическое разделение катода и анода, в связи чем появляется задача переноса ионов между электродами. Электролит является базовым компонентом аккумулятора, выполняет функцию среды для транспорта ионов лития в межэлектродном пространстве и состоит из неводного растворителя и соли лития[28].

В идеальном случае электролит должен соответствовать следующим критериям:

1. Высокая проводимость по ионам лития (не менее 10^{-2} См/см) вкупе с низкой электронной проводимостью (менее 10^{-10} См/см)
2. Широкое “окно” устойчивости – диапазон потенциалов, при которых не происходит побочных реакций с компонентами электролита
3. Химическая стабильность в интервале рабочих температур. Быстрое формирование пассивирующего слоя (SEI) на электродах
4. Широкий диапазон температур жидкого состояния
5. Безопасность, негорючесть, невоспламеняемость
6. Инертность по отношению к компонентам электрохимической ячейки
7. Низкая токсичность и низкая стоимость

Соль лития для электролита должна обладать высокой растворимостью в средах с низкой диэлектрической проницаемостью, которая характерна для неводных растворителей, а также быть инертной по отношению к другим компонентам электрохимической ячейки. В настоящее время для создания электролитов активно используются соли сильных кислот с большим размером аниона, такие как LiClO_4 и LiMF_n ($M = \text{B, P, As, n} = 4,6$)[28], что обусловлено совокупностью свойств, в том числе инертностью к алюминию, который используется в токосъемниках[29]. На рисунке 5 приведено сравнение объемов производства литий содержащих солей, используемых в электролитах ЛИА.

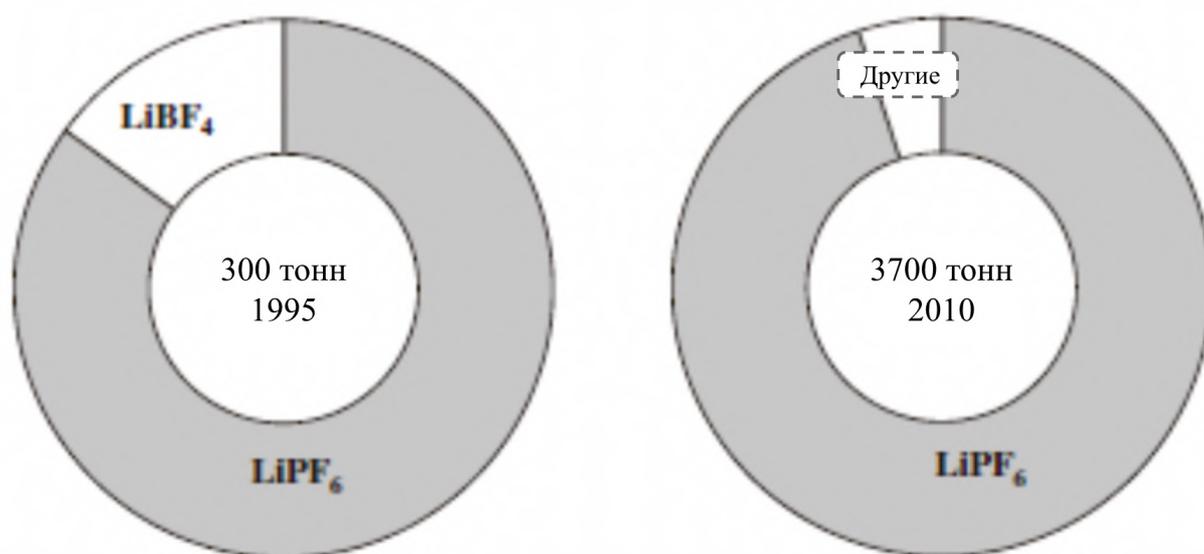
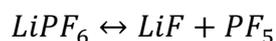


Рисунок 5. Сравнение рынка литийсодержащих солей в 1995 и 2010 годах [7].

Несмотря на бесспорное лидерство на рынке электролитов на основе соли LiPF_6 [30], в настоящий момент ведется активный поиск альтернатив[31]. Это связано с известными проблемами автокаталитического разложения и неудовлетворительной термической стабильностью LiPF_6 [32]. Разложение LiPF_6 с выделением HF может быть описано следующей схемой:



Активно изучаются соли на основе сульфонов и имидов, например $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, LiTFSI , $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ и LiTFSM [28; 30], борсодержащих анионов[33]. Одним из факторов, препятствующих их применению является взаимодействие с алюминием[29].

Высокая энергоёмкость, достигнутая в литий-ионных ячейках в значительной степени связана с использованием неводных растворителей, диапазон рабочих потенциалов

которых значительно шире, чем для воды ($<1.23\text{В}$ против $>4\text{В}$), что связано в том числе с образованием пленки на границе электрод-электролит, известной как SEI. В настоящее время в качестве растворителей активно используются алкилкарбонаты, что связано с их высокой сольватирующей способностью, низкой диэлектрической проницаемостью, широким диапазоном рабочих температур, достаточной химической стабильностью и сравнительно низкой токсичностью[34]. На рисунке 6а показаны наиболее распространенные алкилкарбонаты. На рисунке 6б показаны результаты тестирования работы различных типов растворителей в широком диапазоне потенциалов [35]; [28].

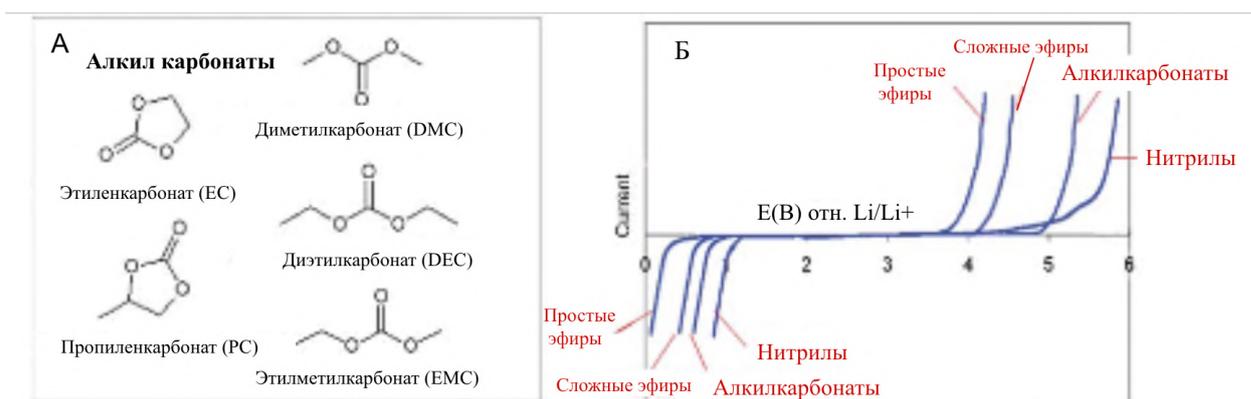


Рисунок 6. (а) Алкилкарбонатные растворители; (б) вольтамперограммы, демонстрирующие «окно» устойчивости для различных растворителей в смеси с тетраалкил аммониевой солью (ТАА) [35].

Одним из факторов, определившим использование карбонатов в качестве растворителей является формирование этиленкарбонатом устойчивого SEI на графитовом аноде[36; 37]. В настоящее время большинство композиций производимых электролитов базируется на смеси алкилкарбонатов, наиболее часто используются EC, DMC, PC, DEC, EMC[38].

Развитие работ в области катодных материалов и батарей повышенной энергоёмкости поставили новые требования перед электролитами. В первую это химическая стабильность на высоких потенциалах, так как рабочие потенциалы таких материалов обычно выше 4.5В [39], тогда как предел устойчивости большинства алкилкарбонатов составляет $<4.5\text{В}$ [40; 41]. Кроме этого, существуют другие задачи, требующие решения, такие как растворение d-металлов катода в электролите. Для достижения требуемых характеристик и решения проблем применяются следующие стратегии:

1. Замена растворителей на основе алкилкарбонатов на иные, устойчивые при указанных потенциалах.
2. Использование добавок к известным композициям алкилкарбонатов в коммерческих электролитах с целью повысить стабильность на высоких потенциалах и

сформировать более устойчивый и подходящий для длительной эффективной работы ячейки SEI.

В качестве альтернативных растворителей рассматривают сульфоны[42], динитрилы[43] и композиции с фторсодержащими производными алкилкарбонатов[44]. Такой выбор связан с устойчивостью к окислению данных соединений; в случае фторированных карбонатов это связывают с сильным индуктивным эффектом CF_3 группы. Добавление фторированных карбонатов также позволяет существенно снизить температуру плавления электролита и обеспечить работу батареи на низких температурах[45]. Также в качестве растворителей тестируются ионные жидкости (ИЖ), обладающие целым комплексом уникальных свойств[46]. Они не применяются на практике из-за высокой стоимости и вязкости.

Добавки являются эффективным инструментом, позволяющим существенно улучшить характеристики электролита. В качестве примера можно привести триметилбороксин (ТМВ), использованный для улучшения циклируемости ячейки на основе гидротермально полученного LiCoPO_4 . Было показано существенное улучшение характеристик при длительном циклировании[47]:

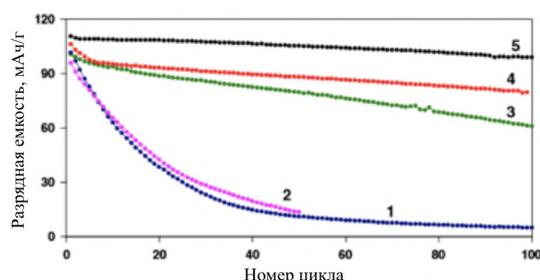


Рисунок 7. (1) 15мкл/мг и (2) 5 мкл/мг – циклирование в 1М LiPF_6 EC:DMC 1/1 (3) 15 мкл/мг и (4) 5 мкл/мг 1М LiPF_6 FEC:DMC $\frac{1}{4}$ (5) 5 мкл/мг 1М LiPF_6 FEC:DMC $\frac{1}{4}$ + 0.5 ТМВ[47].

Другими примерами эффективных добавок могут служить Трис(триметилсилил)борат (ТМСБ)[48], 4-(трифторметил)бензонитрил (4-ТВ)[49]; принцип действия которых базируется на формировании устойчивого SEI при окислении наряду с подавлением растворения d-металла в электролите, что дополнительно улучшает циклируемость.

1.5. Катодные материалы

Одним из наиболее важных направлений развития ЛИА является совершенствование материала положительного электрода аккумулятора – катода. Это связано с тем, что именно катодный материал определяет основные энергетические характеристики устройства. Энергоемкость катода пропорциональна электрохимической емкости и рабочему потенциалу, мощность определяется совокупностью данных показателей, стабильно демонстрируемых материалом в режиме высоких токовых нагрузок. В настоящее время научно-исследовательская работа ведется над увеличением стабильно извлекаемой электрохимической емкости материалов и рабочего потенциала, изучением механизмов (де)интеркаляции лития в структуру твердого тела. Базовые требования, предъявляемые к катодным материалам представлены ниже [6] [7]:

- Возможность обратимого извлечения и внедрения лития в кристаллическую структуру материала. Важными требованиями, предъявляемыми к материалу в рамках процесса (де)интеркаляции лития являются высокий коэффициент диффузии ионов лития в структуре и малое изменение объема элементарной ячейки.
- Наличие в составе материала электрохимически активного иона переходного металла, способного к обратимому окислению/восстановлению при (де)интеркаляции лития с сохранением целостности данной кристаллической структуры. Широкое практическое применение нашли материалы, в структуре которых представлены *d*-металлы, например ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$, $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$).
- Высокая электрохимическая емкость. Определяется отношением числа ионов лития способных к обратимой (де)интеркаляции из структуры катодного материала к его молярной массе. Данный параметр оптимизируется путем разработки новых соединений с низкой молярной массой и значительным количеством извлекаемых ионов лития на формульную единицу.
- Высокий рабочий потенциал, с учетом ограничения, задаваемого электрохимическим окном электролита.
- Высокая электронная проводимость в объеме материала, а также на межзеренных границах.
- Безопасность, экологичность и экономическая целесообразность производства.

В настоящий момент направления разработки и усовершенствования катодных материалов можно классифицировать следующим образом:

- Разработка материалов с улучшенными емкостными и мощностными характеристиками на базе успешно коммерциализованных соединений. К данной категории относятся материалы со слоистой структурой (литированный оксид кобальта LiCoO_2 и его производные); материалы с трехмерной (каркасной) структурой (марганцевая шпинель LiMn_2O_4 и сложный фосфат железа-лития со структурой трифилина LiFePO_4).
- Поиск, разработка подходов к синтезу и исследование свойств новых перспективных материалов на базе оксоанионных и смешанно-анионных соединений. Основное направление поиска сфокусировано на высоковольтных материалах повышенной мощности.

1.5.1. Материалы со слоистой структурой

Слоистый дисульфид титана TiS_2 стал первым интеркаляционным катодным материалом, который был коммерциализован (компания Exxon, 1977-1979 г.), однако не получил широкого распространения в связи с низким рабочим потенциалом ($\sim 2\text{В}$ отн. Li/Li^+), который существенно ограничивал энергоемкость[2]. Предложение использовать литированный оксид кобальта LiCoO_2 в качестве катодного материала для ЛИА было сделано Дж. Гуденафом (J. Goodenough) в 1980 году[50], а в 1991 году материал был коммерциализован компанией Sony [7].

Кристаллическая структура LiCoO_2 показана на рисунке 8. Данная структура является производной от структуры NaCl и относится к структурному типу $\alpha - \text{NaFeO}_2$. Ее можно представить как плотнейшую кубическую упаковку из атомов кислорода, октаэдрические пустоты в которой заняты атомами переходного металла и лития.

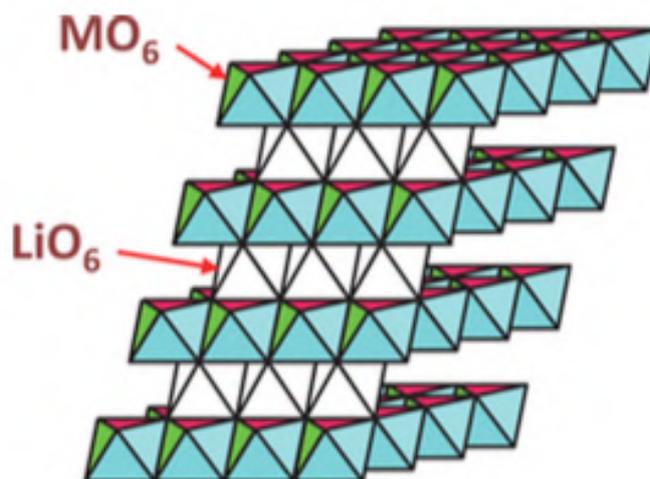


Рисунок 8. Структура LiCoO_2 (пространственная группа $R\bar{3}m$) [51].

Значения потенциалов, при котором использование LiCoO_2 является безопасным, ограничен диапазоном 2.7-4.3 В, удельная емкость при этом составляет 140 мАч/г, в то время как теоретическая удельная емкость составляет 274 мАч/г[52].

Успешность данного материала связана с высокой энергоемкостью в совокупности с относительной простотой синтеза. Интеркаляция и деинтеркаляция ионов лития в Li_xCoO_2 происходит обратимо по однофазному (твердорастворному) механизму. Однако, при извлечении более 50% лития из структуры происходят необратимые изменения, связанные с протеканием самопроизвольного окислительно-восстановительного процесса с выделением кислорода и переходом неустойчивого Co^{4+} в Co^{3+} [53]. Это приводит к опасности использования материала в качестве катода батарей потребительских устройств. Другая сложность практического использования LiCoO_2 заключается в растворении Co^{3+} в электролите[54], что ограничивает срок службы аккумулятора. Учитывая вышеуказанные проблемы, а также высокую стоимость Co-содержащего сырья, одним из направлений разработки катодов на основе структуры LiCoO_2 стал синтез Ni и Mn-замещенных литированных оксидов.

Изоструктурные аналоги LiCoO_2 - LiNiO_2 и LiMnO_2 хорошо известны. Однако, практическое использование этих литированных оксидов в оказалось невозможным вследствие их низкой устойчивости[55],[56]. Основным направлением исследовательской работы стала замещение Co в LiCoO_2 на марганец и никель ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) и $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA) [57–59]. В случае NMC, замещение Co на Mn и Ni приводит к увеличению стабильности материала, когда как внедрение Ni и Al несколько снижает стабильность (по сравнению с LiCoO_2), однако позволяет достичь емкости порядка 200 мАч/г и снижает стоимость производства.

В случае $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ никель находится в степени окисления +2; в процессе заряда-разряда осуществляются переход $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+4}$ и $\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+4}$, что в значительной мере вносит вклад в увеличение энергоемкости материала. Mn^{+4} электрохимически неактивен, но значительно увеличивает термодинамическую стабильность структуры[60]. Типичные значения x, y, z в применяющихся на практике материалах составляют 1/3-1/3-1/3 [57]; [58]; [60] (иногда обозначается как 1-1-1), однако встречаются 0.4-0.4-0.2 [59] и другие.

Наиболее распространенным составом в случае замещения части электрохимически активных металлов на алюминий (NCA, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$) является $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$. В ходе циклирования Ni претерпевает переход $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+4}$, кобальт $\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+4}$, Al^{+3} является электрохимически неактивным. Удельная энергоемкость батарей на основе NCA достигает 200-250 Вт·ч/кг [61];[62].

В настоящее время существуют производства аккумуляторов на основе LiCoO_2 , однако основная тенденция развития данной области связана с переходом на более дешевые и безопасные материалы, что обеспечивается путем снижения доли кобальта в химическом составе. Основными примерами материалов с пониженной долей кобальта являются ранее упомянутые в данной работе NMC ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) и NCA ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_x\text{O}_2$).

Структуры ядро-оболочка (core-shell)

Кроме указанных типов твердых растворов на основе LiCoO_2 в настоящий момент ведутся разработки материалов, построенных по принципу структур ядро-оболочка (core-shell) [6]. В таких материалах частица состоит из NMC или NCA материалов, причем состав изменяется от центра к поверхности [63], как показано на рисунке 9.

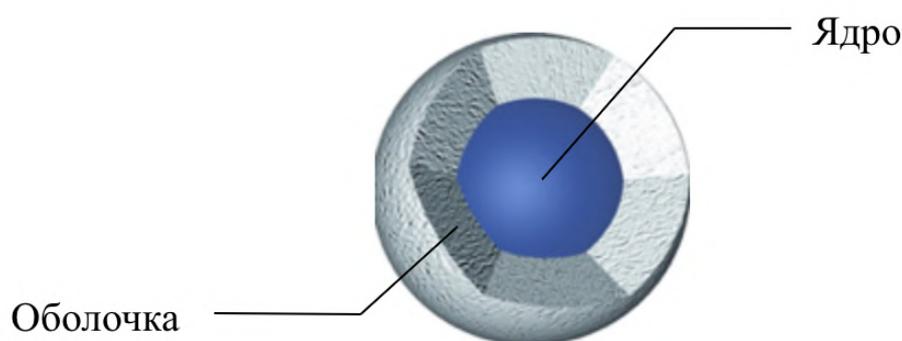


Рисунок 9. Пример материала, построенного на основе $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) по принципу ядро-оболочка [6]. Ядро частицы состоит из NMC, фазы, обогащенной никелем, что позволяет достигать высокой энергоемкости, а на поверхность нанесена фаза, обогащенная неактивным марганцем, что позволяет достигать высокой стабильности.

Аккумуляторы с катодами на основе такого рода материалов показывают высокую энергоемкость, безопасны в эксплуатации, а также отличаются возможностью многократного циклирования. Существуют отдельные сообщения о работе аккумулятора на основе core-shell NMC в течение 10 лет и более чем 3000 циклов с падением емкости не более чем на 20% [64].

1.5.2. Материалы со структурой шпинели на основе LiMn_2O_4

М.М. Теккерей (M.M. Thackeray) в 1983 году предложил использовать в качестве катодного материала сложный оксид LiMn_2O_4 со структурой нормальной шпинели, которая показана на рисунке 10 [6]. Ионы марганца в данной структуре занимают октаэдрические позиции, образуя каркас, в котором литий занимает тетраэдрические пустоты.

Диффузия ионов лития в структуре LiMn_2O_4 протекает по трехмерной сети каналов. Оксиды со структурой шпинели обладают меньшей емкостью по сравнению с материалами на основе LiCoO_2 , которые были рассмотрены в предыдущем разделе. Теоретическая емкость LiMn_2O_4 составляет 152 мАч/г. Преимуществами оксидов на основе LiMn_2O_4 являются большая стабильность и меньшая стоимость.

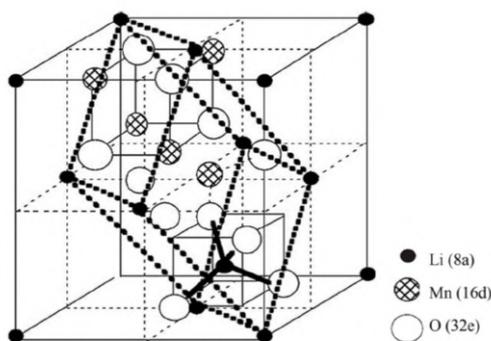


Рисунок 10. Кристаллическая структура LiMn_2O_4 [65].

Марганец в $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ находится в двух степенях окисления: +3 и +4. Интеркаляция ионов лития в структуру шпинели проходит двухстадийно – ионы лития занимают сначала тетраэдрические пустоты, а затем октаэдрические; при деинтеркаляции протекает обратный процесс [7].

На первых этапах исследования катодных материалов LiMn_2O_4 было выявлено множество их недостатков, таких как значительная потеря емкости при циклировании, высокая скорость саморазряда, особенно при повышенных температурах. Высокий саморазряд удалось предотвратить, заменив электролит на основе LiPF_6 , который содержит следы HF , на электролит на основе литийсодержащей соли бора (LiBOB) [66]. Потерю емкости связывали с влиянием множества факторов: искажением структуры вследствие эффекта Яна-Теллера для катиона Mn^{3+} , растворением марганца Mn^{2+} в электролите, микронапряжениями, вызванными несоответствием параметров двух кубических фаз, образующихся в процессе циклирования [67]. Замещение Mn на другие d-металлы позволило решить многие проблемы LiMn_2O_4 . В качестве примера можно привести $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, который активно исследуется как высоковольтный катодный материал [68].

В настоящее время LiMn_2O_4 коммерциализирован. Главная сфера использования LiMn_2O_4 и производных материалов на его основе – аккумуляторные батареи гибридных автомобилей и электромобилей. Основные конкурентные преимущества – повышенный уровень безопасности и возможность использования в высокомоощных устройствах [6].

1.5.3. Материалы со структурой трифилина LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$)

Сложные фосфаты переходных металлов и лития с общей формулой LiMPO_4 , где $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$ - представляют собой один из наиболее перспективных классов катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Указанные фосфаты кристаллизуются со структурой трифилина (рисунок 11). Впервые LiFePO_4 в качестве катодного материала для аккумулятора был предложен в 1997 году [7].

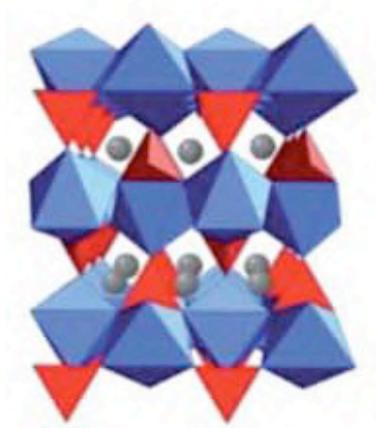


Рисунок 11. Кристаллическая структура LiMPO_4 (пространственная группа $Pnma$).

На основании данных, полученных при теоретических расчетах с использованием метода максимальной энтропии и подтвержденных экспериментальными результатами высокотемпературной дифракции нейтронов, было показано, что в соединениях со структурой оливина диффузия ионов лития возможна лишь в одном направлении вдоль оси b_{Pnma} [69]; [70]. Стоит отметить, что рабочий потенциал трифилинов на основе железа относительно низкий – около 3.5 В. Кроме того аккумуляторы на основе LiMPO_4 демонстрируют более низкую энергоёмкость по сравнению с ЛИА с катодами на основе слоистых оксидов. Ключевыми преимуществами таких материалов являются низкая стоимость, безопасность, экологичность и отличная циклируемость, что делает рассматриваемый материал в значительной степени востребованным для различных применений.

Наиболее изученным представителем данной группы является LiFePO_4 . Этот материал демонстрирует хорошие электрохимические характеристики: сравнительно высокую удельную емкость (170 мАч/г), приемлемую стабильность при высоких скоростях циклирования, необходимую термическую устойчивость. Он также нетоксичен и имеет довольно низкую стоимость, что делает его привлекательным с коммерческой точки зрения, в том числе, и для использования в источниках тока для гибридных автомобилей и электромобилей [71].

Основными недостатками LiFePO_4 являются низкий коэффициент диффузии лития в материале, порядка 10^{-13} - 10^{-16} $\text{см}^2/\text{с}$, и невысокая электронная проводимость, порядка 10^{-9} $\text{См}/\text{см}$ [72]. Замена железа на другой переходный металл в LiMPO_4 , такой как Mn , Co или Ni приводит к значимому росту рабочего потенциала, что позволяет рассматривать такие фосфаты как альтернативные катодные материалы ЛИА [73]. В качестве отступления можно сделать замечание, что редокс потенциал $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ пар переходных металлов в структурах слоистых оксидов невелик, однако он смещается в область больших значений под влиянием фосфатной группы (проявляется, так называемый, индуктивный эффект). Возможность увеличения электродного потенциала материала за счет индуктивного эффекта оксоанионной группы была впервые продемонстрирована на примере фосфатов с общей формулой $\text{A}_x\text{MM}'(\text{PO}_4)_3$, относящихся к структурному типу NASICON (Na-super-ionic-conductors)[74].

Индуктивный эффект PO_4 группы тесно связан с величиной электроотрицательности фосфора. Вследствие наличия PO_4 группы в структуре происходит изменение ионности/ковалентности связи $\text{Fe}-\text{O}$, что в свою очередь является причиной изменения потенциала. Менее ковалентная связь коррелирует с увеличением потенциала, и наоборот. Стоит отметить, что сочленение тетраэдра PO_4 с октаэдром FeO_6 по ребру провоцирует значительное удлинение соответствующих связей $\text{Fe}-\text{O}$, приводя к увеличению среднего значения длины связи, что является причиной столь нетипично высокого редокс-потенциала $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в LiFePO_4 по сравнению с другими соединениями на основе железа, например оксидами, силикатами и боратами.

Значения редокс потенциала для LiMnPO_4 , LiCoPO_4 и LiNiPO_4 составляют 4.1 В, 4.8 В и 5.1 В относительно Li^+/Li , что на 0.6-1.5 В выше по сравнению редокс-потенциалом LiFePO_4 [75]; [76]. В настоящий момент, наиболее удачной альтернативой LiFePO_4 среди обсуждаемых фосфатов, вероятно, является аналог, содержащий марганец, но и он нуждается в серьезной доработке и улучшении рабочих характеристик.

В настоящее время активно ведутся научные исследования в направлении модификации состава с целью увеличения энергоемкости и мощности ЛИА. Особое внимание уделяется исследованию твердорастворных систем $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ и $\text{LiFe}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{PO}_4$ [77].

Сравнение характеристик основных типов катодных материалов ЛИА

Как было упомянуто ранее, емкость и рабочее напряжение катодного материала являются одними из важнейших параметров катодного материала, поскольку они определяют его энергоемкость. На рисунке 12 представлено сравнение гальваностатических кривых заряда-разряда основных типов катодных материалов.

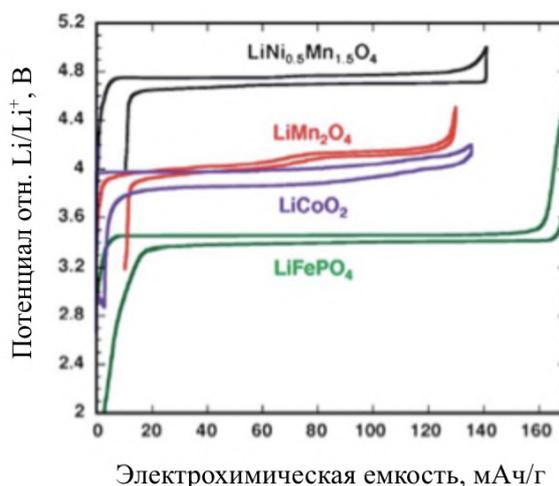


Рисунок 12. Гальваностатические кривые разряда-заряда различных катодных материалов [78].

Стоит отметить, что для оксида LiMn₂O₄ обратимое циклирование происходит в диапазоне 3.2-4.3В отн. Li⁺/Li. Кроме того, структура допускает внедрение дополнительного моля лития при потенциалах ниже 3В отн. Li⁺/Li с образованием фазы Li₂Mn₂O₄[79]. Одним из перспективных материалов с высоким рабочим напряжением (плато около 4.7 В) является LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄. Однако, редокс потенциал Ni³⁺/Ni⁴⁺ близок к верхней границе «окна устойчивости» большинства электролитов [77].

В случае LiFePO₄, обладающего относительно низким рабочим потенциалом (рисунок 12), замещение Fe на Mn, Ni или Co, обладающих бóльшим потенциалом для пары M³⁺/M²⁺, приводит к увеличению рабочего потенциала и, как следствие, энергоемкости материала.

Ниже в таблице 3 приведено сравнение и обобщение основных характеристик катодных материалов ЛИА, рассмотренных в предыдущих разделах работы [80].

Таблица 3. Сравнительные характеристики широко исследуемых катодных материалов ЛИА.

	LiCoO ₂	NMC	NCA	LiMn ₂ O ₄	LiFePO ₄
Структура	Слоистая	Слоистая	Слоистая	Шпинель	Трифилин
Рабочий потенциал, В	3.9	3.6	3.6	4	3.4
Удельная емкость, мАч/г	140-200	160-190	180-200	100-120	150-165
Число рабочих циклов	500-1000	500-3000	500-2000	500-3000	1000-20000
Стоимость	высокая	средняя	высокая	низкая	низкая

Можно отметить, что катодные материалы со структурой трифилина, в частности LiFePO₄, отличает большой рабочий ресурс, низкая стоимость и безопасность в использовании.

Методы синтеза материалов на основе LiFePO₄

Выбор оптимального метода синтеза является важным шагом к созданию катодного материала с улучшенными удельными характеристиками. Наиболее распространенные методы синтеза LiFePO₄ представлены ниже:

- 1. Твердофазный синтез.** Известно множество методик твердофазного синтеза LiFePO₄[81]. В качестве примера можно привести методику, в которой в качестве прекурсора используется стехиометрическая смесь соли железа, ацетата или оксалата Fe(II), LiOH или Li₂CO₃ и NH₄H₂PO₄[81]. Смесь подвергают термическому разложению при 300-400⁰С, затем добавляют источник углерода (например, карбоновую кислоту[82]) и проводят отжиг при 400-800⁰С в инертной атмосфере аргона или азота.

Недостатки метода: сложно контролировать рост и агломерацию частиц.

- 2. Синтез с механохимической активацией.** В процессе механохимической активации порошков значительно возрастает их поверхностная энергия, вследствие чего протекает твердофазная реакция с образованием LiFePO₄. Полученный материал обладает малым размером частиц, и, вследствие этого, улучшенными электрохимическими свойствами[83]. Однако, отсутствуют литературные данные, подтверждающие возможность образования однофазного LiFePO₄ без дополнительного прокаливания[81].

Недостатки метода: образование неоднородного продукта, загрязнение продукта материалами барабана мельницы и шаров, сложность контроля за морфологией и размером частиц.

- 3. Микроволновой синтез.** Проводится твердофазная реакция с помощью микроволнового нагрева исходя из стехиометрической смеси соли железа, лития и источника фосфора и углерода[81]. В случае предварительно механохимической активации исходной смеси можно добиться малого размера частиц[84]. Необходимо отметить, что данный метод наиболее экономичен по времени.

Недостатки метода: сложность контроля морфологии и размера частиц.

- 4. Золь-гель метод.** Первично проводится гомогенизация компонентов исходной смеси (исходные вещества в данном примере аналогичны приведенным в п.1) в растворителе (водный раствор этанола, этиленгликоля, N,N-диметилформамида). Затем проводится сушка раствора и сухой остаток отжигают при температурах 500-700 градусов в инертной[85] или восстановительной[86] атмосфере. В результате происходит *in-situ* образование композита LiFePO_4/C с равномерным углеродным покрытием[87].

Недостатки метода: сложность контроля морфологии и размера частиц.

- 5. Гидротермальный синтез.** Данный метод является относительно быстрым, дешевым и простым. Смесь исходных реагентов (например, FeSO_4 , H_3PO_4 и LiOH) в соотношении 1:1:3 растворяют в воде и затем нагревают в течение нескольких часов в автоклаве[81]. Продукт реакции отличается высокой степенью кристалличности. В случае синтеза при относительно низких температурах (менее 175°C) обнаруживается значимое катионное разупорядочение Fe-Li, вследствие чего понижается емкость материала. Показано, что для минимизации разупорядочения необходимо проводить синтез при температуре выше 175°C , а для предотвращения окисления железа использовать восстановитель, например аскорбиновую кислоту. С помощью контроля параметров синтеза (температура, время, pH, концентрации реагентов) возможно напрямую влиять на морфологию и размер частиц конечного продукта.

Недостатки метода: для получения углерод проводящего покрытия необходимо проводить вторую стадию - отжиг полученного продукта с источником углерода.

По литературным данным, гидротермальный синтез предоставляет наибольшее количество инструментов контроля роста частиц, что в ряде случаев позволяет получить LiFePO_4 с высокими удельными электрохимическими характеристиками.

Эквивалентность структуры соединений ряда LiMPO_4 позволяет получать твердые растворы вида $\text{LiA}_x\text{B}_{1-x}\text{PO}_4$, где $\text{A}, \text{B} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$. Данная особенность дает возможность для сочетания свойств, вносимых каждым металлом в отдельности и устранения тех или иных недостатков. Кроме того, возможно проявление отдельных свойств только в твердых растворах определенного состава. Для улучшения электрохимических характеристик твердых растворов на основе LiMPO_4 используются приемы, аналогичные приемам, использовавшимся в случае LiFePO_4 . Наибольший интерес вызывают твердорастворные системы на основе железа, так как LiFePO_4 коммерциализован и хорошо изучен, и, кроме того, это возможность повысить рабочий потенциал данного материала и улучшить его удельную энергоемкость, максимально сохранив остальные свойства. Широко изучаются твердые растворы на основе Fe , Mn [88] и Mg [89], что связано с тем, что повышение потенциала в данном случае не выходит за рамки устойчивости современных электролитов и при этом марганец относительно дешев и экологически безопасен. Также существуют работы, посвященные замещению Fe на Co [90], однако подобные материалы пока далеки от коммерческого применения вследствие необходимости использования высоковольтных электролитов, аморфизации структуры и растворения кобальта в электролите в процессе циклирования.

Однако, необходимо учитывать, что, в конечном счете, на электрохимические характеристики катодного материала, LiFePO_4 в частности, оказывает существенное влияние целый ряд различных факторов, который включает в себя [6]:

✓ размер и форма частиц материала. Уменьшение размера частиц материала приводит к сокращению расстояния необходимого транспорта электронов и диффузии ионов лития из объема материала к его поверхности (и наоборот). Увеличение активной поверхности материала, которая контактирует с электролитом, способствует более быстрому и более эффективному протеканию реакции на электроде, и, как следствие, повышению мощности устройства. Заданная анизотропия частиц (наноструктурирование) подразумевает уменьшение размера частиц, в первую очередь, вдоль направления диффузии ионов лития (вдоль оси b) [91]. Кроме того, наноструктурирование приводит к сглаживанию изменения объема материала в процессе (де)интеркаляции ионов Li^+ при длительной эксплуатации устройства.

✓ допирование различными ионами. Изменение химического состава катодного материала в пределах одного структурного типа может повлиять на термодинамическую устойчивость фазы, морфологию материала, повысить рабочее напряжение и емкость, то есть служить способом тонкой настройки физико-химических свойств катодных материалов. Данному вопросу посвящено множество исследований, а некоторые конкретные примеры были рассмотрены в предыдущем разделе.

✓ углеродное покрытие. Общепринятой практикой для увеличения электронной проводимости LiFePO_4 является нанесение углеродного покрытия [71]. Показано, что возможно многократное увеличение электронной проводимости при нанесении углеродного покрытия путем пиролиза сахарозы. Следует отметить, что наибольшее влияние на емкость материала при высоких скоростях циклирования оказывает именно качество и свойства нанесенного углеродного проводящего покрытия [6].

Стоит также принимать во внимание, что покрытие частиц катодного материала углеродом также несет и некоторые негативные моменты. Во-первых, возможно протекание нежелательных побочных реакций с компонентами электролита (растворителями), приводящие к образованию относительно массивного (и, как правило, обладающего большим омическим сопротивлением) слоя SEI. Во-вторых, уменьшается плотность упаковки, что приводит к снижению волюметрической энергоемкости. В-третьих, увеличиваются затраты на производство таких материалов. Тем не менее, суммарное положительное влияние введения углеродного покрытия оказывается значимым, поэтому в настоящее время данный подход к совершенствованию практических свойств катодных материалов ЛИА активно развивается.

Ravet et al. [6] предлагают два принципиальных подхода к нанесению углеродного покрытия: (1) смешение однофазного порошка LiFePO_4 с раствором сахарозы с последующим нагревом смеси $700\text{ }^\circ\text{C}$ и (2) синтез LiFePO_4 с добавлением органических компонентов, которые в процессе синтеза разлагаются с образованием углерода. Схематично этапы указанных синтезов представлены на рисунке 13.

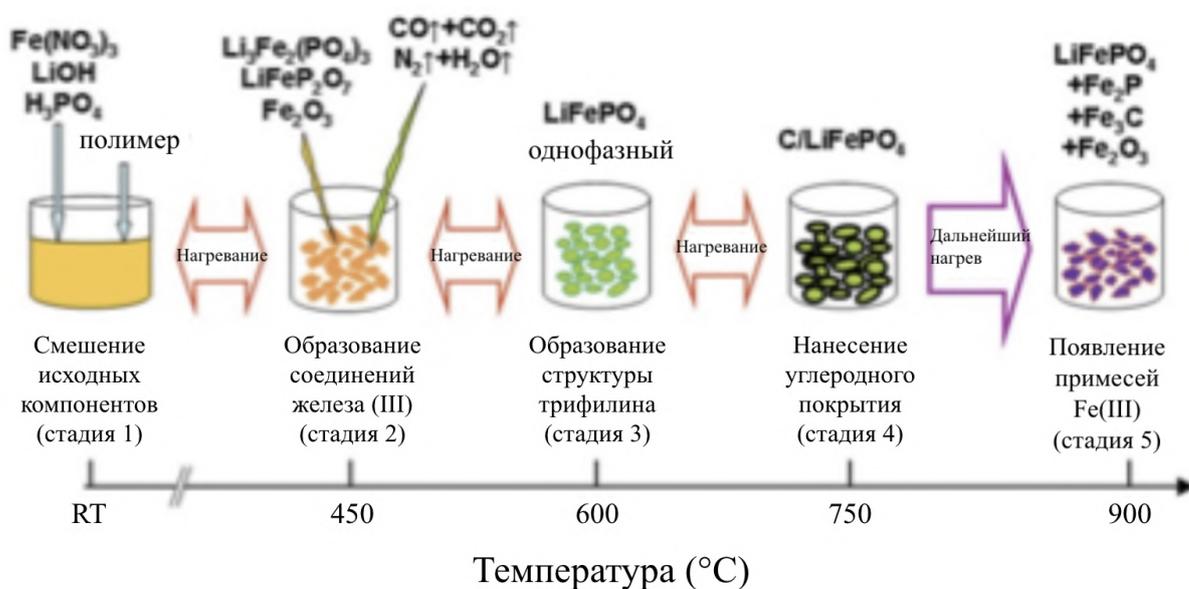


Рисунок 13. Схема синтеза LiFePO_4 и нанесения углеродного покрытия[6].

В настоящее время способы нанесения углеродного покрытия нуждаются в оптимизации, однако подход, основанный на введении источника углерода в начале синтеза, считается более перспективным. Действительно, можно отметить, что покрытие частиц катодного материала углеродом в заметной степени позволяет улучшить проводящие свойства катодного материала. Однако, этот метод имеет ограничения, связанные с его применимостью только к катодным материалам с низким рабочим напряжением. В случае высоковольтных материалов углерод вступает во взаимодействие с такими катодами, что приводит к окислению углерода в процессе покрытия. Кроме того, углерод может быть электрохимически окислен при высоких потенциалах при заряде такого аккумулятора [6].

Подходы к оптимизации гидротермального синтеза LiFePO_4

Гидротермальный синтез LiFePO_4 был впервые предложен Withingham[92] и далее развит им же с коллегами[93; 94]. Это направление работы стало одним из основных, так как данный подход, в отличие от классических твердофазных методов, предоставляет широкие возможности контроля морфологии и размера частиц за счет другого принципа фазообразования. Основными варьируемыми параметрами, помимо температуры, давления и времени синтеза являются концентрации исходных реагентов, состав растворителя, режим перемешивания, добавки ПАВ.

Важным аспектом развития синтетических методик является определение оптимальных параметров синтеза для получения вещества в соответствии с заданными

целями. Однако, эта задача имеет ряд трудностей. В первую очередь это сами физические условия проведения гидротермальных реакций. Трудно контролировать фазовый состав, морфологию, размер частиц и другие параметры формирующегося продукта в процессе синтеза.

Одним из доступных подходов является *ex situ* изучение механизмов гидротермальных процессов. Синтез останавливается на какой-то стадии, вещество извлекается и изучается. Проблема заключается в том, что для многих систем сложно извлечь вещество без его существенной модификации (то, что было в реакторе не соответствует тому, что изучается исследователем). Кроме этого, в случае не до конца прошедшей реакции всегда извлекается смесь непрореагировавших веществ, изучение которой может быть сложной аналитической задачей.

Синтез трифилинов был исследован ранее с помощью *ex-situ* подходов[95],[96], *in-situ* дифракционных методов в докритических [97], [98] и сверхкритических условиях[99]. В результате данных работ были установлены основные интермедиаты, а также оценены температурные интервалы происходящих процессов фазообразования. К сожалению, информации, которая связана исключительно с кристаллическими фазами, присутствующими в реакционной смеси, может быть недостаточной для восстановления последовательностей фазовых превращений. Кроме этого, применение дифракционных методов для исследования *in-situ* гидротермального синтеза требует дорогостоящего оборудования (как доступа к источнику синхротронного излучения, так и наличия автоклава специальной конструкции). В связи с этим рассматриваются другие методы *in-situ* исследования гидротермальных реакций, которые могут дать комплексную информацию об исследуемой системе, принимая во внимание уже известные литературные данные.

Одним из таких методов является калориметрия Кальве[100]. Данный метод может быть с успехом использован для решения различных задач по выбору прекурсоров, анализу возможных механизмов и исследованию кинетики гидротермальных процессов[101–103]. Калориметрия Кальве позволяет получить важную первичную информацию о стадийности всего процесса гидротермального синтеза, определить температурные интервалы и тепловые эффекты отдельных стадий, а также выделить характеристические температурные точки для проведения анализа химического состава и морфологии образующихся продуктов. Таким образом, можно совместить преимущество непрерывного метода получения информации об эволюции системы по скорости тепловыделения или

изменению теплосодержания с дискретной аналитической информацией по фазовому составу и морфологии продуктов реакции[104][105].

Дефекты структуры трифилина и их влияние на электрохимические свойства

Несмотря на кажущуюся простоту, LiFePO_4 демонстрирует очень богатую химию дефектов, которая остается в значительной степени спорной. Пустоты M_1 и M_2 принимают искаженную октаэдрическую координацию с очень близкими длинами связи металл-кислород - 2.150 и 2.156Å, соответственно[106],[107], которые вкупе с близостью ионных радиусов лития Li^+ ($r = 0.76\text{Å}$) и железа Fe^{2+} ($r = 0.78\text{Å}$)[108] способствуют катионному разупорядочению между позициями M_1 и M_2 образуя $\text{Fe}'_{\text{Li}} - \text{Li}^{\bullet}_{\text{Fe}}$ дефектные пары. Формирование дефектов, связанных с катионным разупорядочением было подтверждено рядом дифракционных экспериментов[92; 97; 99; 109; 110], а также зафиксировано с помощью просвечивающей электронной микроскопии[96]. Расчетные методы идентифицируют их как наиболее энергетически выгодные и, таким образом, наиболее распространенные дефекты LiFePO_4 [111]. Эти дефекты считаются основным препятствием для обратимой (де)интеркаляции лития Li^+ в LiFePO_4 , так как даже малая доля Fe^{2+} катионов, находящихся в [010] каналах эффективно блокирует диффузионные пути, деактивируя существенную часть ионов лития, приводя к снижению электрохимической емкости[112]. Однако, катионное разупорядочение является не единственным фактором появления Fe в позиции M_1 . Например, материал может быть допирован железом за счет вакансий лития с целью поддержания электронейтральности, вследствие чего образуются $\text{Fe}'_{\text{Li}} - \text{V}^{\bullet}_{\text{Li}}$ дефектные пары[93], например, в результате частичного окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} в ходе синтеза. Применяя указанные выше подходы, ранее были получены довольно сложные нестехиометрические соединения с различными долями вакансий катионов Li, Fe в M_1 и M_2 позициях, которые продемонстрировали целый спектр электрохимических свойств (конкуренция однофазного и двухфазного механизмов (де)интеркаляции, изменение электрохимического потенциала, емкости и циклируемости)[93],[113–116]. Вследствие приведенных выше данных проводится изучение способов контроля концентрации дефектов в LiFePO_4 . На практике этот контроль осуществляется с помощью тщательного подбора синтетических условий и методик последующей обработки.

До настоящего времени полианионная часть структуры LiFePO_4 не рассматривалась как возможный источник дефектов в LiFePO_4 [117]. В самом деле, очень высокая энергия формирования вакансий для $\text{V}^{\bullet}_{\text{PO}_4}$ равная 3.56 эВ предполагает их концентрацию ниже

пределов обнаружения существующими физико-химическими методами анализа структуры[118]. Тем не менее, существуют надежные экспериментальные данные, показывающие существование такого рода дефектов в структуре LiFePO_4 . Например, с помощью порошковой нейтронной дифракции было обнаружено 8% вакансий P(V) в высокодефектном трифиллине с формулой $[\text{Li}_{0.85}\text{Fe}^{3+0.15}]_{\text{M1}}[\text{Fe}^{2+0.71}\text{Fe}^{3+0.19}\text{Li}_{0.09}]_{\text{M2}}\text{P}_{0.92}\text{O}_4$ который был приготовлен низкотемпературным соосаждением[113]. Этот очевидный недостаток фосфора выглядит особенно удивительно в связи с тем, что удаление P^{5+} катиона из тетраэдра PO_4 приводит к появлению четырех некоординированных атомов кислорода, что должно быть энергетически невыгодно.

Необходимость нахождения закономерностей, связывающих условия синтеза, морфологию частиц, химию дефектов, электрохимические свойства и последовательности фазовых превращений в течение процесса (де)интеркаляции Li^+ обосновывает интенсивные исследования в данной области[117],[119]. Влияние различных типов внутренних дефектов (разупорядочение Li/Fe, Li и/или Fe вакансии, гомо- и гетеровалентное допирование в позиции Li или Fe) на фазовый состав и электрохимические свойства материалов со структурой трифиллина рассматривается во множестве теоретических, практических и обзорных работ[93],[107; 113; 120–124]. По имеющимся данным, которые иногда противоречивы, предполагается что стехиометрический LiFePO_4 с идеальным распределением катионов в решетке не всегда является целевым продуктом, когда речь идет о создании высокомоощного катодного материала[120],[125],[126].

Наличие определенного количества дефектов может не только ухудшить, но и в ряде случаев улучшить электрохимические характеристики материалов со структурой трифиллина. Первый эффект хорошо изучен и общепризнан (эффект заключается в том, что катионное разупорядочение Fe/Li ухудшает диффузию Li^+). Кроме этого, есть данные, указывающие на то, что малые количества дефектов Li_{Fe}^- улучшают диффузию Li^+ [126],[127]. Однако, данный феномен требует дополнительного изучения. Важно отметить, что некоторые трифиллины, полученные с помощью низкотемпературных методов, например гидротермальным, обладают одновременно хорошими электрохимическими характеристиками и значительным количеством структурных дефектов [117],[113],[122],[93].

1.6. Механизмы (де)интеркаляции лития

Детальное понимание процессов, происходящих при заряде-разряде аккумулятора, может служить ориентированию на пути к совершенствованию целевых характеристик функциональных материалов такого устройства. В этой связи, в данном разделе будет

подробно рассмотрен процесс (де)интеркаляции лития, происходящий на положительном электроде ЛИА.

Как обсуждалось ранее, при заряде аккумулятора происходит деинтеркаляция ионов Li^+ из материала катода. Следствием этого процесса может являться постепенное изменение содержания подвижных ионов лития, то есть образование непрерывного ряда твердых растворов. Такой механизм получил название *однофазный* (или твердорастворный). Стоит отметить, что деинтеркаляция ионов Li^+ может также приводить к образованию новой фазы. В таком случае происходит формирование межфазной границы, при увеличении степени извлечения лития происходит движение межфазной границы и сегрегация новой фазы, обедненной литием. Данный механизм называют *двухфазным* (или конверсионным). На практике, в зависимости от состава и морфологии катодного материала, может быть реализован как однофазный, так и двухфазный механизм. Кроме того, имеет место реализация смешанного механизма. В таком случае, увеличение степени извлечения лития приводит к возникновению нескольких фаз со строго определенной стехиометрией или областей твердых растворов. Кинетика процесса (де)интеркаляции лития из структуры сильно зависит от размера частиц катодного материала и их морфологии, а также наличия примесей, поэтому наблюдаемый механизм строго можно отнести только к обсуждаемым условиям эксперимента [69].

В качестве примера материала, для которого процесс (де)интеркаляции лития протекает по однофазному механизму можно привести LiCoO_2 . Однако, таким образом возможно извлечь только около половины ионов лития. В то же время для повышения энергоемкости материала необходимо увеличить зарядовое напряжение, а для этого необходимо детальное понимание процессов, протекающих при заряде при высоких напряжениях. Для этих целей широкое применение нашли методы, основанные на *operando* порошковой рентгеновской дифракции [128].

На рисунке 14 приведены данные *operando* порошковой рентгеновской дифракции, полученные при заряде LiCoO_2 .

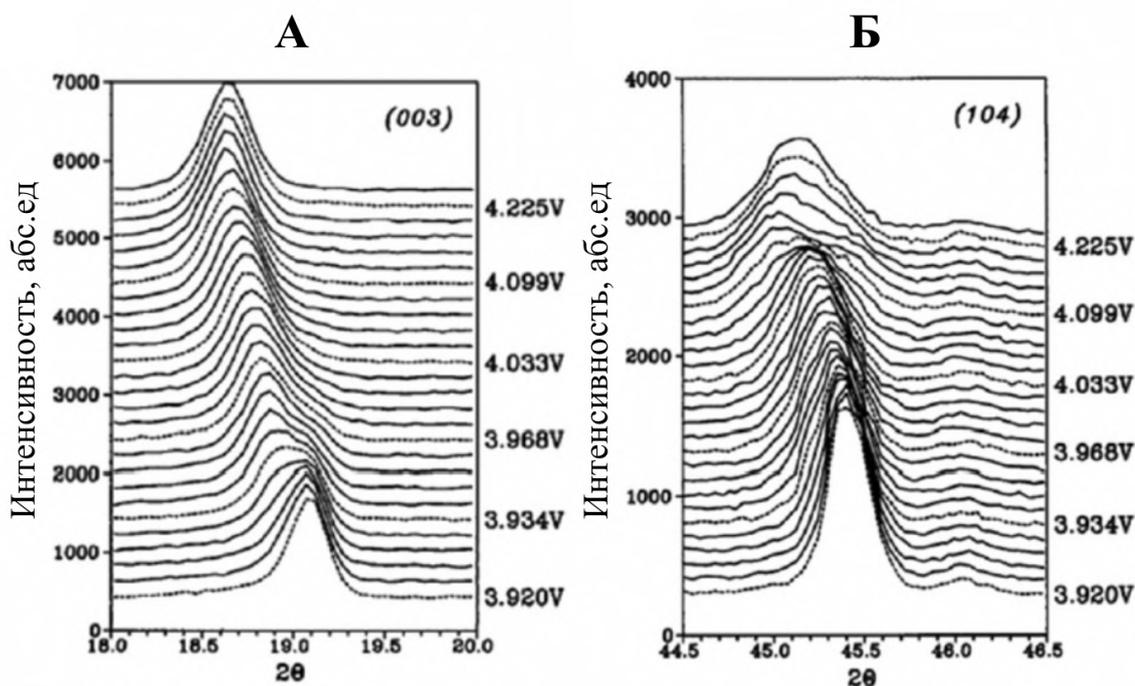


Рисунок 14. Смещение пиков 003 и 104 при заряде LiCoO_2 в процессе деинтеркаляции лития [70].

Стоит отметить, что извлечение лития из LiCoO_2 происходит преимущественно по твердорастворному механизму, однако на рисунке 14,а можно выделить двухфазную область, которая соответствует процессам, происходящим в диапазоне потенциалов 3.920-3.968В. Деинтеркаляция лития из структуры приводит к закономерному растяжению элементарной ячейки вдоль оси c , что отражается в смещении пика 003 в сторону меньших углов 2θ (Рис. 14а). Смещение данного пика становится заметно меньше при достижении напряжения 4.12 В, что соответствует извлечению около 50 % лития. В то же время, наблюдается уширение пика 104 (Рис. 14б), которое было отнесено к разупорядочению ионов лития в структуре. При повышении напряжения до 4.3 В было отмечено понижение симметрии кристаллической решетки от гексагональной до моноклинной [70].

Максимальное напряжение заряда, при котором процесс заряда-разряда является обратимым для LiCoO_2 , составляет 4.2 В, а емкость катода достигает значения 140 мАч/г, то есть всего лишь половины от теоретического значения. При заряде такого материала при напряжении выше 4.2 В, наблюдается постепенное снижение емкости вследствие разрушения кристаллической структуры материала и растворения кобальта в жидком электролите. Кроме того, увеличение зарядового напряжения выше 4.2 приводит к значимому искажению элементарной ячейки $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, что приводит к появлению механических напряжений в структуре материала и его разрушению.

Проиллюстрировать процессы, протекающие при интеркаляции лития по двухфазному механизму, можно на примере широкораспространенного и активно исследуемого материала LiFePO_4 . Для данного материала хорошо известно, что при (де)интеркаляции лития протекает реакция с участием двух фаз LiFePO_4 и FePO_4 , а также области твердых растворов $\text{Li}_{1-\alpha}\text{FePO}_4$. Большое количество исследований с применением различных методов было направлено на установление механизма движения межфазной границы в наночастицах LiFePO_4 и объяснение высокой электрохимической емкости данного материала при больших скоростях заряда/разряда. Несмотря на значительные усилия, приложенные исследователями, детальное понимание механизма движения межфазной границы все еще является предметом обсуждения.

Кроме того, было предложено описание процесса (де)интеркаляции лития из кристаллита Li_xFePO_4 по принципу каскада домино, как это показано на рисунке 15а[70]. Предполагается, что при деинтеркаляции лития существует переходная область в каждом кристаллите между двумя фазами (межфазная граница), которая движется вдоль оси a , а диффузия ионов осуществляется по каналам вдоль оси b .

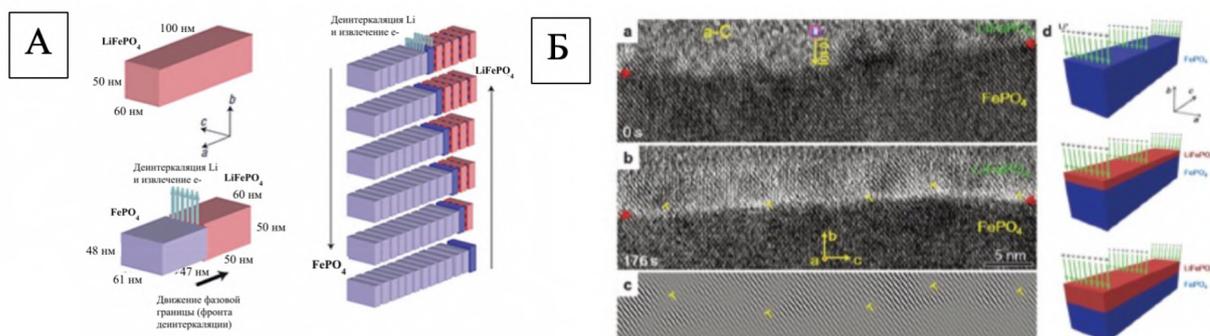


Рисунок 15. а) Схема движения межфазной границы при (де)интеркаляции лития в структуре LiFePO_4 [71]. б) Миграция межфазной границы $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$ вдоль направления $[010]$ при интеркаляции лития. Граница отмечена красными стрелками, символом «Т» обозначены дислокации на границе фаз [70].

Эта модель предполагает, что в поликристаллическом образце в равновесии могут существовать только две фазы: обогащенная и обедненная литием. Предлагается, что между двумя фазами существует четкая граница, которая может зависеть от размера кристаллита и практически совпадать с размерами кристаллита для нанокристаллов [71].

Пролить свет в понимании процесса (де)интеркаляции лития и механизма движения межфазной границы помогают данные *in situ* просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM)[128], которые можно рассматривать как

экспериментальное подтверждение модели каскада домино. С применением данного метода был проведен следующий эксперимент [70]: кристалл FePO_4 был соединен с твердым электролитом Li_2O плоскостью ab , однако миграции лития вдоль оси c не наблюдалось, несмотря на удаленность от источника лития, она происходила вдоль оси b (направление $[010]$), что полностью согласуется с теоретическими представлениями. На Рис. 15б представлены данные HRTEM, которые показывают формирование и миграцию межфазной границы в процессе интеркаляции лития в структуру FePO_4 . На представленных микрофотографиях можно видеть четкую межфазную границу между FePO_4 и LiFePO_4 , а также практически периодические деформации и дислокации (отмечены символом «Т»), возникающие в результате размерного несоответствия. Вновь сформированный LiFePO_4 оказывается повернут относительно FePO_4 . Этот поворот может быть обусловлен неоднородной упругой деформацией, снимающей напряжение при переходе от одной структуры к другой. Описанные выше наблюдения подтверждают, что (де)интеркаляция лития в LiFePO_4 является анизотропной. Полученные результаты представляют огромный интерес с фундаментальной точки зрения, поскольку демонстрируют возможность наблюдения в реальном времени преобразования, происходящие в процессе де(интеркаляции) с атомарным разрешением при помощи *in situ* HRTEM [70].

Экспериментально установлено, что для процесса (де)интеркаляции скорость миграции межфазной границы составляет менее $10^{-13} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Такое низкое значение обуславливают достаточно большой разницей между объемами обсуждаемых фаз (около 6.5 %), что с практической точки зрения означает серьезные диффузионные ограничения при больших плотностях тока. В то же время, известно, что для катодного материала LiFePO_4 возможно быстрое осуществление заряда-разряда. Такое рассогласование фактов приводит к необходимости пристального изучения свойств данного материала [71].

В литературе можно найти сведения о математическом описании двухфазного механизма этого процесса на примере модели core-shell (ядро-оболочка)[129]. Модель ядро-оболочка рассматривается в сферической геометрии и подразумевает, что процесс (де)интеркаляции изотропный, в то время как диффузия лития в LiFePO_4 анизотропна, поэтому, вероятно, данная модель применима только на макроскопическом уровне для агломератов частиц, а не для описания процесса в отдельно взятом кристаллите [129]. Модель описывает процесс (де)интеркаляции между обогащенной литием Li_xFePO_4 и обедненной литием Li_yFePO_4 ($x \approx 0.9-1$, $y \approx 0.05-0.1$) фазами. В этом случае при интеркаляции (разряд), ядро FePO_4 покрывается оболочкой LiFePO_4 , при деинтеркаляции (заряд) – наоборот. Граница между ядром и оболочкой целиком содержится внутри твердой

фазы [130]. Схема процесса (де)интеркаляции ионов лития из структуры LiFePO_4 (FePO_4) показана на рисунке 16.

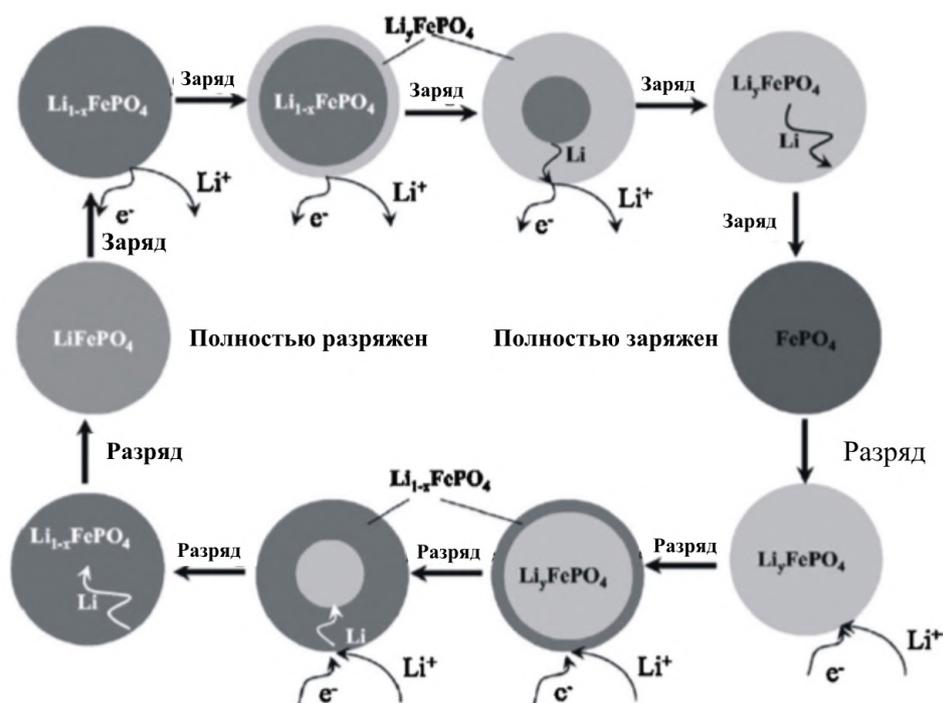


Рисунок 16. Схематичное описание (де)интеркаляции ионов лития из структуры Li_xFePO_4 в рамках модели ядро-оболочка [129]. График изменения потенциала в процессе разряда показан на рисунке 17.

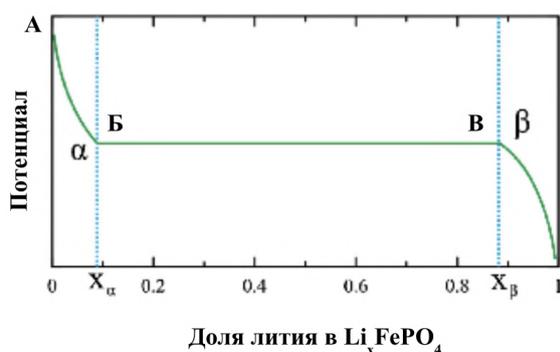


Рисунок 17. Изменение потенциала при деинтеркаляции ионов Li^+ из структуры LiFePO_4 [129].

При полном заряде существует только фаза FePO_4 (точка *a* на графике). В начале разряда (рис. 16) Li^+ попадает на поверхность FePO_4 и диффундирует внутрь частицы, что приводит к образованию твердого раствора Li_xFePO_4 (α -фаза) и далее процесс продолжается до тех пор, пока не будет достигнут предел растворимости X_α ($\text{Li}_\alpha\text{FePO}_4$). Этот процесс сопровождается падением первоначального потенциала на кривой разряда (участок *a-б*). Дальнейшая интеркаляция Li^+ в решетку $\text{Li}_\alpha\text{FePO}_4$ ведет к зарождению фазы $\text{Li}_\beta\text{FePO}_4$ (β -фаза) и увеличению ее содержания, то есть наблюдается фазовый переход

первого рода. Таким образом, на линейном участке $\bar{b}-\bar{v}$ наблюдается сосуществование α - и β -фаз. Межфазная граница между этими фазами, движется по направлению к центру частицы при последующем увеличении содержания Li^+ , до полного исчезновения $\text{Li}_\alpha\text{FePO}_4$ (α -фазы).

Необходимо отметить, что в двухфазной области редокс-потенциал имеет постоянное значение. Это является следствием правила фаз Гиббса для описанной системы ($C = K - \Phi + 2$, $K = 2$, $\Phi = 2$), где число степеней свободы равно двум, однако, вследствие фиксирования температуры и давления, редокс-потенциал инвариантен. В случае системы $\text{Li}_\alpha\text{FePO}_4/\text{Li}_\beta\text{FePO}_4$ на плато его значение составляет около 3.5 В. В области существования твердых растворов (две однофазные области $a-\bar{b}$ и $v-\bar{z}$), согласно правилу фаз Гиббса число степеней свободы равно 3 ($C = K - \Phi + 2$, $K = 2$, $\Phi = 1$). Третья степень свободы отвечает составу. Состав связан с химическим потенциалом, который в свою очередь связан с энергией Гиббса ΔG и, соответственно, редокс-потенциалом E ; то есть, редокс-потенциал в области твердых растворов должен изменяться.

Снижение потенциала наблюдается на участке $v-\bar{z}$: Li^+ продолжает диффундировать в $\text{Li}_\beta\text{FePO}_4$ (β -фаза), которая в конечном счете, переходит в LiFePO_4 [131].

Влияние размерного эффекта

При исследованиях электродов LiFePO_4 с различным размером частиц было отмечено, что при уменьшении размера частиц катодного материала до ~ 100 нм частицы заряжаются не одновременно, а друг за другом [71]. Наглядно данное утверждение иллюстрируют результаты просвечивающей электронной микроскопии, приведенные на рисунке 18, а именно карта распределения фаз LiFePO_4 и FePO_4 для частично заряженного образца $\text{Li}_{0.25}\text{FePO}_4$. Как видно из представленных результатов, каждая отдельная частица является однофазной [129].

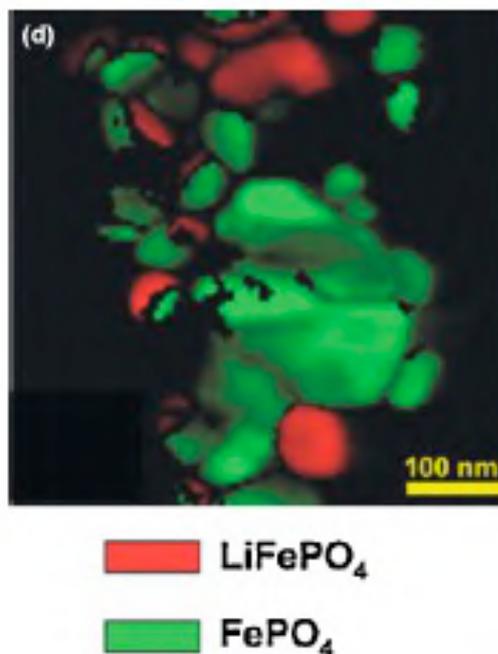


Рисунок 18. Карта распределения фаз в частично заряженном образце номинального состава $\text{Li}_{0.25}\text{FePO}_4$ [129].

Для объяснения этого феномена было предложено несколько различных моделей, однако наиболее полное и наглядное объяснение было представлено Orisaka *et al.* [70]. Группа исследователей провела ряд *in situ* и *ex situ* экспериментов, направленных на исследование фазовых переходов $\text{LiFePO}_4 - \text{FePO}_4$ в процессе заряда аккумулятора на скорости 1С в зависимости от размера частиц порошков LiFePO_4 . Было показано, что при использовании порошка с размером частиц порядка 1000 нм деинтеркаляция лития реализуется по двухфазному механизму и при неполном заряде частицы катодного материала содержат две фазы.

Также, было проведено исследование фазового состава катодного материала, представленного частицами размером ~60 нм при полном разряде, при частичном заряде и при полном заряде. Показано (*ex situ*), что при частичном заряде малые частицы содержали либо фазу LiFePO_4 , либо FePO_4 , в отличие от крупных частиц, для которых было показано наличие двух фаз в одной частице. Основываясь на результатах порошковой рентгеновской дифракции, проведенной *in situ*, Orisaka *et al.* предложили модель, описывающую фазовые превращения при заряде, схема которых представлена на рисунке 19[70].

При заряде LiFePO_4 , в одной из частиц начинает формироваться фаза FePO_4 , при этом первоначально указанная фаза содержит некоторое очень малое количество лития (Li_yFePO_4 , $y \approx 0.05-0.1$). При заряде состав Li_yFePO_4 приближается к термодинамически стабильному FePO_4 ($x = 0$). Очевидно, что в процессе заряда содержание частиц, состоящих из LiFePO_4 , постепенно уменьшается. Однако если процесс заряда будет остановлен (заряд

будет неполным), то происходит процесс релаксации – сегрегация фаз LiFePO_4 и FePO_4 в отдельных частицах. Фазы LiFePO_4 и FePO_4 не сосуществуют в наночастицах, вследствие большой энергии на межфазной границе, при этом процесс деинтеркаляции протекает быстрее, чем нуклеация частиц. Как следствие, при исследованиях *ex situ* в составе катодного материала обнаруживаются наночастицы состава либо LiFePO_4 , либо FePO_4 .

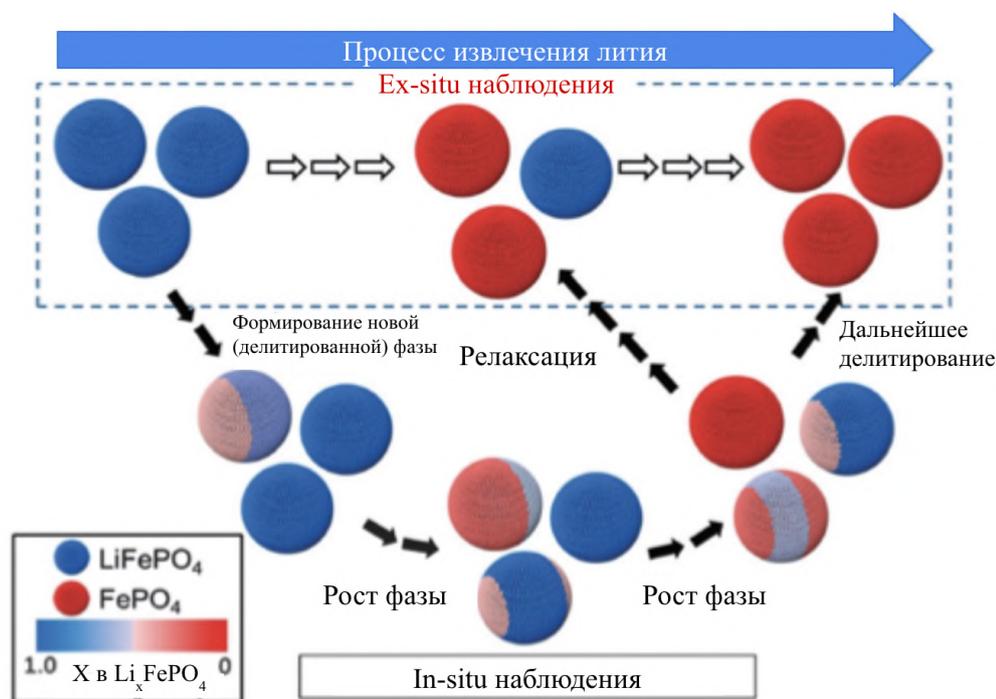


Рисунок 19. Модель фазового перехода LiFePO_4 по результатам *ex situ* и *in situ* исследований процесса интеркаляции ионов Li^+ [70].

Таким образом, система $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ неравновесна в процессе (де)интеркаляции. Это открывает новый рациональный подход к поиску новых электродных материалов. Многие потенциальные электродные материалы ЛИА демонстрируют хорошую кинетику (де)интеркаляции по однофазному механизму, однако скорость этого процесса значительно падает при фазовом переходе. Решением для таких материалов может служить подбор условий (диапазон перенапряжений, микроструктура и морфология материала), при которых процесс (де)интеркаляции протекает по неравновесному пути. Здесь же стоит оговорить возникающие ограничения: кристаллические структуры фаз должны быть топотактически связаны, а энтальпия образования промежуточного метастабильного состояния не слишком высока [69].

1.7. Заключение

Обзор литературных данных показал, что сейчас в качестве катодных материалов ЛИА используются материалы, разработанные на базе слоистых оксидов на основе LiCoO_2 , шпинелей LiMn_2O_4 и трифилинов LiFePO_4 . Эти материалы имеют свои достоинства и недостатки. Несмотря на активное исследование и многообразие литературных данных по трифилинам и твердым растворам на их основе, актуальной остается разработка методики синтеза трифилинов с улучшенными удельными характеристиками. Значительное внимание отводится механизмам (де)интеркаляции лития как ключевому фактору для анализа электрохимических свойств катодных материалов, а также дефектам структуры.

Для успешной разработки катодного материала ЛИА с улучшенными энергетическими и мощностными характеристиками на основе структуры трифилина требуется установление взаимосвязи “метод синтеза-структура-свойства”, что предполагает изучение последовательности фазовых превращений в ходе синтетического процесса и его влияния на функциональные свойства получаемых материалов. Кроме того, необходимо детальное изучение механизмов извлечения-внедрения лития в структуру трифилина и установление взаимосвязи режимов интеркаляции с морфологией, дефектностью и составом образца.

Таким образом, на основе анализа литературы были сформулированы следующие направления исследования:

- Разработка методики гидротермального синтеза высокомошных материалов состава $\text{Li}(\text{Fe},\text{Mn})\text{PO}_4$ и исследование последовательности фазовых превращений в ходе синтетического процесса;
- Определение механизмов (де)интеркаляции лития в полученных образцах *in-situ*, *ex-situ* и *operando* методами
- Установление взаимосвязи (методика синтеза ↔ особенности структуры ↔ электрохимические свойства)

2. Экспериментальная часть

Реактивы и оборудование

В данной работе использовали следующие реактивы:

LiOH × H₂O (Реахим), MnSO₄ × H₂O (>99%, Русхим), FeSO₄ × 7H₂O (>99%, Русхим), CoSO₄ × 7H₂O (>99%, Реахим), Fe (металл. Порошок, 99.9%, Реахим), Zr (металл. Порошок, 99.9%, Реахим), Li (металл. фольга, 99.9%, Sigma-Aldrich), этиленгликоль (99.9%, Реахим), глюкоза (99.5%, Sigma-Aldrich), аскорбиновая кислота (99.5%, Sigma-Aldrich). Указанный фазовый состав и весовые формы солей MnSO₄ × H₂O, FeSO₄ × 7H₂O, CoSO₄ × 7H₂O подтверждены методами РФА и термического анализа.

Кислоты и вспомогательные химические реактивы: H₃PO₄ (~85%, Русхим).

Коммерческий электролит: 1M LiPF₆ в EC:DMC 1:1 по объему (Sigma-Aldrich).

Электролит на основе сульфона: 1M LiBF₄ в диметилсульфолане.

В ходе работы использовали следующее оборудование:

- весы Sartorius GmbH Type YDP02-OD (взвешивание проводилось с точностью до четвертого знака)
- нагревательные плитки с магнитным перемешиванием и контролем температуры IKA C-MAG HS4 и HS7
- Гидротермальные реакторы PARR (объемом 50 и 600мл) с автономным нагревом
- Гидротермальный реактор объемом 50мл без автономной системы нагрева (нагрев производился на нагревательных плитках IKA C-MAG HS4 и HS7).
- печи производства ООО “Технотерм” и Nabertherm B-2804 (Германия)
- аппликатор Doctor Blade NEURTEK 1110008
- pH-метр Amtast AMT10 COMBO (определение pH среды производилось с точностью до второго знака).
- сухой инертный перчаточный бокс MBraun (атмосфера Ar, H₂O<0.1ppm, O₂<30ppm, Германия)

2.1. Синтез образцов

2.1.1. Синтез $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$

Гидротермальный метод

Первоначально в деионизованной и дегазованной воде растворяли навески $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и H_3PO_4 (фосфорную кислоту взвешивали путем добавления из бюретки по каплям в сухой стакан), взятые в соотношении 3:1:1, причем готовилось 2 раствора – один раствор содержал LiOH , а второй - остальные вещества. К раствору, содержащему железо, добавляли навеску аскорбиновой кислоты из расчета 5г на 1 моль Fe^{2+} . Растворы интенсивно перемешивали при нагревании. После полного растворения веществ в обоих растворах проводили их смешивание в тefлоновом контейнере при перемешивании и получали темно-зеленую суспензию. Контролировали pH, и, в случае необходимости, доводили его до близкого к нейтральному.

Тefлоновый контейнер вносили в гидротермальную ячейку и проводили обработку в инертной атмосфере Ar при температурах 185-200⁰С в течение 1-12 часов. После медленного остывания при комнатной температуре полученное вещество центрифугировали не менее 3-х раз с дистиллированной водой для очистки от растворимых солей и сушили на воздухе.

Комбинированный гидро-сольвотермальный метод

Взвешивались навески исходных компонентов $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 конц.) в следующем соотношении - $\text{Li}:(\text{Fe}+\text{Mn}): \text{P}=3:1:1$ по массе, в расчете на получение концентрации 0.907М в прекурсор для сольвотермальной обработки. Содержание кристаллизационной воды в сульфатах было предварительно определено методом термогравиметрии. Дополнительно использовалась аскорбиновая кислота (0.08 г. на синтез), в качестве агента, предотвращающего окисление железа.

В тefлоновый контейнер объемом 45 мл вносили 10 мл дистиллированной воды, 10 мл этиленгликоля, а также рассчитанное количество $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и H_3PO_4 при температуре 80⁰С и интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. Полученный Li_3PO_4 оставляли в закрытом контейнере при той же температуре и перемешивании на срок 1-5 часов. После выдержки, к Li_3PO_4 добавляли навески сульфатов d-металлов, продували азотом реактор и запечатывали его. Реакционную смесь выдерживали 3 часа при температуре 200⁰С и интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. После окончания времени выдержки

и остывания реактора, полученную суспензию многократно центрифугировали и сушили на воздухе.

2.1.2. Синтез композитов $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$

Для получения углеродсодержащих композитов $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ готовили смесь $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ и глюкозы. Доля глюкозы в смеси составляла 30% по массе. Полученную смесь тщательно перетирали и гомогенизировали в ступке под ацетоном, а затем отжигали при 600-700°C в течение 1-10 часов в атмосфере аргона. Для очистки газа от примесного кислорода использовали Zr геттер. После осуществления отжига получали композит материала $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ с углеродным покрытием (доля углерода в полученных композитах составляла ~ 5% по данным термогравиметрии).

2.2. Методы исследования полученных веществ

Порошковая рентгеновская дифракция

Эксперименты проводили с использованием следующих дифрактометров: камеры Гинье высокого разрешения Guinier Camera 670 фирмы Huber (геометрия на пропускание, германиевый монохроматор, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ излучение ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), интервал съемки $3 \div 100^\circ 2\theta$, ImagePlate детектор), D8-advance фирмы Bruker (геометрия на отражение, $\text{CuK}_{\alpha 1}$ излучение ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), LynxEye детектор, интервал съемки $12 \div 90^\circ 2\theta$, скорость сканирования $1^\circ/\text{мин}$).

Для проведения рентгенофазового анализа (РФА) образцов и обработки полученных дифрактограмм использовали базы данных ICDD-PDF4 (далее PDF) и программные пакеты WinXPow фирмы “STOE” и Origin 8.1.

Порошковая нейтронная дифракция

Эксперименты по регистрации дифракции нейтронов (NPD) проводились в Центре Майера-Лейбница (Гархинг-бай-Мюнхен, Германия) на дифрактометре высокого разрешения SPODI. Монохроматический пучок нейтронов ($\lambda = 1.54832 \text{ \AA}$) был получен на 155° с использованием 551 отражения вертикально сфокусированного композитного Ge монохроматора. Для регистрации данных использовался вертикальный позиционно-чувствительный детектор (эффективная высота 300 мм), состоящий из 80 ^3He трубки с угловым охватом $2\theta = 160^\circ$. Измерения проводились в геометрии Дебая-Шеррера. Образцы порошков вносились в тонкостенный (0.15 мм) ванадиевый контейнер (диаметр 12 мм для образца АВ_С8 и 10 мм для АВ_С16) в атмосфере аргона и помещались в морозильник. Гелий 4.6 (99.996% чистоты) использовался в качестве теплопроводящей среды. Мгновенная температура измерялась с помощью двух тонкопленочных резистивных криогенных датчиков температуры Cernox и контролировалась регулятором температуры LakeShore Cryotronics. Данные накапливались в течение 6-7 часов при 3.4 и 300 К. Для уточнения кристаллической и магнитной структуры по полученным данным использовалось программное обеспечение JANA2006[132].

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) и локальный рентгеноспектральный микроанализ (РЭМ-ЛРСМА)

Исследование морфологии образцов проводили с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6490LV (W-катод, 30кВ), снабженного

приставкой для микроанализа INCA Energy+ (Oxford, Si-(Li)-детектор), РЭМ высокого разрешения Supra 50 VP LEO (LaB₆-катод с полевой эмиссией, In-Lens-детектор, 10÷20кВ) с системой микроанализа INCA Energy 350X-Max 80 (Oxford, Si-(Li)-детектор), а также РЭМ CarlZeissNVision 40 (LaB₆-катод с полевой эмиссией, In-Lens-детектор, 30 кВ) с системой микроанализа INCA Energy 350X-Max 80 (Oxford, Si-(Li)-детектор). Образцы помещали на проводящую углеродную ленту, приклеенную на алюминиевый держатель.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), электронная дифракция (ЭД) и электронная томография (ЭТ)

Образцы для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) готовили в сухом боксе в атмосфере Ar, путем диспергирования веществ в безводном гексане с последующим нанесением нескольких капель на медную сетку с углеродным покрытием. Чтобы предотвратить контакт с воздухом, образцы размещали внутри специализированного переносного вакуумного держателя (Gatan double tilt). Изображения ЭД и данные ЭТ получены с использованием просвечивающего микроскопа FEI Tecnai G² при напряжении 200 кВ. Темнопольная микроскопия в неупруго рассеянных электронах в сканирующем режиме, а также рентгеноспектральный микроанализ по 30 точкам выполнены на ПЭМ FEI Titan3 60-300 с коррекцией абберации на напряжении 300 кВ. Исследования проводились в лаборатории электронной микроскопии (EMAT) Университета г. Антверпен (Бельгия).

Термический анализ

Термогравиметрический анализ образцов проводили на термическом анализаторе (TG-DSC) STA-449 (Netzsch, Germany) в потоке воздуха, скорость нагрева 10 К/мин, выдержка 30 минут.

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП)

Содержание железа, марганца и фосфора в катодных материалах проанализировано с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Agilent ICP-OES 5100 (Agilent Technologies).

⁵⁷Fe Мессбауэровская спектроскопия

Эксперименты по регистрации ⁵⁷Fe Мессбауэровских спектров были выполнены в трансмиссионной геометрии, в качестве источника использовался 1500 MBq γ -источник

$^{57}\text{Co}(\text{Rh})$, установленный на обычном приводе, который обеспечивал возможность двигаться с постоянным ускорением. Полученные спектры обрабатывались в программе SpectrRelax[133][134]. Значения изомерного сдвига (δ) сравнивались с литературными данными для $\alpha\text{-Fe}$ при комнатной температуре ($\text{RT} \approx 298\text{K}$).

Измерение магнитных свойств

Магнитную восприимчивость измеряли на образцах порошка, заключенных в специальные капсулы с низким фоном, с использованием СКВИД-магнитометра MPMS III от Quantum Design. Измерения проводились в диапазоне температур 1.8-380 К при приложении магнитных полей интенсивностью до 5 Т.

Исследование электрохимических свойств

Электрохимические испытания образцов проводили методом гальваностатического циклирования в двухэлектродной ячейке относительно металлического лития в диапазоне потенциалов 2.2 – 5.0 В в коммерческом электролите (1М LiPF_6 в EC:DMC 1:1 по объему) и высоковольтном сульфоновом электролите (1М LiBF_4 в диметилсульфолане). Катодную массу готовили смешением в ступке 75% активного компонента, 12.5% поливинилидендифторида (ПВДФ) в N-метил пирролидоне и 12.5% ацетиленовой сажи (Timcal Super-C). Гальваностатические измерения полученных катодных материалов проводили на потенциостате Biologic VMP-3 (программное обеспечение EC-Lab, Франция).

Operando ^{57}Fe Мессбауэровская спектроскопия

Эксперименты по регистрации ^{57}Fe Мессбауэровских спектров в режиме *operando* были выполнены в оригинальной ячейке с Be окном. Заряд и разряд катодных материалов производился на скорости C/20, спектры копились в ходе извлечения/внедрения Li каждые 30-60 мин, в среднем изменение степени извлечения лития Δx составляла 0.053 в процессе регистрации спектра. Дополнительные спектры образцов в состоянии различной степени заряженности материалов (заряженное, разряженное, промежуточные состояния) регистрировались *in situ* в течение 12 часов.

Operando рентгеновская дифракция

Регистрация дифрактограмм в ходе электрохимических экспериментов была произведена на дифрактометре Bruker D8 Advance (геометрия “на отражение”, $\text{CuK}\alpha_1$ излучение, LynxEye PSD) в разработанной двухэлектродной электрохимической ячейке, конструкция которой предусматривала наличие Ве окошка со стороны анода для проникновения рентгеновского излучения. Дифракционная картина регистрировалась в узком диапазоне углов 2θ (28-33°) каждые 30 мин (сама регистрация занимала 10 мин) при проведении гальваностатического циклирования образцов на скорости 0.1С. Изучение кристаллической структуры электродов в ex-situ режиме проводили с помощью дифрактометра STOE STADI P ($\text{CoK}\alpha_1$ излучение, изогнутый Ge(111) монохроматор, линейный PSD).

Синхротронная порошковая дифракция (SXPD) измерялась на Швейцарско-Норвежских линиях (SNBL), BM01 и BM31, расположенных на Европейской установке синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция). Для экспериментов использовалась оригинальная электрохимическая ячейка с монокристалльным сапфировым окном, прозрачным для рентгеновского излучения[135]. Скорость циклирования образцов составляла С/3. Эксперименты проводились при низкой интенсивности пучка, которая составляла ~40 мА. Для регистрации дифрактограмм использовался дифрактометр PILATUS@SNBL с длиной волны 0.7225 Å[136]. Данные 2D полученные с помощью детектора Pilatus 2 M были обработаны с помощью программного обеспечения SNBL Toolbox и BUBBLE. Каждая дифрактограмма регистрировалась 10 секунд. Результаты последовательного уточнения дифрактограмм методом Ритвельда с использованием программного обеспечения Fullprof[137] были применены к анализу происходящих фазовых превращений.

Калориметрия теплового потока (калориметрия Кальве)

Для исследования механизма и кинетики реакций гидротермального синтеза LiFePO_4 методом operando калориметрии Кальве были использованы автоматизированные калориметры Кальве C80 CS Evolution производства SETARAM Instrumentation (Франция). Температурная калибровка калориметров во всем рабочем диапазоне (20-290°C) для различных режимов нагрева была построена по температурам плавления стандартных веществ (галлий-индий-олово), динамическая калибровка была проведена по эффекту

Джоуля с использованием специальной калибровочной ячейки и высокоточного блока питания (комплект E.J. 3 SETARAM, S60/55903).

Для проведения гидротермальных реакций применяли цилиндрические однокамерные ампулы из титана с полезным объемом 5,6 см³ и нержавеющей стали 316L объемом 8,5 см³, рассчитанные на внутреннее давление до 100 бар при температуре до 300°C. Конструкция ампул позволяет проводить последовательное дозирование реагентов с весовым контролем и проводить осаждение прекурсора для гидротермальной реакции с интенсивным механическим перемешиванием. Точность дозирования в данном случае определяется точностью используемых аналитических весов (~0.05 мг). Снаряженную и герметично закрытую ампулу помещали в чувствительную зону калориметра и осуществляли выход на стационарный режим проведения данного кинетического эксперимента (режим линейного нагрева с постоянной скоростью или изотермический режим). Дополнительное перемешивание при проведении гидротермальной реакции не применяли.

Использовали режимы линейного программирования температуры со скоростью нагрева $\beta = 0,75$ и $0,50$ град/мин от 20 до 180-200°C – до полного прекращения процессов поглощения тепла, а также, в ряде случаев, изотермические режимы, выбранные на основании кинетического анализа и моделирования данных, полученных в режиме линейного нагрева. Эти режимы были выбраны таким образом, чтобы собственно гидротермальная реакция осуществлялась в строго изотермических условиях, после нелинейного нагрева ампулы и достижения её термического равновесия с калориметрическим блоком. Для приготовления прекурсора за основу была взята методика, приведенная ранее в п. 2.2.1.1. и модифицированная применительно к калориметрическому эксперименту. Осаждение исходных фосфатов проводили непосредственно в реакционной ампуле при непродолжительном (2-2,5 мин), но интенсивном механическом перемешивании после введения каждой порции осадителя (нужное количество осадителя вводилось в виде 4-5 порций для достижения максимально возможной однородности прекурсора). После опыта осадок извлекали из ампулы, промывали 5-6 раз дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу на воздухе при $T=45^\circ\text{C}$. Далее определяли фазовый состав образцов с использованием рентгенофазового анализа (РФА), а также размеры и морфологию частиц с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Сбор и первичная обработка калориметрических данных.

Для проведения кинетического эксперимента, сбора экспериментальных данных и первичной обработки результатов эксперимента - коррекции базовой линии, фильтрации данных, реконструкции истинного температурного режима, восстановления данных, интегрирования кривых скорости тепловыделения - было использовано программное обеспечение CALISTO /AKTS AG, Швейцария, версия 1.086/, и TDPro /Cheminform (CISP), Россия, версия 4.32/ в составе Калориметрической лаборатории кафедры автоматизации Горного университета.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Синтез LiFePO_4 и исследование процессов фазообразования в процессе гидротермальной обработки с помощью калориметрии Кальве

В ходе работы решалась задача разработки методики синтеза материала, проявляющего существенную электрохимическую активность. Количественно это может быть выражено в значениях демонстрируемой электрохимической емкости, которая близка к теоретически возможной на низких скоростях циклирования (0.1C-0.3C) и сохраняет высокие значения в режиме высоких токовых нагрузок (1C и выше). Для этого было необходимо в результате синтеза получить однородные по составу и морфологии субмикронные частицы LiFePO_4 с минимальным линейным размером вдоль оси $b[010]$, соответствующей направлению диффузии лития в структуре.

В процессе определения оптимальной методики синтеза, подходящей для получения трифилинов, удовлетворяющих целям и задачам данной работы, использовался метод синтеза, процесс фазообразования в ходе которого протекает с образованием интермедиата вивианита $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Данная методика широко описана в литературе [92; 93; 138] и заключается в смешении заранее приготовленного раствора соли Fe(II) с H_3PO_4 и аскорбиновой кислотой с раствором LiOH, при этом условия синтеза существенно варьируются от одного литературного источника к другому. В связи с этим, для определения взаимосвязи условий синтеза с фазовым составом, морфологией и дефектностью получаемого продукта было решено провести систематическое исследование процессов фазообразования в ходе синтеза LiFePO_4 методом калориметрии Кальве.

Определение оптимальных синтетических параметров с целью получения функциональных материалов с заданными характеристиками гидротермальным методом требует наличия достоверной информации о механизме реакции и особенностях ее протекания. Согласно литературным данным, ранее синтез трифилинов изучали с помощью синхротронного рентгеновского излучения в *in situ* режиме с использованием автоклава специальной конструкции [97–99]. Однако, применение данного подхода является затруднительным в связи с необходимостью наличия спецоборудования, такого, как автоклав с возможностью регистрации дифракционной картины в ходе синтетического процесса. Кроме этого, дифракционные методы позволяют проводить регистрацию только

кристаллических фаз, присутствующих в реакторе в количестве, достаточном для получения дифракционной картины с надежным соотношением сигнал/фон. Это является существенным недостатком, так как, во-первых, фаза может быть зарегистрирована только после кристаллизации и роста частиц, а во-вторых, информация о процессах, связанных с аморфными или плохо закристаллизованными фазами, отсутствует.

Для целей данной работы в качестве метода, позволяющего изучить закономерности процессов, протекающих в ходе реакции образования LiFePO_4 , была выбрана калориметрия теплового потока (калориметрия Кальве) с параллельным проведением эквивалентных дополнительных синтезов с целью *ex-situ* контроля. Этот метод позволяет изучить эволюцию системы на базе регистрации тепловых эффектов в режиме реального времени, что в совокупности с известными из литературы данными может предоставить ценную информацию о температурных интервалах процессов фазообразования.

Процесс фазообразования LiFePO_4 в гидротермальных условиях был исследован калориметрией Кальве на базе 4-х модельных концентраций исходных реагентов (таблица 4):

Таблица 4. Концентрации реагентов и максимумы пиков теплопоглощения.

Образец	Концентрация Fe^{2+} в исходном растворе, М	Положение максимума пиков теплопоглощения, °С
LFP10	0.1	146
LFP20	0.2	142, 148
LFP35	0.35	130, ~145
LFP65	0.65	125, ~145

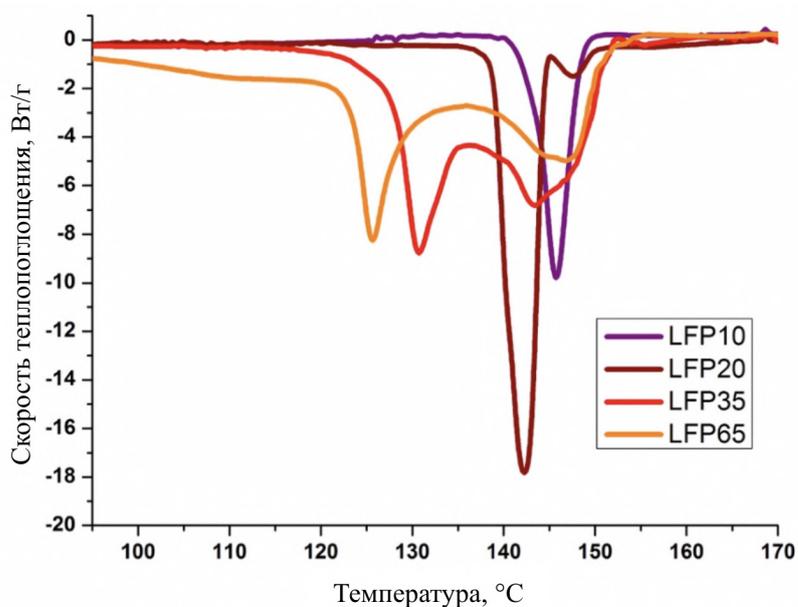
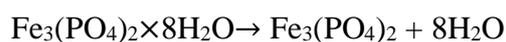


Рисунок 20. Кривые теплопоглощения, зарегистрированные в ходе синтеза LiFePO_4 в гидротермальных условиях для образцов LFP10-LFP65, скорость нагрева составляла $0.75^\circ\text{C}/\text{мин}$.

В результате измерения теплопоглощения реакционной системой в процессе синтеза было обнаружено, что исходная концентрация реагентов оказывает значительное влияние на процесс фазообразования. Так, для образца LFP10, синтезированного из раствора низкой концентрации (0.1M) зарегистрирован один эндотермический пик $\sim 146^\circ\text{C}$. Увеличение концентрации исходного раствора приводит к смещению этого пика в низкотемпературную область (125-130 $^\circ\text{C}$) для высоких концентраций, при этом обнаруживается также второй эндотермический пик. Разница в температурах максимумов пиков увеличивается с ростом концентрации исходных реагентов (рисунок 20).

Применение синтетической методики (приведенной в экспериментальной части как “гидротермальной метод”), а именно – смешение водного раствора (компонентами которого являются Fe^{2+} , H_3PO_4) с раствором LiOH перед началом гидротермальной обработки - приводит к образованию вивианита $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$, что было показано ранее с помощью ex-situ[95; 96] и in-situ измерений[97]. При нагревании автоклава (начиная с комнатной температуры) кристаллизуется вивианит с последующей дегидратацией. Для кристаллического вивианита первая стадия этого процесса начинается при 105°C [139]. Факт существенного смещения первого эндотермического пика при изменении соотношения вода:осадок для изученных образцов позволяет предположить, что первой стадией реакции является дегидратация вивианита с образованием $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$:



Данное предположение подтверждается корреляцией между температурой первого пика и мольным соотношением $\nu(\text{H}_2\text{O})/\nu(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}) \sim T$, построенных в Аррениусовских координатах:

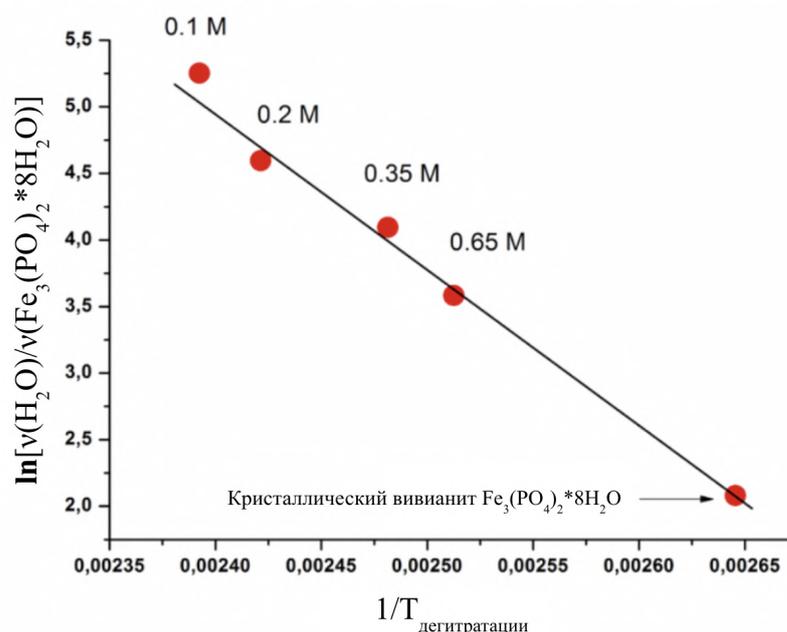


Рисунок 21. Зависимость $[\nu(\text{H}_2\text{O})/\nu(\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$ – температура первого эндотермического пика] в Аррениусовских координатах.

Для «сухого» вивианита в качестве мольного отношения вода/вивианит использовано «8» в соответствии с составом данного кристаллогидрата, температура разложения которого взята из литературных данных[139].

Минерал саркопсит – фосфат железа(II) $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ имеет близкую к трифилину кристаллическую структуру, в которой железо находится в обеих (M1, M2) позициях. Факт существования саркопсита как фазы-интермедиата был показан как экспериментально, так и с помощью расчетных методов[140]. Химическая формула данного соединения может быть также записана как $\text{Fe}_{0.5}\text{FePO}_4$. В ходе экспериментов с ex-situ контролем стадий реакции с помощью рентгеновской дифракции данная фаза не была обнаружена нами в чистом виде, что может быть связано ее низкой кристалличностью и практически идентичной трифилиту дифракционной картиной. Саркопсит кристаллизуется в $P2_1/c$ группе с параметрами элементарной ячейки ($a = 6.014 \text{ \AA}$, $b = 4.773 \text{ \AA}$, $c = 10.405 \text{ \AA}$, $\beta = 90.94^\circ$, $V = 298.6 \text{ \AA}^3$) значения которых очень близки к трифилину (пространственная группа $Pnma$, $a = 10.332 \text{ \AA}$, $b = 6.010 \text{ \AA}$, $c = 4.692 \text{ \AA}$, $V = 291.3 \text{ \AA}^3$). Это приводит к значительным сложностям при попытке отличить эти фазы на дифрактограмме в условиях плохой закристаллизованности этих соединений, что характерно для незавершенного

реакционного процесса. Наличие рефлекса 100 саркопсита ($d=6.01\text{\AA}$) является основным отличием дифрактограмм $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ и LiFePO_4 . Этот пик был обнаружен нами на ряде дифрактограмм ex-situ образцов, полученных на различных стадиях синтеза. Судя по полученным данным, последовательность фазовых превращений можно записать следующим образом:

1. образование вивианита $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре
2. дегидратация вивианита $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с образованием саркопсита
3. Образование LiFePO_4 при гидротермальной обработке саркопсита.

Полученные после окончания синтеза образцы были охарактеризованы с помощью рентгеновской дифракции, параметры элементарной ячейки определены в пространственной группе Pnma . Фазовый состав и параметры элементарной ячейки приведены в таблице 5.

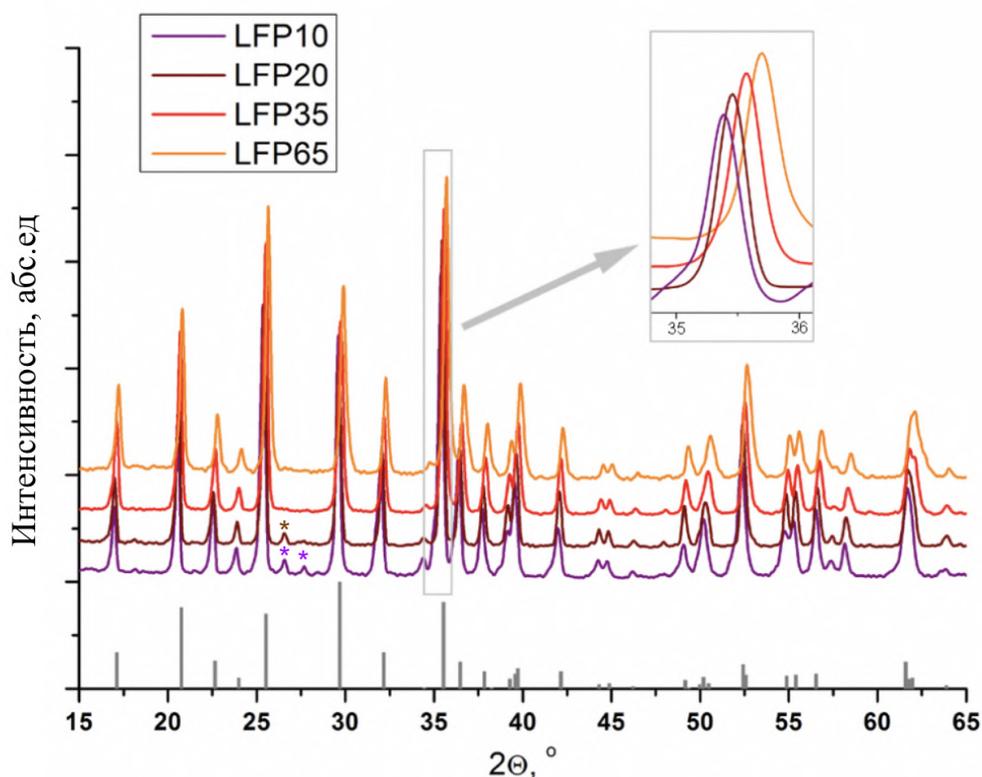


Рисунок 22. Дифрактограммы образцов LFP10-LFP65 (выделенный рефлекс – (311)). Отмечены рефлексы, характерные для липскомбита ($26-27^\circ 2\theta$). Приведена дифрактограмма LiFePO_4 ICDD PDF #40-1499.

Таблица 5. Фазовый состав и параметры элементарной ячейки образцов LFP10-LFP65.

Образец	Фазовый состав	Параметры элементарной ячейки, Å и Å ³
LFP10	LiFePO ₄ + Fe ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₂ (~5%)	a = 10.358(4), b = 6.000(3), c = 4.716(4), V = 293.1 (4)
LFP20	LiFePO ₄ + Fe ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₂ (~3%)	a = 10.341(4), b = 5.999(3), c = 4.707(3), V = 292.0 (4)
LFP35	LiFePO ₄	a = 10.324(2), b = 5.987(2), c = 4.701(1), V = 290.5 (2)
LFP65	LiFePO ₄	a = 10.317(3), b = 5.976(2), c = 4.696(2), V = 289.5 (2)

Рост концентраций исходных растворов приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки и снижению доли примеси в фазовом составе. В разбавленных растворах разложение вивианита и образование трифилина протекает в одну стадию, при этом в качестве примеси присутствует липскомбит Fe₃(PO₄)₂(OH)₂ и наблюдается значительное увеличение параметров элементарной ячейки (существенное смещение пика 311 на увеличенной части дифрактограммы). Обычно, отличие параметров элементарной ячейки от литературных в сторону увеличения связывают с разупорядочением Li/Fe в катионной подрешетке структуры трифилина[94].

В качестве примеси был обнаружен Fe₃(PO₄)₂(OH)₂ (липскомбит), образование которого, по-видимому, является следствием частичного окисления ионов Fe²⁺ до Fe³⁺ в ходе реакции. По-видимому, это связано с тем, что при уменьшении концентрации исходных реагентов снижалось и абсолютное количество аскорбиновой кислоты (антиокислителя), вносимого в реактор, что при сохранении остаточных количеств кислорода (в воде, а также в атмосфере над раствором в закрытом автоклаве) приводило к недостатку восстановителя, и как следствие частичному окислению Fe (II) с образованием Fe (III).

Обнаружена существенная зависимость морфологии частиц полученных образцов LiFePO₄ от концентрации исходных реагентов. Все образцы представлены кристаллами ромбической формы, при этом увеличение концентраций исходных растворов приводит к

значительному уменьшению размера частиц (см рисунок 23).

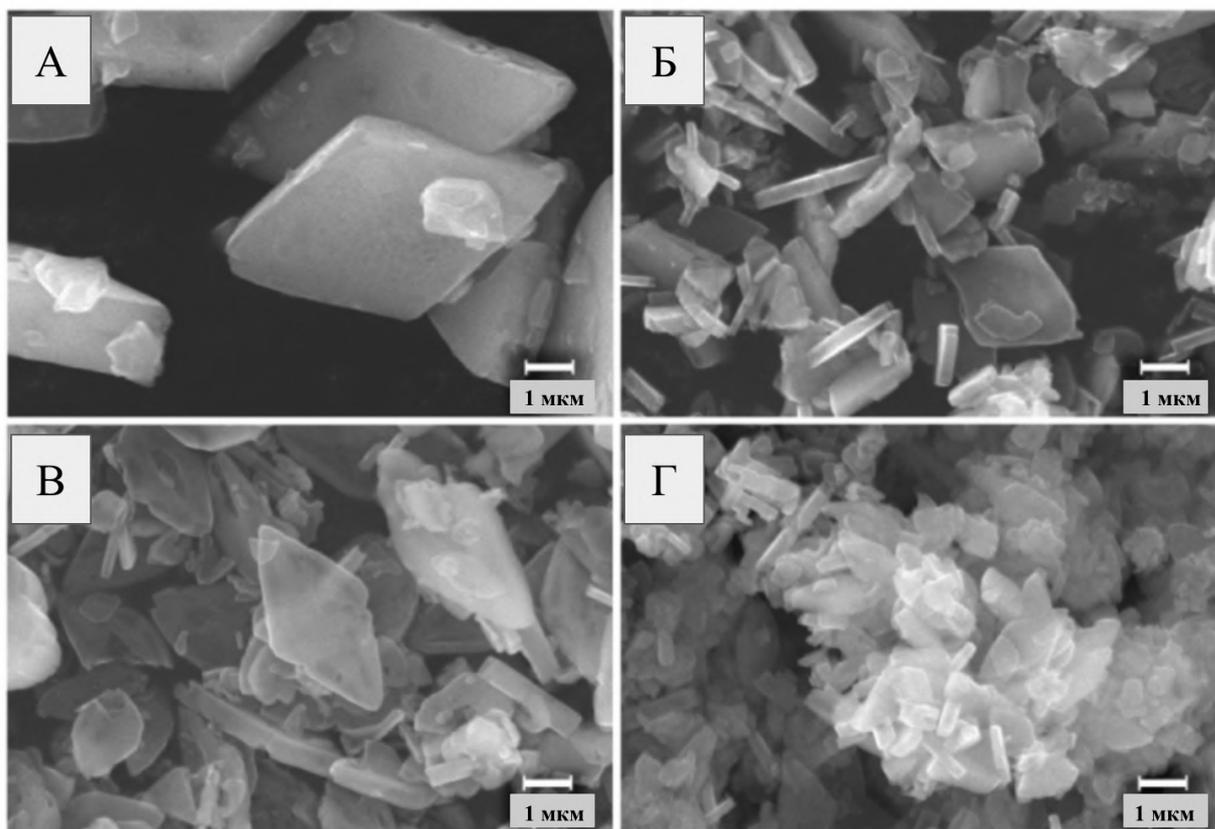


Рисунок 23. Микрофотографии СЭМ для LFP10 (а), LFP 20 (б), LFP35 (в), LFP65 (г).

Подобный эффект (уменьшение среднего размера частиц LiFePO_4 при увеличении исходной концентрации реагентов) наблюдался ранее в литературе для LiFePO_4 [138] и других материалов, получаемых с помощью гидротермального метода[140]. Обычно это связывают с увеличением числа центров нуклеации частиц при увеличении концентрации исходного раствора, что приводит к уменьшению среднего размера полученного ансамбля частиц. В случае синтеза LiFePO_4 по данной методике мы предполагаем, что для малых концентраций вследствие недостаточности времени для роста нового ансамбля частиц (ширина пика теплопоглощения, а фактически и длительность основного реакционного для LFP10 соответствует 9°C или 12 мин.).

В результате отжига с глюкозой при температуре 600°C объем элементарной ячейки полученных образцов существенно уменьшился. Разница объемов LFP65 и LFP10 уменьшилась в 4 раза по сравнению с объемами элементарных ячеек образцов до отжига; значение данного параметра составило $290.86(2) \text{ \AA}^3$ для LFP65 и $291.81(2) \text{ \AA}^3$ для LFP10. Этот факт находится в полном соответствии с ранее опубликованными данными[99]. Различие в объеме, которое не было устранено процедурой отжига, можно связать с вероятной нестехиометрией состава[141; 142].

Покрытые слоем углерода образцы были охарактеризованы с помощью гальваностатического циклирования. Было обнаружено значимое отличие в электрохимических свойствах, которое коррелирует с размером частиц и концентрацией исходных растворов. Так, LFP65 с средним размером частиц ~150-200нм демонстрирует 140 мАч/г, тогда как LFP10, представленный кристаллами линейным размером порядка нескольких микрометров ~18 мАч/г (см. рисунок 24):

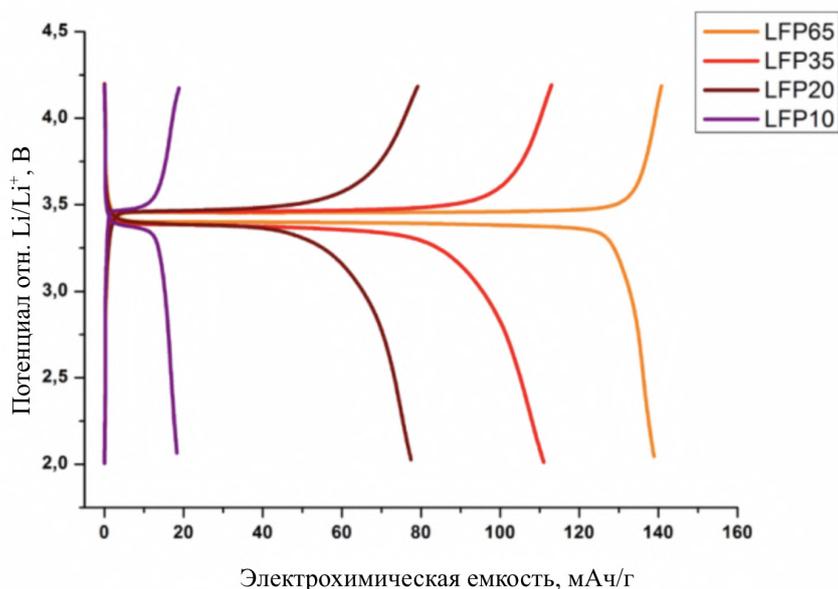


Рисунок 24. Зарядные и разрядные гальваностатические кривые, скорость циклирования C/5 для образцов LFP10-LFP65, покрытых слоем углерода.

В качестве выводов из этой части работы, можно отметить, что калориметрия Кальве была применена впервые для исследования процессов фазообразования трифилинов в ходе гидротермального синтеза. Было обнаружено различие пути протекания реакции в зависимости от концентрации исходных реагентов: в случае низких концентраций имеет место одностадийный процесс; в случае высоких $>0.35M$ были выделены 2 различные стадии. В случае растворов низких концентраций дегидратация вивианита с образованием саркопсита и дальнейшее осаждение целевой фазы $LiFePO_4$ происходят практически одновременно и не могут быть разрешены в условиях проведения эксперимента. Однако, в случае синтеза из раствора высокой концентрации выделяется вторая стадия, которая может быть отнесена к образованию трифилина из саркопсита.

Была установлена закономерность, связанная с уменьшением объема элементарной ячейки и размера частиц с ростом концентрации исходных растворов. Уменьшение объема элементарной ячейки коррелирует с существенным отличием электрохимических характеристик полученных образцов $LiFePO_4$. Полученные данные однозначно приводят к выводу о целесообразности синтеза $LiFePO_4$ только из растворов высоких концентраций. С

целью более точного определения причин низкой электрохимической емкости образцов, полученных из растворов низких концентраций, а также выявления других закономерностей в составе и структуре получаемых материалов была поставлена следующая задача – провести детальное исследование структуры материалов, полученных из растворов различных концентраций.

3.2. Исследование природы дефектов в LiFePO_4 , полученном гидротермальным методом синтеза.

Синтез и исследование структуры

В ходе исследования процессов фазообразования, протекающих при гидротермальном синтезе LiFePO_4 , было обнаружено, что электрохимические свойства существенно зависят от концентрации исходных растворов, достигая лишь 18 мАч/г для материала, полученного из разбавленного до 0.1М концентрации раствора. При увеличении концентрации исходного раствора до 0.65М материал демонстрирует 140 мАч/г.

В целях более детального исследования причины невысокой электрохимической активности материалов, полученных при низких концентрациях, мы изучили образцы LFP10-65, а также два дополнительно синтезированных из растворов очень низких концентраций ($<10^{-3}\text{М}$) образца комбинацией физико-химических методов (рентгеновская и нейтронная дифракция, ^{57}Fe Мессбауэровская спектроскопия, ИК спектроскопия, термогравиметрия, измерения магнитной восприимчивости). (см. таблицу 6).

Таблица 6. Синтетические условия получения образцов LiFePO_4 .

Образец	Концентрация исходного раствора (по Fe^{2+}), М	Условия проведения синтеза	Покрытие углеродом
LFP10	0.1	Выдержка при 190 °С в течение 3.5 ч.	Не проводилось
LFP20	0.2		
LFP35	0.35		
LFP65	0.65		
AB_C16	$1.7 \cdot 10^{-3}$	Нагревание до 210 °С в течение 45 мин, быстрое охлаждение и центрифугирование	Не проводилось
AB_C8	$3.4 \cdot 10^{-3}$		
Реф. образец LiFePO_4	0.907	Нагрев до 200 °С в течение 2ч, выдержка 1 ч.	Образец был покрыт углеродом

При применении метода Ритвельда уточнение параметров заселенности для позиций M_1 , M_2 , P_1 проводилось с учетом полной заселенности O_1 , O_2 , O_3 позиций. Предполагалось полное заселение позиций M_1 и M_2 ионами лития и железа. Результаты уточнения кристаллической структуры показали систематическое увеличение объема элементарной ячейки с уменьшением концентрации исходного раствора, дефицитом по фосфору и соответствующей ему нестехиометрии Li/Fe в M_1 и M_2 позициях (см. табл. 7).

Таблица 7. Кристаллографические данные и состав образцов LiFePO_4 .

Образец	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	Зас. M_1	Зас. M_2	Зас. P_1	Предполагаемый состав
LFP10	10.3696(2)	5.9976(1)	4.71249(9)	293.08(2)	0.909(2)Li 0.091(2)Fe	0.956(3)Fe 0.044(3)Li	0.872(4)	$\text{Li}_{0.953}\text{Fe}_{1.047}\text{P}_{0.872}\text{O}_4$
LFP20	10.3601(3)	5.9971(2)	4.7085(1)	292.54(2)	0.935(2)Li 0.065(2)Fe	0.954(3)Fe 0.046(3)Li	0.881(4)	$\text{Li}_{0.981}\text{Fe}_{1.019}\text{P}_{0.881}\text{O}_4$
LFP35	10.3527(2)	5.9943(1)	4.70563(9)	292.02(2)	0.950(2)Li 0.050(2)Fe	0.960(3)Fe 0.040(3)Li	0.899(3)	$\text{Li}_{0.989}\text{Fe}_{1.011}\text{P}_{0.899}\text{O}_4$
LFP65	10.3495(2)	5.9984(1)	4.70531(7)	292.11(1)	0.963(1)Li 0.037(1)Fe	0.965(2)Fe 0.035(2)Li	0.918(3)	$\text{Li}_{0.997}\text{Fe}_{1.003}\text{P}_{0.918}\text{O}_4$
$\text{LiFePO}_{4\text{реф}}$	10.32940(9)	6.00498(5)	4.69379(5)	291.146(6)	1.000(1)Li 0.000(1)Fe	0.947(2)Fe 0.053(2)Li	0.966(3)	$\text{Li}_{1.053}\text{Fe}_{0.947}\text{P}_{0.966}\text{O}_4$

Как было описано выше, чтобы получить более глубокое понимание причины наблюдаемой нестехиометрии по фосфору были синтезированы два образца с различной долей вакансий фосфора – АВ_С16 и АВ_С8. Эти образцы были получены гидротермально из очень разбавленных растворов с $C \sim 10^{-3}\text{M}$ (см. таблицу 6). Кристаллографические данные уточненной структуры данных образцов могут быть найдены в таблицах 8 и 9, межатомные расстояния в Приложении, таблицы 1, 2.

Таблица 8. Кристаллографические данные для образцов АВ_С16 и АВ_С8.

Образец	АВ_С16	АВ_С8
Формула	$\text{Li}_{0.93}\text{Fe}_{1.07}\text{P}_{0.84}\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.965}\text{Fe}_{1.035}\text{P}_{0.905}\text{O}_4$
Пространственная группа	$P2_1ma$	$P2_1ma$
a , Å	10.3676(2)	10.3385(2)
b , Å	5.9987(1)	5.9952(1)
c , Å	4.71309(9)	4.7011(1)
V , Å ³	293.12(2)	291.38(2)
Z	4	4

ρ , g/cm ³	3.539	3.568
Излучение	Co K _{α1} , $\lambda = 1.78892 \text{ \AA}$	Co K _{α1} , $\lambda = 1.78892 \text{ \AA}$
Диапазон съемки 2θ , град.	15.9 – 120.1	15.9 – 120.1
Число отражений	299	308
R _F , R _P , R _{WP}	0.027, 0.020, 0.027	0.017, 0.024, 0.032
Излучение	Нейтронный пучок, $\lambda = 1.54733 \text{ \AA}$	Нейтронный пучок, $\lambda = 1.54733 \text{ \AA}$
Диапазон съемки 2θ , град.	9.3 – 151.9	11.5 – 151.9
Число отражений	661	656
R _F , R _P , R _{WP}	0.028, 0.020, 0.026	0.018, 0.017, 0.022
Число уточняемых параметров	25	25

Уменьшение объема элементарной ячейки LiFePO₄ с увеличением концентрации исходной синтетической смеси также подтверждается сдвигом интенсивности отражений в сторону более высоких углов, в то время как сопутствующее изменение факторов заселенности проявляется как заметное изменение относительной интенсивности дифракционных пиков (рис. 25):

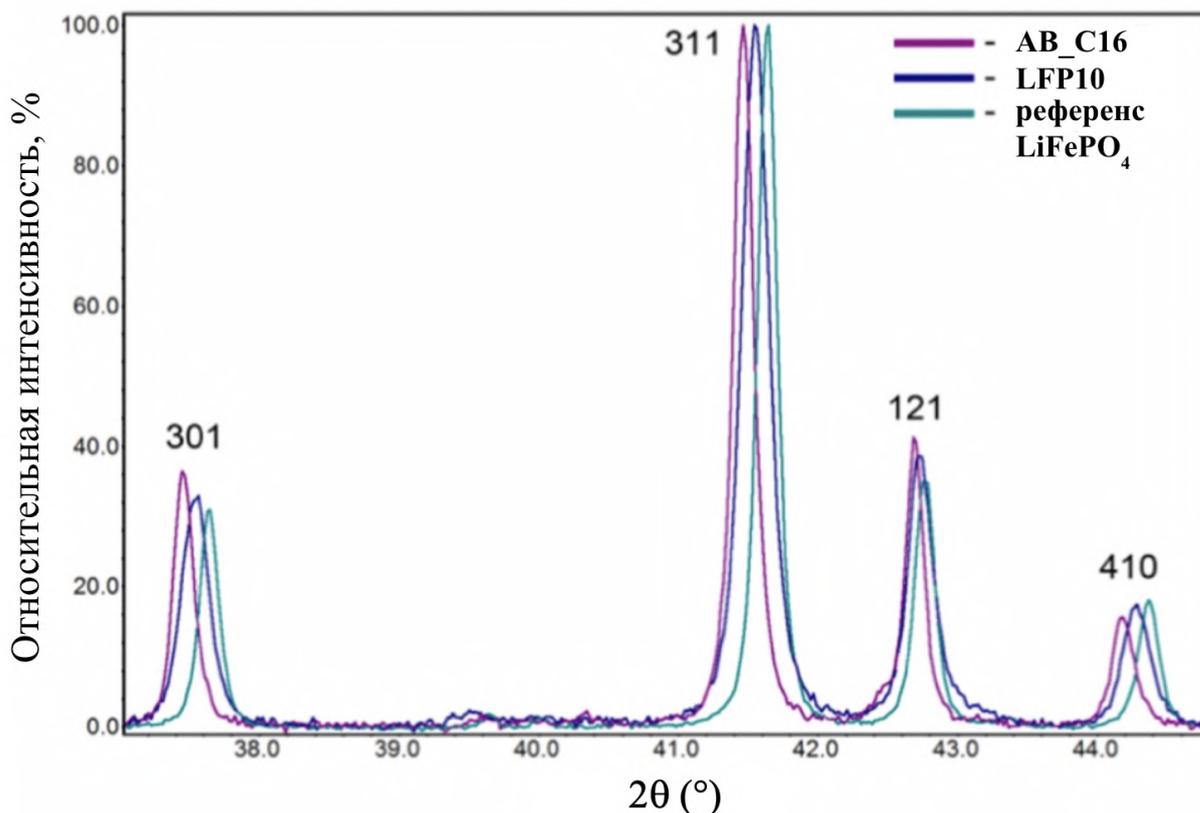


Рисунок 25. Репрезентативная область дифракционной картины для образцов АВ_С16, LFP10 и LiFePO₄ (референс).

Для образца LFP65 обнаружено практически полное отсутствие катионного разупорядочения - доля Li в M₂ позиции эквивалентна доле Fe в M₁ позиции, однако уменьшение концентрации раствора приводит к существенному избытку Fe в M₁ позиции, вплоть до двукратного избытка Fe_{M1} заселенности по сравнению с Li_{M2} заселенностью в случае образца АВ_С16. Однако, наиболее примечательной особенностью является дефицит фосфора, который увеличивается с 8% в LFP65 до ~13% в образце LFP10.

Результаты уточнения методом Ритвельда данных рентгеновской и нейтронной дифракции, полученных на образцах АВ_С16 и АВ_С8 однозначно показали совместное заселение Li и Fe по позициям M₁ and M₂. Это следует из результатов совместного уточнения данных рентгеновской и нейтронной дифракции методом Ритвельда, которые показали существенную разницу в факторах атомного рассеяния ($Z_{Li} = 3$, $Z_{Fe} = 26$, по данным рентгеновской дифракции) и высокого различия в факторах рассеяния и длин рассеяния нейтронов ($b_{Li} = -1.90$ фм, $b_{Fe} = 9.45$). В случае образца АВ_16 12.0% Fe находится в позиции M₁ и только лишь 5.2% Li замещает Fe в позиции M₂, вследствие чего состав является избыточным по Fe и дефицитным по Li (см. таблицу 9).

Таблица 9. Относительные атомные координаты (начало отсчета на (0,1/4,1/4)), факторы заселенности и параметры атомного смещения для АВ_С16 и АВ_С8. Первая строка параметра каждого атома относится к АВ_С16, вторая – АВ_С8.

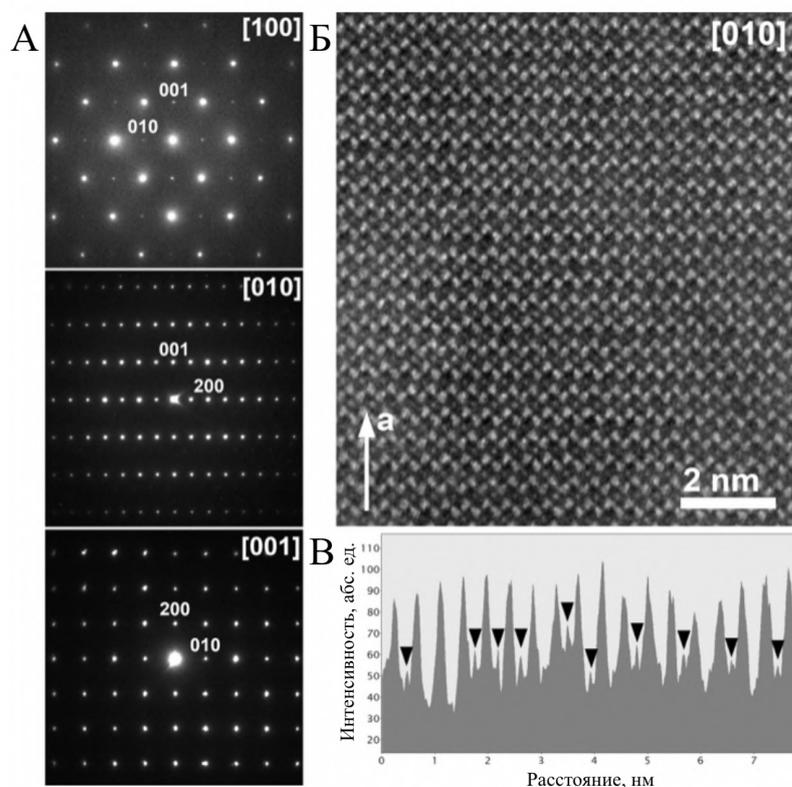
Атом	Позиция	Заселенность	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}, \text{Å}^2$
M1 ₁	4c	0.880(2)Li	-0.0164(2)	0.023(2)	0.047(2)	0.038(2)
		0.933(2)Li	-0.0090(1)	0.023(2)	0.018(3)	0.041(2)
M1 ₂	4c	0.120(2)Fe	0	0	0	0.038(2)
		0.067(2)Fe	0	0	0	0.041(2)
M2 ₁	2a	0.948(3)Fe 0.052(3)Li	0.28146(7)	1/4	0.9754(2)	0.0128(3)
		0.968(3)Fe 0.032(3)Li	0.28143(6)	1/4	0.9756(2)	0.0123(3)
M2 ₂	2b	0.948(3)Fe 0.052(3)Li	-x(M2 ₁)	3/4	-z(M2 ₁)	0.0128(3)
		0.968(3)Fe 0.032(3)Li	-x(M2 ₁)	3/4	-z(M2 ₁)	0.0123(3)
P1 ₁	2a	0.841(4)	0.0950(2)	1/4	0.4165(3)	0.0064(4)
		0.906(3)	0.0953(1)	1/4	0.4178(2)	0.0084(4)
P1 ₂	2b	0.841(4)	-x(P1 ₁)	3/4	-z(P1 ₁)	0.0064(4)
		0.906(3)	-x(P1 ₁)	3/4	-z(P1 ₁)	0.0084(4)
O1 ₁	2a	1	0.0966(2)	1/4	0.7381(4)	0.0188(4)
		1	0.0970(2)	1/4	0.7393(4)	0.0176(4)
O1 ₂	2b	1	-x(O1 ₁)	3/4	-z(O1 ₁)	0.0188(4)
		1	-x(O1 ₁)	3/4	-z(O1 ₁)	0.0176(4)
O2 ₁	2a	1	0.4545(2)	1/4	0.2089(4)	0.0197(5)
		1	0.4556(1)	1/4	0.2067(3)	0.0191(4)
O2 ₂	2b	1	-x(O2 ₁)	3/4	-z(O2 ₁)	0.0197(5)
		1	-x(O2 ₁)	3/4	-z(O2 ₁)	0.0191(4)
O3 ₁	4c	1	0.1644(2)	0.0440(2)	0.2814(2)	0.0200(3)
		1	0.1657(1)	0.0460(2)	0.2833(2)	0.0198(3)
O3 ₂	4c	1	-x(O3 ₁)	-y(O3 ₁)	-z(O3 ₁)	0.0200(3)
		1	-x(O3 ₁)	-y(O3 ₁)	-z(O3 ₁)	0.0198(3)

Уточненный фактор заселенности позиции P₁ в случае образца АВ_С16 уменьшается до 0.84, что свидетельствует о значительном дефиците фосфора в структуре LiFePO₄. В этом случае катионы, находящиеся в позиции M₁ приобретают необычно высокие значения

параметра атомного смещения $U_{iso} = 0.065\text{\AA}^2$ который может свидетельствовать о статическом смещении этих катионов из центра инверсии - позиции M_1 в стандартной структуре трифилина, описываемой пространственной группой $Pnma$.

Вероятное понижение симметрии было изучено с помощью электронной дифракции (ЭД). Из дифракционной картины, снятой в проекции $[100]$ (рисунок 26, а) следует что Ok_l , $k+l \neq 2n$ вследствие исчезновения плоскости симметрии n общая симметрия понижается до $P2_1ma$, ацентрической подгруппы $Pnma$. Моноклинная группа симметрии $P112_1/a$ также может быть предложена исходя из картины полученных отражений, но в ней не исчезает центр инверсии и, более того, не было обнаружено моноклинного расщепления по результатам рентгеновской и нейтронной дифракции. Уточнение параметров исходя из $P2_1ma$ пространственной группы привело к обнаружению статистически значимого смещения катионов Li_{M1} на $0.309(9)\text{\AA}$ от центра инверсии, когда как Fe_{M1} атом находится на своей $(0,0,0)$ позиции. Это смещение уменьшило параметр атомного смещения для позиции M_1 в 2 раза. В других позициях не наблюдается заметных сдвигов в centrosymmetрической структуре и поэтому мы были ограничены их centrosymmetрическими положениями в рамках окончательного уточнения.

. Экспериментальные, расчетные и разностные профили рентгеновской и электронной дифракции приведены на рисунке 26.



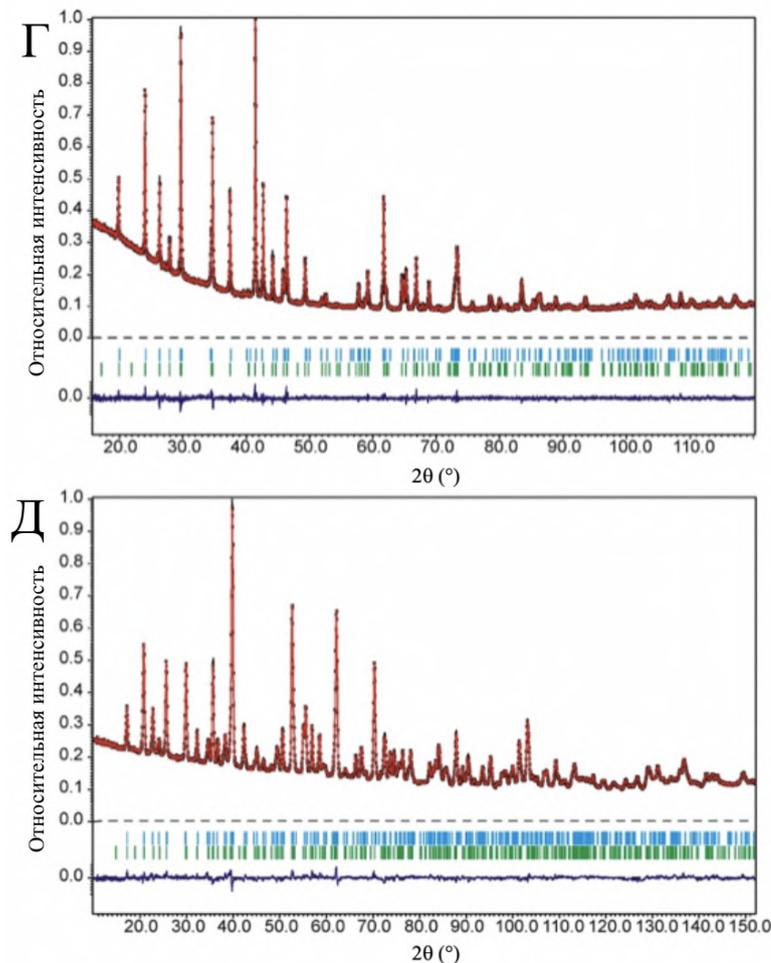


Рисунок 26. Результаты исследования LiFePO_4 с дефицитом фосфора, образец АВ_С16. а) Электронная дифракция вдоль основной оси. Рефлексы $0kl$, $k+l \neq 2n$ на микрофотографии [100] имеют слабую интенсивность. б) микрофотография в проекции [010] демонстрирующая существенную заселенность позиции M_1 атомами Fe; атомы видимы как слабые точки, центрирующие искаженные шестиугольники FeM_2 и P. в) Профиль интенсивности снятый вдоль оси C с помощью темнопольного изображения в высокоугловых рассеянных электронах : высокие пики это FeM_2 /P столбцы, более слабые пики между (помечены стрелками) - FeM_1 г, д) Экспериментальная (черная), расчетная (красная) и разностная (темно-синяя) дифрактограмма, полученная с помощью рентгеновской и нейтронной дифракции соответственно. Светло-синие столбцы отмечают позиции рефлексов в фазе $P2_1ma$, зеленые - рефлексы примесной фазы Li_3PO_4 (7.0(4) массовых%).

Для сравнения, было проведено исследование с помощью просвечивающей микроскопии ТЕМ на образце сравнения LiFePO_4 ($\text{LFP}_{\text{реф}}$). Этот образец был приготовлен гидротермальным методом из 0.907М раствора, в >500 более концентрированного по сравнению с раствором, из которого был синтезирован образец АВ_С16. Для данного

образца не было обнаружено отклонения от группы симметрии $R\bar{3}m$, а отношение P/Fe близко к стехиометрическому.

Мессбауэровская и ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ, магнитные и электрохимические свойства.

Данные, полученные в результате уточнения структур и анализа РСЛМА образцов АВ_С8 и АВ_С16 могут быть описаны составами $\text{Li}_{0.93}\text{Fe}_{1.07}\text{P}_{0.84}\text{O}_4$ (АВ_С16) и $\text{Li}_{0.965}\text{Fe}_{1.035}\text{P}_{0.905}\text{O}_4$ (АВ_С8) на базе P/Fe отношения. Указанные составы предполагают наличие существенной доли Fe^{3+} в структуре трифилина, порядка 50-60% от общего количества железа. Для оценки валентного состояния Fe в данных образцах была применена ^{57}Fe Мессбауэровская спектроскопия. Спектр образца АВ_С16, снятый при комнатной температуре ($T \gg T_N$) представлен на рисунке 27, спектр образца АВ_С8, снятый в аналогичных условиях – на рисунке 28.

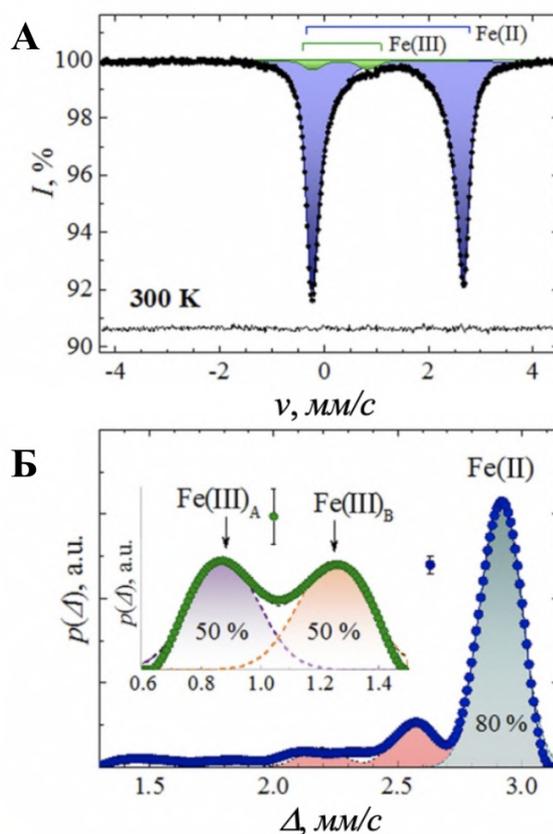


Рисунок 27. а) ^{57}Fe Мессбауэровский спектр для образца АВ_С16, снятый при $T \gg T_N$. б) Распределение квадрупольного расщепления $p(\Delta)$ полученное в результате моделирования компонент Fe(II) and Fe(III).

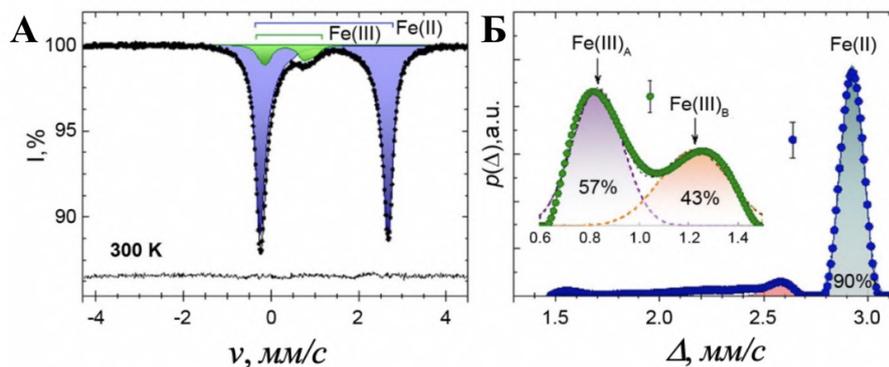


Рисунок 28. ^{57}Fe Мессбауэровский спектр для образца АВ_С8, снятый при $T \gg T_N$ б) Распределение квадрупольного расщепления, полученное с помощью моделирования компонент Fe(II) and Fe(III).

По данным Мессбауэровской спектроскопии, в образцах АВ_С16 и АВ_С8 было обнаружено присутствие ионов Fe(III), 4(1)% и 10(1)% соответственно. Это не соответствует предыдущей оценке, поэтому для этих образцов должен быть предложен альтернативный механизм компенсации заряда. Картирование РСЛМА для обоих образцов показало гомогенность химического состава, а также отсутствие каких-то других элементов, которые могли бы сделать вклад в компенсацию заряда. С другой стороны, инфракрасный спектр образцов АВ_С16 и АВ_С8, который сравнивали со стехиометрическим образцом позволил обнаружить ценную информацию, которая может быть использована для объяснения механизма компенсации заряда (рисунок 29):

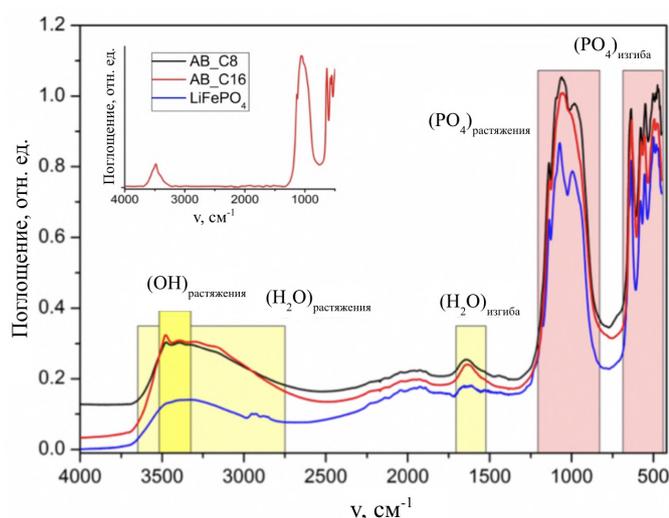


Рисунок 29. Инфракрасный (ИК) спектр образцов АВ_С16, АВ_С8 и образца сравнения – стехиометрического LiFePO_4 . Вставка показывает ИК спектр АВ_С16 после удаления вклада компоненты H_2O . Колебания (моды растяжения-сжатия OH^- группы) формируют пики в

районе 3500 см^{-1} . Спектр в диапазоне до 1250 см^{-1} одинаков для всех трех образцов и возникает из мод вибрационных колебаний фосфатных групп[143].

Диапазон длин волн $1250\text{--}3750\text{ см}^{-1}$ содержит в себе широкие и отчетливые полосы поглощения, приписываемых H_2O и OH^- . Очень широкая полоса на $\sim 3300\text{ см}^{-1}$ и более отчетливая, но менее интенсивная полоса на $\sim 1630\text{ см}^{-1}$ демонстрируют близкое сходство с ИК-спектром жидкой воды, где они отражают моды растяжения и изгиба соответственно[143]. В случае данного эксперимента это может быть атмосферная вода или вода, адсорбированная кристаллитами. После полос H_2O , отчетливые включения в спектр присутствуют на $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ для образцов АВ_С16 и АВ_С8, но практически отсутствует в образце LFP_{ref} . Два наиболее значимых адсорбционных пика на 3390 и 3480 см^{-1} могут быть описаны колебаниями растяжения-сжатия OH^- групп, связанных с кристаллической структурой (см вставку на рисунке 29, где вклад H_2O удален для наглядности)[144–146]. Таким образом, мы делаем вывод, что компенсация зарядов в трифилинах, дефицитных по фосфору происходит посредством замещения фосфатных групп PO_4^{3-} на OH^- группы. Данный процесс может быть представлен следующей модельной реакцией: $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow m\text{O}^{2-} + n\text{OH}^-$ ($n = 1\text{--}4$, $m+n = 4$). Мы назвали трифилины с таким типом замещения как “гидротрифилины”.

Термогравиметрический анализ с масс-спектрометрией для образца АВ_С16 показал, что существенная потеря воды образцом происходит в две стадии при ~ 350 и $450\text{ }^\circ\text{C}$ и сопровождается общей потерей массы 2.9% , что соответствует потере 3.4 весовых % воды, предполагая формулу $\text{Li}_{0.9}\text{Fe}_{1.1}(\text{PO}_4)_{0.85}(\text{OH})_{0.6}$.

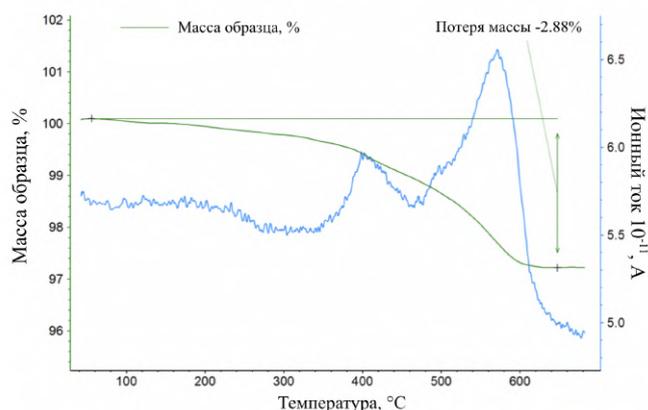


Рисунок 30. Результаты термогравиметрического анализа для образца АВ_С16. Зеленая кривая демонстрирует зависимость массы образца от температуры.

Значение n для установления формулы дефицитных по фосфору трифилинов может быть выведено из объединения результатов уточнения Ритвельда (эти данные также подтверждены результатами анализа РСЛМА) и формальной степени окисления Fe определенной из результатов ^{57}Fe Мессбауэровской спектроскопии. Химический состав

был рассчитан и округлен до формул $\text{Li}_{0.9}\text{Fe}^{3+}_{0.03}\text{Fe}^{2+}_{1.07}(\text{PO}_4)_{0.85}(\text{OH})_{0.6}$ и $\text{Li}_{0.97}\text{Fe}^{3+}_{0.05}\text{Fe}^{2+}_{0.99}(\text{PO}_4)_{0.9}(\text{OH})_{0.4}$ для образцов АВ_С16 и АВ_С8 соответственно, что показало значение n равное примерно 4.

Стоит отметить, что замещение $\text{XO}_4^{3-} \rightarrow 4\text{OH}^-$ хорошо известно для силикатов, которые образовывались в гидротермальных условиях[147]. Этот тип замещения приводит к гидрогарнатам (гидроксильрованным кальциево-алюминиевым силикатам) [148][149] и дефектам гумитового типа в оливинах $n(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4 \cdot m\text{Mg}_2\text{□}_{\text{Si}}(\text{OH})_4$ (□ - вакансия)[150][151]. На основе данных ИК спектра присутствие компоненты, соответствующей H_2O в натуральном трифиллине ранее было ассоциировано с вакансиями фосфора[152]. Однако, по нашим данным, замещение PO_4^{3-} гидроксильными группами никогда не рассматривалось в контексте дефектов LiFePO_4 и в целом для катодов литий-ионных аккумуляторов. Важно отметить, что образцы АВ_С16 и АВ_С8 были приготовлены в режиме быстрого нагревания и охлаждения, с пропуском шага выдержки на высокой температуре. Вследствие этого можно заключить, что эти высокодефектные материалы формируются при кинетическом, а не термодинамическом контроле.

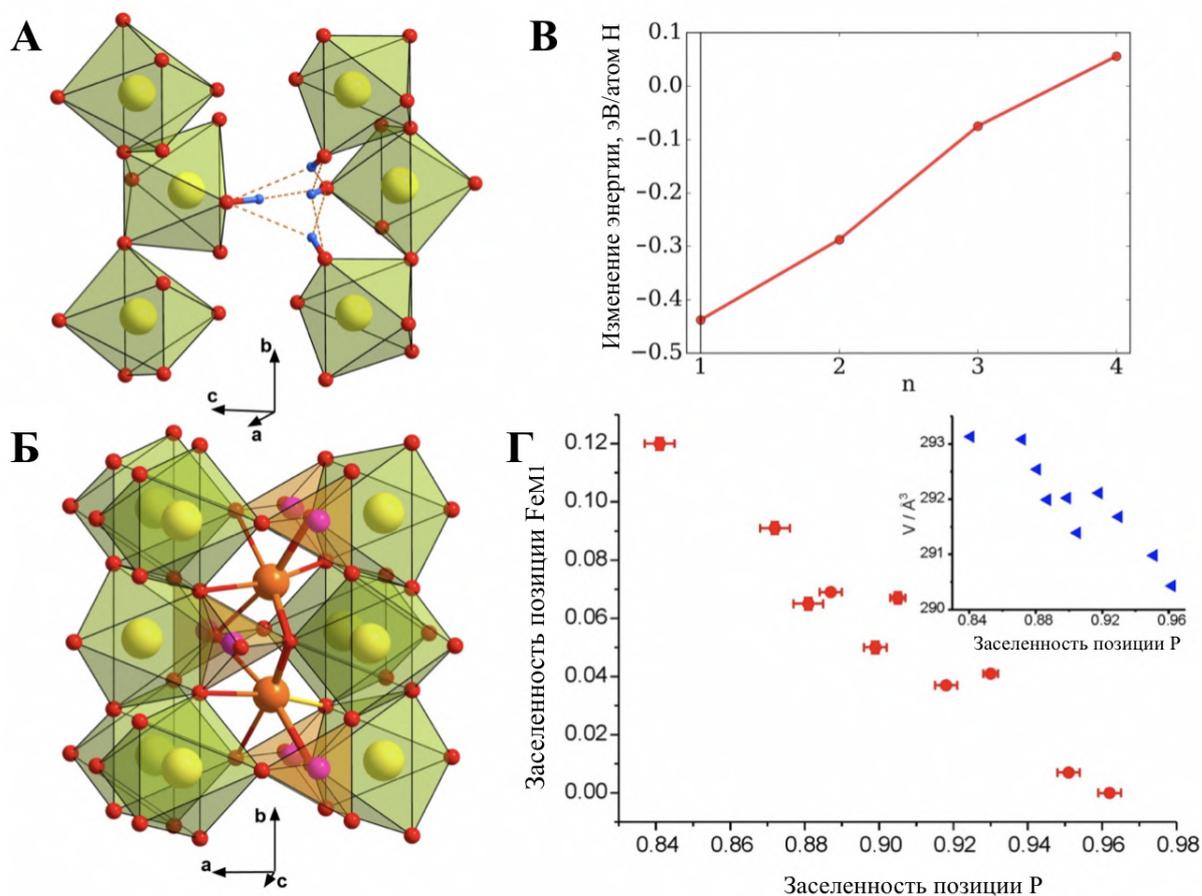


Рисунок 31. Кристаллохимия замещения $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow [(\text{OH})_4]^{4-}$. а) Расположение протонов в $[(\text{OH})_4]^{4-}$ кластере, полученное из расчетов DFT. Короткие ковалентные связи О-Н показаны

толстыми двухцветными линиями, водородные связи изображены пунктирными линиями.

б) Картина замещения катионов Li в ацентрической структуре $P2_1ma$. Укороченные Li-O1 и Li-O2 связи показаны более толстыми линиями. Катионы Fe и P находятся в зеленом октаэдре и желтом тетраэдре, соответственно. Атомы Li и O представлены как большие коричневые и маленькие красные сферы, соответственно

в) Оценка на основе DFT изменения энергии вследствие добавления n атомов водорода в P вакансию относительно твердой H_2O

г) Изменение содержания Fe в M_1 как функция заселения позиции P. График демонстрирует зависимость объема элементарной ячейки от степени заселенности позиций фосфора.

Так как зарядовая компенсация с помощью увеличивающейся доли иона железа (III) ограничена восстановительными условиями в ходе синтеза, структура адаптируется другим путем – с помощью увеличения содержания железа и за счет уменьшения доли ионов лития. Кристаллографические данные продемонстрировали, что увеличение дефектности по фосфору происходит наряду с существенным увеличением доли Fe в позиции M_1 и сопутствующим увеличением объема элементарной ячейки почти на 2\AA^3 по сравнению с объемом 291.4\AA^3 характерным для упорядоченного $LiFePO_4$ [117]. Это эффект резко отличается от катионного разупорядочения в чистом виде, при котором происходит перераспределение Fe и Li по M_1 и M_2 позициям без изменения общего соотношения Li/Fe. В случае трифилинов, дефектных по фосфору P, доля Fe_{M_1} существенно превышает долю Li_{M_2} . Таким образом, замещение $PO_4^{3-} \rightarrow mO^{2-} + nOH^-$ является причиной одновременного увеличения доли Fe по отношению к Li для компенсации избыточного отрицательного заряда, что приводит к блокированию литиевых каналов. В результате зарядовой компенсации и катионного разупорядочения, общая доля Fe в позиции M_1 в 2 раза больше, чем доля Li в позиции M_2 для образцов, дефектных по фосфору $>10\%$.

Обнаруженные дефекты в структуре “гидротрифилинов” приводят к низким удельным энергетическим характеристикам дефицитных по фосфору образцов. Исходный материал АВ_С8 продемонстрировал емкость около 30 мАч/г в Li полуячейке. Образец АВ_С16 показал еще более низкую емкость <10 мАч/г (около 5% от теоретической емкости $LiFePO_4$), отражая этим показателем существенный рост миграционных барьеров для Li. Разрядная емкость образца сравнения LFP_{ref} лишь немного превосходит 60 мАч/г. Это в несколько раз больше, чем электрохимическая емкость материала АВ_С16, но все еще существенно ниже теоретической емкости, вероятнее всего вследствие низкой электронной проводимости. При этом отжиг с источником углерода существенно увеличивает электрохимические характеристики (см. рисунок 32):

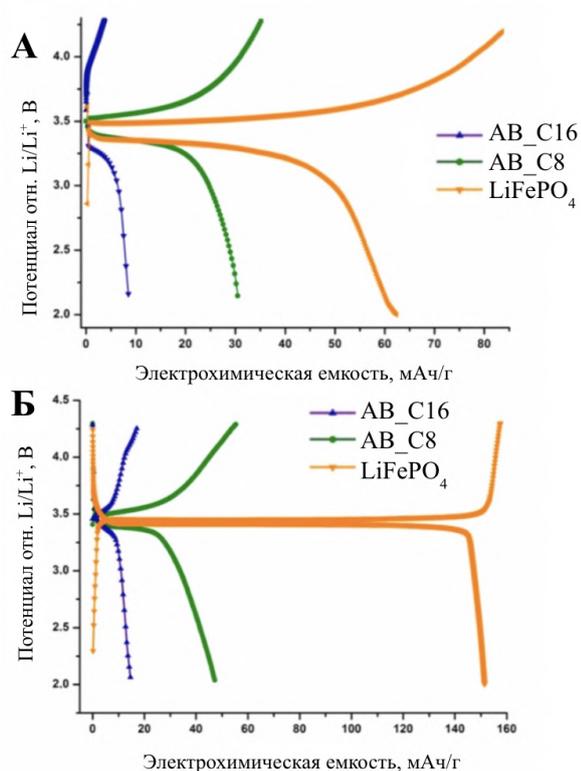


Рисунок 32. Электрохимически кривые заряда-разряда для образцов АВ_С16, АВ_С8 и образца сравнения – стехиометрического LiFePO₄ (а) до отжига (б) после отжига с глюкозой при 600⁰С.

В ходе работы, наше внимание привлекли методики отжига LiFePO₄ как возможный путь оптимизации работы этого материала для применения в батареях[99][110]. Покрытие полученных трифилинов углеродом с помощью отжига с глюкозой при температуре 600 °С в токе Ar уменьшает, но не убирает полностью дефектность по Р. При этом отношение Li/Fe становится близким к стехиометрическому. Кроме изменения параметров элементарной ячейки, отжиг приводит к формированию примесной фазы с $d = 3.034, 2.940 \text{ \AA}$, которая была идентифицирована как Fe₂P₂O₇[153]. После нанесения углеродного покрытия, емкость образцов АВ_С16 и АВ_С8 возросла до 15 и 50 мАч/г, соответственно. Однако, это существенно ниже емкости, продемонстрированной референсным образцом LiFePO₄ - 152 мАч/г.

Влияние замещения PO₄³⁻ → mO²⁻+nOH⁻ на магнитные свойства было изучено с помощью нейтронной порошковой дифракции и магнитных измерений. Магнитные восприимчивости данных образцов очень похожи на приведенные в литературе для гидротермально приготовленных образцов LiFePO₄[109],[92]. Стоит отметить, что температуры Нееля обоих дефектных образцов ниже, чем T_N = 52К для стехиометрического LiFePO₄[154]: T_N АВ_С16 = 45К, T_N менее дефектного образца АВ_С8 = 50К (см. рисунок 33).

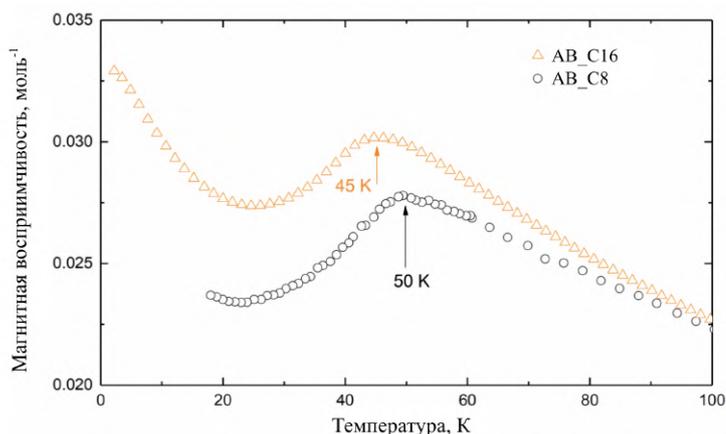


Рисунок 33. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для образцов АВ_С16 и АВ_С8. Температуры Неэля для указанных образцов отмечены стрелками и составляют 45К и 50К соответственно.

Уменьшение температуры Нееля может быть вызвано увеличенной разупорядоченностью структуры и ранее упомянутой магнитной фрустрированностью связанной с наличием ионов Fe в позиции M_1 . Размер частиц также может влиять на температуру Нееля. Например, небольшое снижение температуры Нееля T_N с 52 до 49К было обнаружено для $LiFePO_4$ в случае уменьшения среднего размера частиц с 315нм до 50нм[155], однако в нашем случае образцы АВ_С16 и АВ_С8 демонстрируют приблизительно равный размер частиц порядка несколько сотен нм, однако при этом T_N существенно отличается. Понижение температуры Нееля, таким образом, можно рассматривать как “отпечаток”, присущий замещению $PO_4^{3-} \rightarrow mO^{2-} + nOH^-$, который может быть использован для проверки качества образцов $LiFePO_4$ получаемых гидротермально.

В рамках исследования химии дефектов трифилинов, полученных с помощью гидротермального синтеза, мы продемонстрировали, что полианионная подрешетка $LiFePO_4$ склонна к $PO_4^{3-} \rightarrow mO^{2-} + nOH^-$ замещению при образовании в данных синтетических условиях. Твердые растворы “гидротрифилинов” состава $Li_{1-x}Fe_{1+x}(PO_4)_{1-y}(OH)_{4y}$ были получены с помощью синтеза из растворов очень низких концентраций. Благодаря получению в восстановительных условиях, “гидротрифилины” содержат сравнительно малую долю иона железа (III), и зарядовая компенсация, которая неизбежно должна возникнуть вследствие $PO_4^{3-} \rightarrow [(OH)_4]^{4-}$ осуществляется через снижение отношения Li/Fe, что в свою очередь приводит к сильной корреляции между долей Fe в позиции M_1 и дефицитом по фосфору. Таким образом, гидрофилинный тип замещения является основным фактором, приводящим к дефициту лития в структуре и увеличению заселенности Fe в каналах диффузии Li, которая, по нашим данным, может достигать 12%.

Химия дефектов материалов со структурой LiFePO_4 гораздо более богата, чем это предполагалась ранее. Наши результаты свидетельствуют о необходимости повторной проверки множества предыдущих наблюдений, такие как увеличенный объем элементарной ячейки и увеличение заселенности Fe_{M1} в структуре материалов, полученных при низких температурах ($<200^\circ\text{C}$), в контексте их возможности анионной нестехиометрии вследствие частичного замещения фосфора на гидроксильные группы. Такое “гидротрифиллинное” замещение вносит радикальные изменения в кристаллическую структуру, делая ее нецентросимметричной из-за согласованных смещений Li из центра каналов и последующего укорочения связей Li-O. Это увеличивает активационные барьеры для Li в месте с замещением Fe_{M1} , что негативно влияет на электрохимические свойства. Гидротрифиллинное замещение уменьшает температуру антиферромагнитного упорядочения, что может быть использовано как индикатор дефектности гидротермально полученных образцов. Нестехиометрия, возникающая благодаря этому замещению зависит от общей концентрации прекурсора и восстановителя в реакционной смеси. Из этого следует, что это важные параметры, которые необходимо контролировать для контроля химического состава и концентрации дефектов LiFePO_4 , получаемого в ходе гидротермального синтеза.

По нашим данным, получение образцов LiFePO_4 , демонстрирующих электрохимические характеристики, подходящие для практического применения из растворов низких концентраций бесперспективно.

3.3. Синтез LiFePO_4 комбинированным гидро-сольвотермальным методом

Следующим этапом работы стала разработка новой синтетической методики получения LiFePO_4 . Методика разрабатывалась на основе предположения о прямом превращении $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ в LiFePO_4 в ходе реакции, которое следует из литературных данных[95]. Особенность данной методики заключалась в предварительном смешении H_3PO_4 и LiOH с образованием осадка Li_3PO_4 , который подвергался выдержке в течение нескольких часов. К полученному осадку добавлялись соли d-металлов и затем проводилась комбинированная сольвотермальная обработка (в качестве растворителя использовалась смесь воды и этиленгликоля) при интенсивном перемешивании.

С помощью данного подхода был получен однофазный образец LiFePO_4 . Параметры элементарной ячейки $\mathbf{a} = 10.327(4) \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 5.9929(2) \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 4.6995(2) \text{ \AA}$, $\mathbf{V} = 290.9(3) \text{ \AA}^3$

соответствуют литературным данным[127; 156]. Морфология частиц исследовалась с помощью СЭМ (рисунок 34).

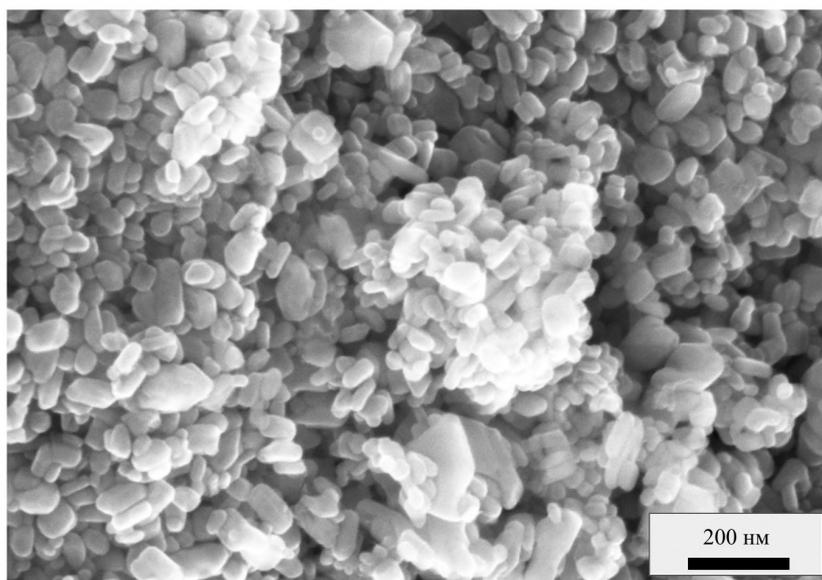


Рисунок 34. Микрофотография СЭМ синтезированного образца LiFePO_4 .

Микроструктура полученных образцов представлена кристаллитами с средней толщиной 20-40 нм и линейными размерами 100-200 нм. Направление наименьшей толщины частиц, определенное с помощью электронной дифракции, совпадает с направлением [010] элементарной ячейки пространственной группы $R\bar{3}m$ и направлением диффузии ионов лития в катодных материалах со структурой трифилина. В режиме быстрого разряда электроды, содержащие LiFePO_4 воспроизводимо продемонстрировали привлекательные характеристики, в том числе на очень высоких токах нагрузки (20С, 50С), данные представлены на рисунке 35:

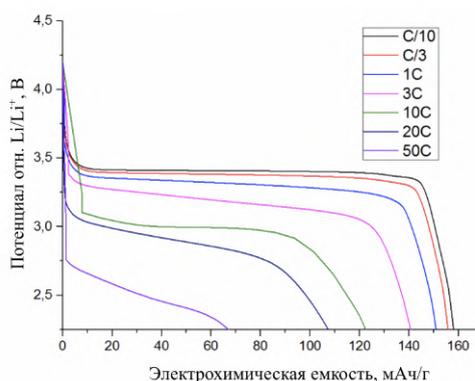


Рисунок 35. Гальваностатические кривые LiFePO_4 в режиме быстрого разряда на скоростях C/10-50С. Заряд производился на скорости C/10.

Данные, полученные в ходе гальваностатического циклирования показали, что полученный LiFePO_4 продемонстрировал емкость, близкую к теоретической, на скоростях циклирования C/10-1C, причем увеличение тока нагрузки в 10 раз привело к падению характеристик менее, чем на 5%.

В режиме быстрого заряда LiFePO_4 продемонстрировал следующие характеристики (см. рисунок 36):

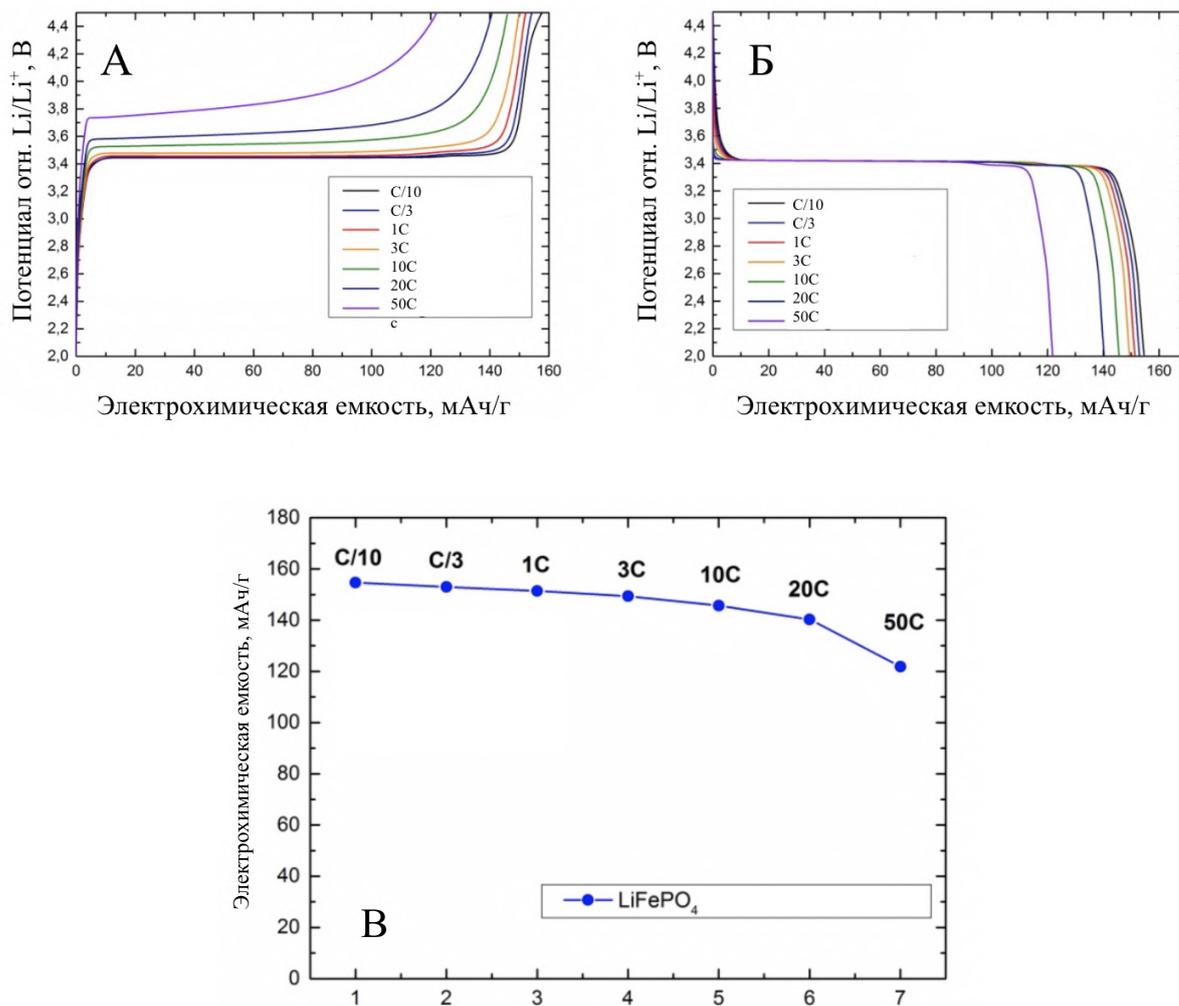


Рисунок 36. А) Гальваностатические (зарядные) кривые LiFePO_4 в режиме быстрого заряда C/10-50C Б) Гальваностатические (разрядные) кривые LiFePO_4 – разряд на скорости C/10 после быстрого заряда В) График зависимости значений разрядной емкости LiFePO_4 на скорости C/10, полученные в режиме быстрого заряда C/10-50C (заряд производился до достижения потенциала 4.5В).

В режиме “быстрого заряда” материал LiFePO_4 продемонстрировал привлекательные характеристики. Так, на скоростях C/10-1C увеличение скорости заряда

практически не влияет на демонстрируемую при последующем разряде емкость: заряд вплоть до 20С позволяет зарядить материал >80% от теоретической емкости, заряд на 50С - на >70%. Такие характеристики, несомненно, имеют перспективу практического применения в сферах, требующих быстрого и безопасного заряда аккумулятора с дальнейшим длительным разрядом.

По полученным данным, LiFePO_4 продемонстрировал привлекательные электрохимические характеристики при циклировании в режимах высокой мощности, что свидетельствует о высокой проводимости и низком диффузионном барьере для лития. Достигнутые характеристики являются достаточными для применения полученных материалов в коммерческих образцах высокомоощных аккумуляторов.

3.4. Исследование фазовых превращений в процессе (де)интеркаляции лития в LiFePO_4

Для изучения взаимосвязи между химией дефектов и электрохимическими свойствами материалов на основе структуры трифилина, синтезированных сольвотермально, был проведен тщательный анализ поведения фазовых превращений, валентного состояния и локального окружения ионов железа в ходе циклирования.

Для анализа фазовых превращений в ходе процесса интеркаляции/деинтеркаляции Li^+ был использован метод рентгеновской дифракции синхротронного излучения, примененный в режиме *operando*. Результаты обработки дифрактограмм, и зависимость фазового состава образца от степени извлечения лития представлены на рисунке 37. Расчеты были проведены на базе анализа изменения характеристик отражений 211/020 полученной дифрактограммы.

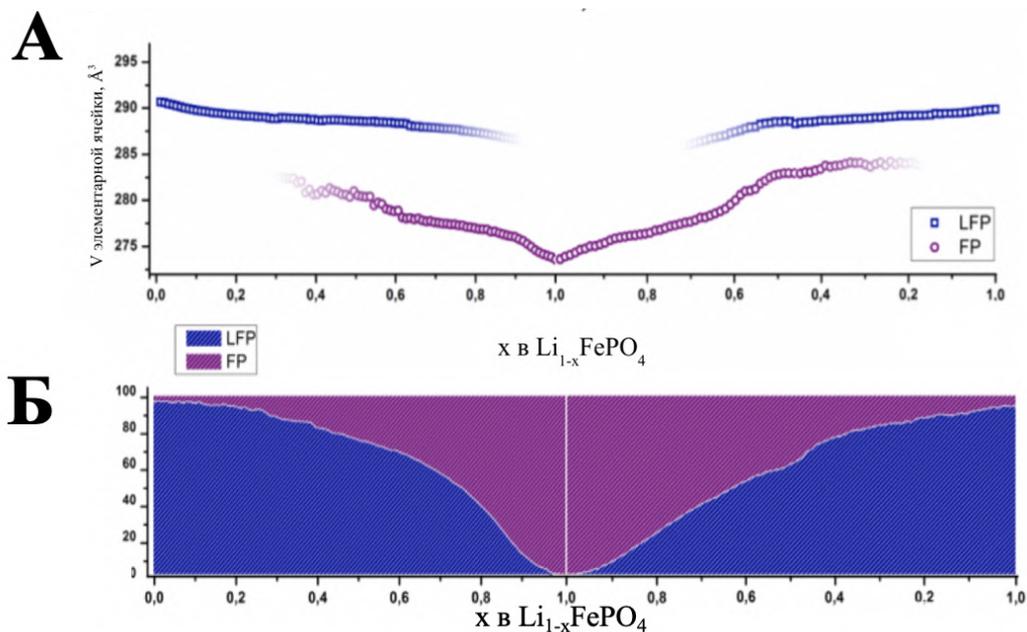


Рисунок 37. Результаты последовательного уточнения по методу Ритвельда набора дифрактограмм, зарегистрированных при циклировании на скорости $C/3$: объем элементарной ячейки и массовая доля каждой присутствующей фазы для образца LiFePO_4 (LFP – литированная, FP – делитированная фаза).

Данные, полученных в результате последовательного уточнения методом Ритвельда экспериментальных данных SXRД подтвердили, что $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) демонстрирует двухфазный механизм (де)интеркаляции лития Li^+ , что соответствует литературным данным [157][158]. Однако, параметр элементарной ячейки обеих фаз, $\text{Li}_{1-\alpha}\text{FePO}_4$ и гетероцита $\text{Li}_\beta\text{FePO}_4$ ($\alpha, \beta \ll 1$) отличаются существенно на всем протяжении области x . Отношение трифилин/гетероцит в $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ изменяется нелинейно в зависимости от степени извлечения/внедрения лития x . На заряде для состава $\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$ это отношение равно $\sim 75:25$ масс.%. На разряде это отношение изменяется и становится равным $60:40$ масс.%. Такая нелинейность может быть свидетельством наличия увеличенной области твердого раствора.

Мессбауэровский спектр, полученный в режиме *in situ*, демонстрирует, что спектры всех исходных электродных материалов содержат в себе квадрупольный дублет Fe(1) в качестве основной компоненты (рисунок 38, а). Изомерный сдвиг данного дублета (δ_1) и значение квадрупольного расщепления (Δ_1) находятся в соответствии с литературными данными ($\delta \approx 1.22$ мм/сс и $\Delta \approx 2.94$ мм/с) для Fe^{2+} в LiFePO_4 со структурой трифилина [159–163].

Дополнительно, нами был отмечен другой парамагнитный дублет Fe(2) (рисунок 38, а) с асимметричными и расширенными компонентами, указывающими на неоднородное окружение железа в кристаллической решетке. Изомерный сдвиг данной компоненты (~ 0.42 mm/s) соответствует ионам железа со степенью окисления "+3". Общая доля этой компоненты составляет $\sim 10\%$ для всех изученных материалов. Чтобы объяснить субспектр Fe(2), мы реконструировали функции распределения $p(\Delta)$ квадрупольного расщепления, предполагая линейную корреляцию δ и Δ [134],[133]. Для всех изученных материалов, полученные распределения $p(\Delta)$ имели бимодальный профиль (рисунок 38, б) с максимумами Fe(2)_А и Fe(2)_В на $\Delta_A \approx 0.4$ мм/с и $\Delta_B \approx 1.0$ мм/с, соответственно.

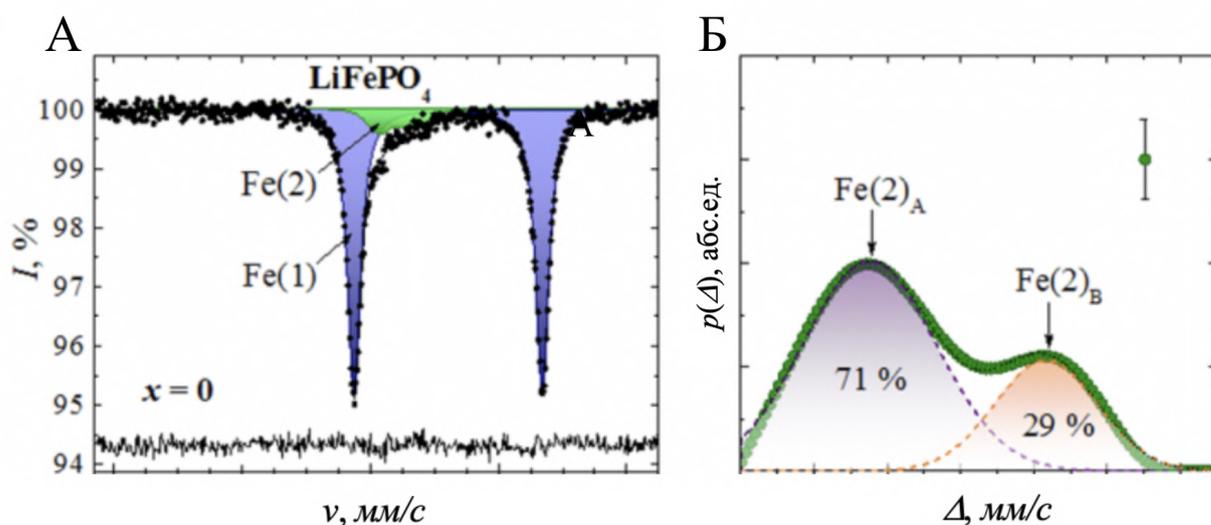


Рисунок 38. А) ^{57}Fe Мессбауэровский спектр синтезированного LiFePO_4 Б) распределение квадрупольного расщепления $p(\Delta)$: Fe(2)_А соответствует Fe^{3+} в поверхностном слое, Fe(2)_В соответствует Fe^{3+} в объеме кристаллита.

Набор *in situ* спектров, зарегистрированный на промежуточных состояниях $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ в процессе цикла заряда-разряда приведен на рисунке 39.

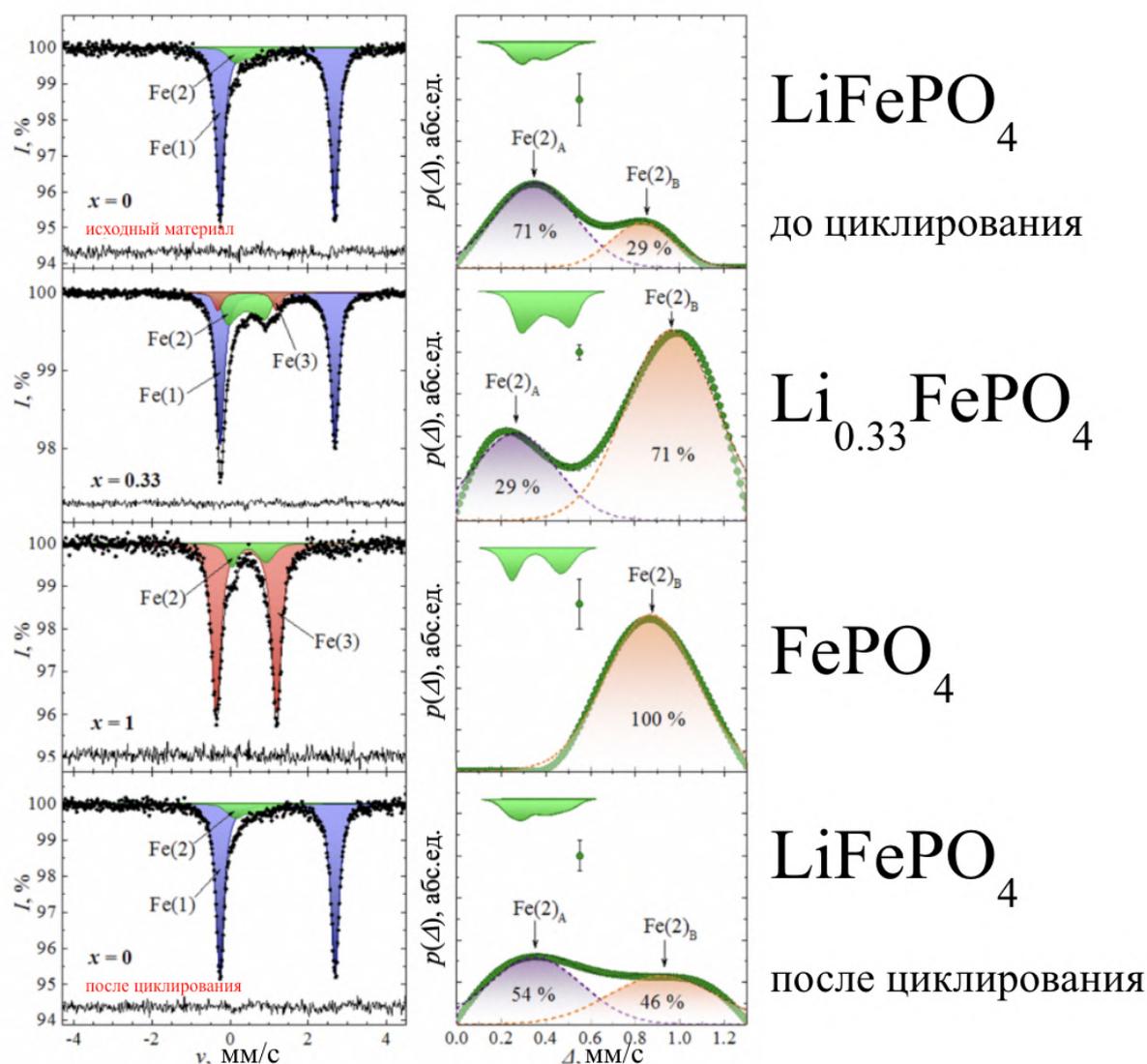


Рисунок 39. ^{57}Fe Мессбауэровский спектр (измеренный *in situ*) и распределение квадрупольного расщепления $p(\Delta)$ из расчетов Fe(2) компоненты в $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ на начальном этапе (до начала циклирования), в середине ($\text{Li}_{0.33}\text{FePO}_4$), для заряженного LFP ($x = 1$), и непосредственно после зарядо-разрядного цикла.

Чтобы выяснить причину появления компоненты Fe(2), мы объединили литературные данные по *ex situ* ^{57}Fe Мессбауэровской спектроскопии в виде графика зависимости, где результаты из литературы кластеризованы в соответствии с различными типами катионов железа (рисунок 40)[113],[114],[122; 164–173],[116]. Катионы железа Fe^{2+} в своей естественной октаэдрической M_2 позиции в структуре трифилина формируют область на рисунке с очень узким распределением изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений. Однако, область с более широким распределением Δ относится к катионам железа в структурах трифилина и гетероцита (см. рисунок 40).

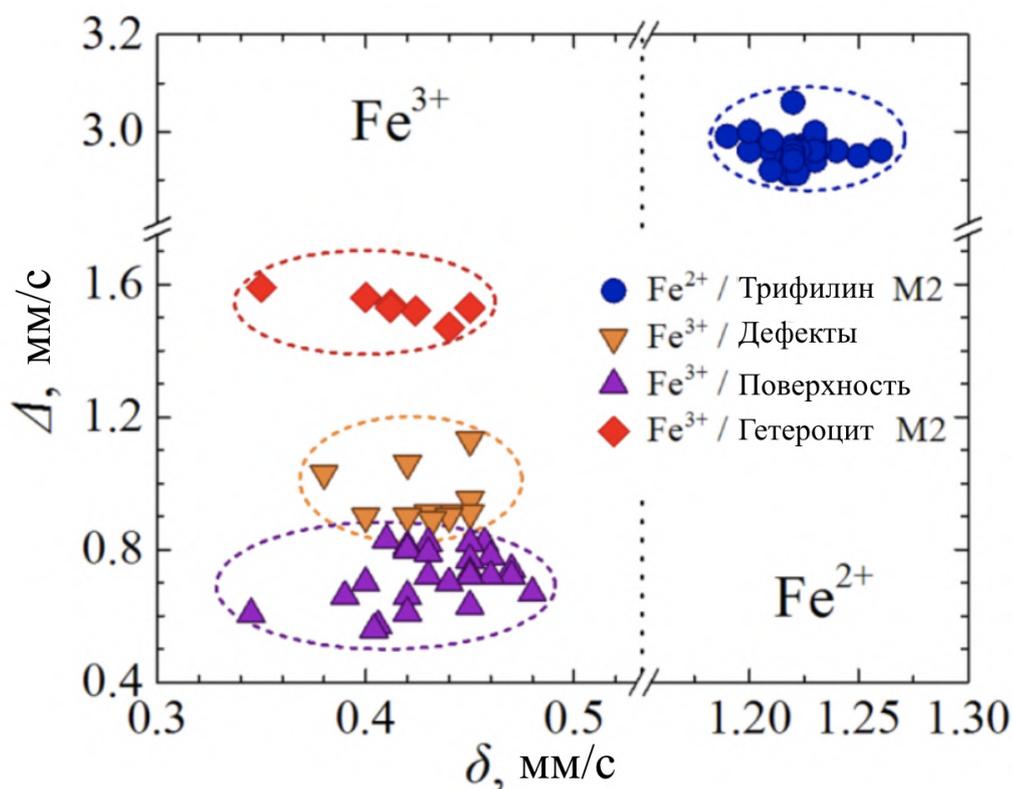


Рисунок 40. Распределение изомерного сдвига (δ) и квадрупольного расщепления (Δ) для ионов железа (Fe^{2+}) и (Fe^{3+}) в трифилинах и гетероцитах согласно литературным данным [113; 114; 116; 122; 165–173].

Компонента $\text{Fe}(2)$ обнаруженная в текущих экспериментах подходит по параметрам к пересечению двух областей (отражающие параметры для Fe^{3+} в объеме кристалла и Fe^{3+} в поверхностном слое, соответственно) с центром на $\langle \delta_{\text{Fe}^{3+}} \rangle \approx 0.45$ мм/с и $\langle \Delta_{\text{Fe}^{3+}} \rangle \approx 0.8$ мм/с. Огромная разница в значениях параметра квадрупольного расщепления этой компоненты относится к катионам Fe^{3+} в отчетливо искаженном октаэдрическом окружении. Такие предположения выглядят правдоподобными, если учитывать, что подавляющее большинство измерений выполненных с помощью Мессбауэровской спектроскопии относящихся к верхней части кластера ($\Delta = 0.89\text{--}1.13$ мм/с) были выполнены на высокодефектных образцах, полученных из водных растворов при относительно низкой температуре (были осаждены при 100 °С или получены с помощью гидротермальной обработки при 170 °С) или образцы, подвергнутые длительной обработке в сухом или влажном воздухе между комнатной температурой и 200 °С. Таким образом верхняя часть кластера может рассматриваться как отдельная субкомпонента с $\langle \delta_{\text{Fe}^{3+(1)}} \rangle \sim 0.45$ мм/с и $\langle \Delta_{\text{Fe}^{3+(1)}} \rangle \sim 0.95$ мм/с относящейся к высокодефектной структуре трифилита, которая формируется в результате низкотемпературного синтеза или в ходе разрушения, предположительно с участием H_2O . Вторая субкомпонента центрирована на $\langle \delta_{\text{Fe}^{3+(2)}} \rangle \sim 0.43$

мм/с и $\langle \Delta_{\text{Fe}^{3+(2)}} \rangle \sim 0.7$ мм/с. Такой тип катионов Fe^{3+} часто регистрируется в образцах, отожженных на высокой температуре в (500 – 850°C) в инертной атмосфере. Антикорреляция доли этой компоненты с размером частиц[168] и соответствующее ее изменение с изменением площади поверхности исследуемого образца[169] указывают на то, что он в основном ограничен поверхностью кристаллитов. Присутствие данной компоненты не влияет существенно на профили порошковой дифракции и коэффициенты заселенности, полученные при уточнении по Ритвельду, не учитывают количество Fe^{3+} , связанное с этой компонентой[174],[116]. В связи с вышеперечисленными факторами, предполагается, что железо, являющееся источником данной компоненты спектра, находится в аморфном поверхностном слое. Действительно, сверхтонкие параметры этой субкомпоненты очень близки к параметрам, которыми описывается трехвалентное железо в аморфном FePO_4 ($\delta = 0.36$ мм/с, $\Delta = 0.70$ мм/с)[173]. Локальное окружение железа не может быть не может быть выведено из наблюдаемых сверхтонких параметров из-за отсутствия корреляции с координационной геометрией для фосфатных минералов[175].

Ниже приведен график зависимости вкладов различных компонентов железа, рассчитанных из полученных *operando* ^{57}Fe Мессбауэровского спектра (рисунок 41):

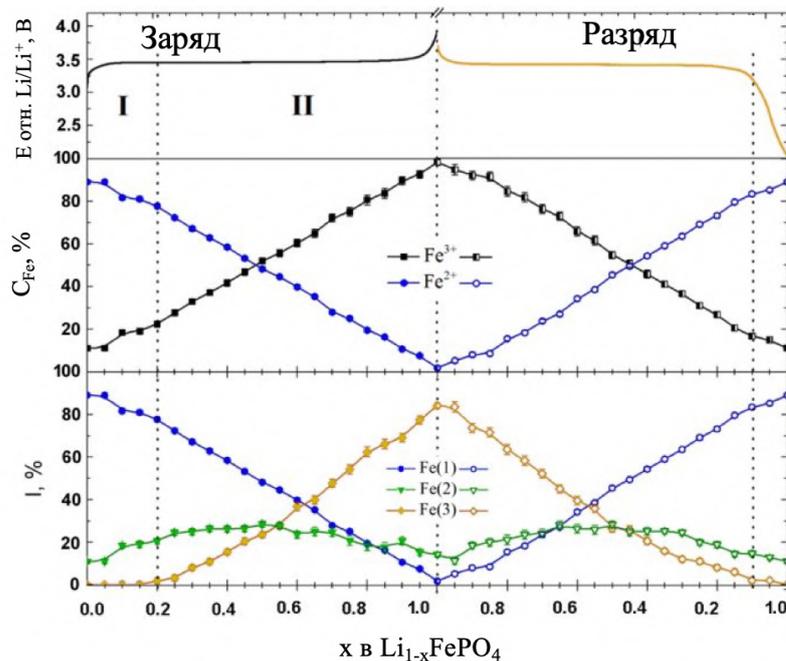


Рисунок 41. Эволюция относительных интенсивностей $I_{\text{Fe}(i)}$ для Fe(I) - Fe^{2+} , Fe(2) – Fe^{3+} , и Fe(3) Fe^{3+} компонент ^{57}Fe Мессбауэровских спектров, зарегистрированных в ходе *operando* экспериментов на электродах $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$. Скорость циклирования – C/20, регистрация каждого спектра проводилась в течение 1 часа.

Все спектры образца $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ можно разделить на две области на гальваностатической кривой. В первой области ($0 \leq x \leq 0.2$), на старте процесса заряда, соответствующий спектр описывается с использованием Fe(1) и Fe(2) компонент. Согласно этим данным, спектральная компонента Fe^{2+} постепенно переходит в Fe^{3+} в ходе процесса. Во второй области ($x > 0.2$) начинает появляться третий квадрупольный дублет Fe(3), который характеризуется параметрами $\delta_3 = 0.43(1)$ мм/с и $\Delta_3 = 1.52(2)$ мм/с, относящимися к катионам Fe^{3+} в гетероците FePO_4 . Было установлено, что Fe(2) – это Fe^{3+} с искаженной второй координационной сферой, причем на основании изменения интенсивности Fe(2) компоненты в ходе заряда-разряда был сделан вывод, что это компонента соответствует Fe^{3+} в структуре трифилина. Доля этой компоненты эволюционирует в процессе заряда-разряда материала, что подтверждает существенное расширение области твердого раствора в процессе извлечения-внедрения лития.

Из данных Мессбауэровской спектроскопии была оценена доля катионов Fe^{3+} (соответствующих компоненте Fe(2)_B) в исходной структуре, которая составила $\approx 4\%$, состав образца при этом соответствует $\text{Li}_{1.04}\text{Fe}_{0.96}\text{PO}_4$. Уточнение данных синхротронной порошковой рентгеновской дифракции, снятой с исходного материала методом Ритвельда приводит к аналогичному составу $\text{Li}_{1.039(2)}\text{Fe}_{0.961(2)}\text{PO}_4$. Катионный состав образца, определенный методом ICP AES соответствует $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = 1.02:0.95:1$. Полученные результаты соответствуют данным, приведенным в работе [126] в которой трифилин состава $\text{Li}_{1.05}\text{Fe}_{0.95}\text{PO}_4$, синтезированный твердофазным методом продемонстрировал схожие электрохимические свойства – высокие мощностные характеристики и малый гистерезис между процессами заряда и разряда. В соответствии с выводами работ [126] и [125], основными факторами достижения таких электрохимических характеристик являются низкий барьер миграции лития и низкий барьер для спинодального разложения в трифилинах, обогащенных литием.

На основании этой совокупности данных, мы можем заключить, что избыток лития (дефекты Li_{Fe}) в структуре трифилина приводят к появлению дефектов в позициях $3d$ катионов, которые детектируются ^{57}Fe Мессбауэровской спектроскопией. Вторая координационная сфера катионов Fe^{3+} (Fe(2)_B) содержит Li^+ в позиции M_2 (формируя кластеры $\text{Fe}^+_{\text{Fe}} - \text{Li}_{\text{Fe}}$), приводя к искажению симметрии окружения и вследствие этого снижая квадрупольное расщепление. Увеличение доли Fe(2)_B в процессе делитирования происходит вследствие формирования вакансии Li в фазе трифилита, таким образом увеличивая количество ионов железа с искаженной второй координационной сферой. По нашему мнению, увеличенная стабильность делитированной структуры трифилита вида $\text{Li}_{1-a}\text{FePO}_4$ вызвана определенным количеством Li, присутствующего в M_2 позиции, который

выступает в качестве ингибитора нуклеации полностью делитированной фазы, таким образом увеличивая количество $M(2)_V$ катионов, по аналогии со смешанными трифилинами $Li(Fe,M)PO_4$ [176]. Превосходные электрохимические характеристики, демонстрируемые изученными материалами, косвенно подтверждают это предположение. Высокомощный трифилин, дефектный по фосфору и железу был объектом известного исследования, которое было проведено Kang и Ceder[125] и привело к огромному количеству дискуссий[177],[178]. Интересно, что авторы наблюдали наличие “дополнительной” компоненты Fe в мессбауэровском спектре исходных образцов с $\delta \approx 0.46$ мм/с, $\Delta \approx 0.80$ мм/с, и относительным вкладом 9.3%, но обозначили это как примесь пирофосфата железа (хотя пиков пирофосфата на дифрактограмме не было обнаружено)[125]. Присутствие Li в позициях Fe в $Li_{1+\delta}Fe_{1-\delta}PO_4$ ($\delta < 0.05$) приводит к уменьшению барьера диффузии Li^+ вдоль направления [010], согласно последним теоретическим и экспериментальным данным[126],[179]. Кроме этого, направление диффузии [101] становится значительно более доступным, чем в идеальной структуре $LiFePO_4$, приводя к появлению 2D типа диффузии Li^+ в решетке оливина[126],[179], что и улучшает электрохимические характеристики этих материалов, обогащенных литием.

Таким образом, для получения катодных материалов, свойства которых соответствуют цели данной работы, была разработана альтернативная методика синтеза. Основным отличием является то, что получение $LiFePO_4$ происходит из Li_3PO_4 , который получают предварительно и выдерживают с целью старения осадка и достижения лучшей закристаллизованности прекурсора. Образование оливина из Li_3PO_4 происходит таким образом, что в результате наблюдается противоположная тенденция, по сравнению с первой методикой – избыток лития и недостаток железа в кристаллической структуре с образованием состава $Li_{1+\delta}Fe_{1-\delta}PO_4$ ($\delta < 0.05$). Предполагается, что это и является ключевым фактором увеличения мощности получаемых катодных материалов. Так, трифилин полученный по первой методике продемонстрировал ~50 мАч/г при разряде на скорости 20С, в то время как трифилин, полученный по второй методике – 140 мАч/г. Далее, мы решили изучить влияние замещения Fe на Mn в $LiFePO_4$ на последовательность фазовых превращений при извлечении/внедрении лития, мощностные и энергетические характеристики материалов $LiFe_{1-x}Mn_xPO_4$.

3.5. Влияние замещения Fe на Mn на структуру и электрохимические свойства LiFePO_4

По методике, аналогичной используемой для получения образцов LiFePO_4 с целью изучения фазовых превращений в ходе синтеза и дефектов замещения фосфора на ОН группы, был получен ряд твердых растворов с общей формулой $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$, ($0.1 \leq x \leq 0.5, \Delta x = 0.1$). Образцы были охарактеризованы с помощью РФА, СЭМ, ЛРСМА и электрохимических методов. Дифрактограммы приведены на рисунке 42.

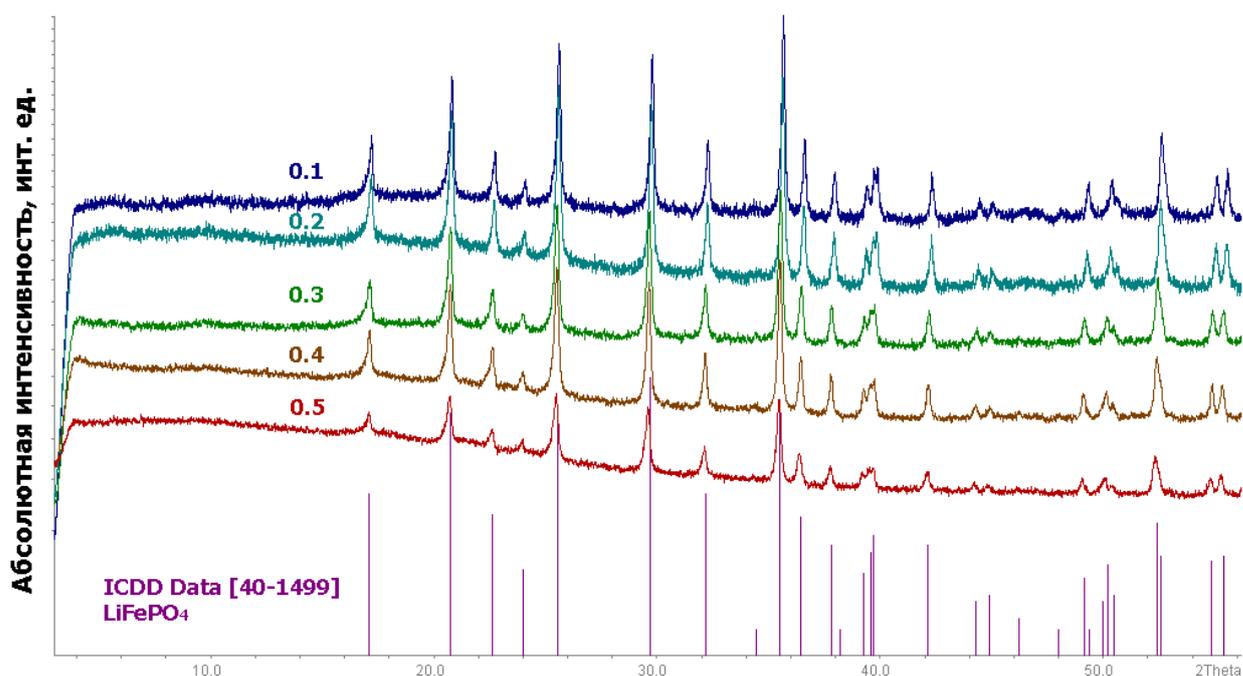


Рисунок 42. Дифрактограммы образцов твердых растворов $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.1 \div 0.5$).

По данным РФА, образцы твердых растворов $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.1 \div 0.5$) являются однофазными. На рисунке можно наблюдать незначительное смещение рефлексов в сторону меньших углов 2θ при движении от состава с $x = 0.1$ к $x = 0.5$, что связано с увеличением объема ЭЯ при увеличении доли марганца в составе - радиус Fe(II) равен 0.78\AA , когда как Mn(II) - 0.83\AA . Также в аналогичных условиях синтеза был получен однофазный образец LiFePO_4 . Все дифрактограммы были проиндексированы в ромбической сингонии (пространственная группа $Pnma$). На основании полученных данных были рассчитаны значения параметров элементарных ячеек (таблица 10).

Таблица 10. Параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ и LiFePO_4 .

Состав	Параметры элементарной ячейки			
	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
LiFePO_4	10.3012(11)	5.9905(9)	4.6801(5)	288.81(4)
$\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$	10.3189(14)	6.0006(10)	4.6869(8)	290.21(6)
$\text{LiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4$	10.3258(17)	6.0066(8)	4.6916(5)	290.98(5)
$\text{LiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4$	10.342(3)	6.0188(8)	4.6950(6)	292.26(6)
$\text{LiFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{PO}_4$	10.3584(13)	6.0275(9)	4.7046(7)	293.73(5)
$\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$	10.3714(18)	6.0362(16)	4.7108(9)	294.92(7)

Как следует из приведенных данных, значения параметров ячейки линейно зависят от состава (x в $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$), что соответствует правилу Вегарда для соединений, образующих твердые растворы. Разница в объемах элементарной ячейки для крайних членов исследуемого ряда LiFePO_4 и $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ составляет около 2%, что находится в хорошем соответствии с литературными данными[156][174][180]. Элементный состав полученных твердых растворов подтверждался методом РСЛМА (таблица 11).

Таблица 11. Результаты РСЛМА для серии твердых растворов $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.1 \div 0.5$).

Состав образца	Результат РСЛМА (Fe:Mn)
$\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$	0.91:0.09(2)
$\text{LiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4$	0.81:0.19(2)
$\text{LiFe}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{PO}_4$	0.71:0.29(2)
$\text{LiFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{PO}_4$	0.62:0.38(2)
$\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$	0.54:0.46(2)

Морфология частиц полученных образцов идентична и представлена пластинами толщиной 100-200 нм (см рисунок 43); существенного влияния состава образца на морфологию полученного порошка не обнаружено.

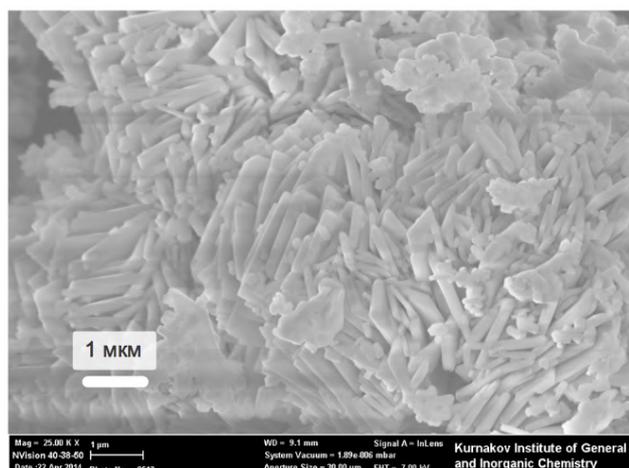


Рисунок 44. Микрофотография СЭМ для $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$.

В результате применения изначально выбранной для выполнения работы методики (гидротермальный метод, вода в качестве растворителя, отсутствие перемешивания) были подобраны эффективные синтетические параметры и синтезированы однофазные образцы твердых растворов состава $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.1 \div 0.5$), которые затем были использованы для получения ряда композитов $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x = 0.1 \div 0.5$), предназначенных для изучения электрохимических свойств этих материалов. Композиты с сажей были получены с помощью отжига в атмосфере Ar/H_2 при 600°C в течение одного часа, доля сажи в композите составила $\sim 7\%$. Электрохимическая емкость всех полученных композитов была охарактеризована с помощью метода гальваностатического циклирования и составила 130-140 мАч/г на скорости циклирования $\text{C}/20$. Для дальнейшего изучения электрохимических свойств, а также процессов, происходящих при (де)интеркаляции лития были выбраны 3 состава - LiFePO_4 , $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$. Кривые гальваностатического циклирования на скорости $\text{C}/20$ представлена на рисунке 44:

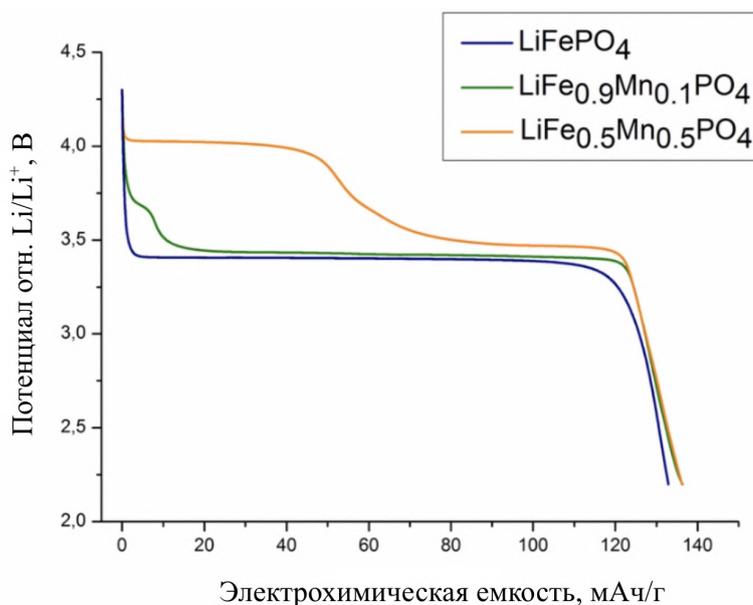


Рисунок 44. Разрядные кривые $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.1, 0.5$) и LiFePO_4 , измеренные на скорости $C/20$. Данные приведены в расчете на массу катодного материала.

Было проведено сравнение емкостных характеристик трех указанных составов в режиме высоких токовых нагрузок на скоростях циклирования вплоть до $20C$ (см. рисунок 45):

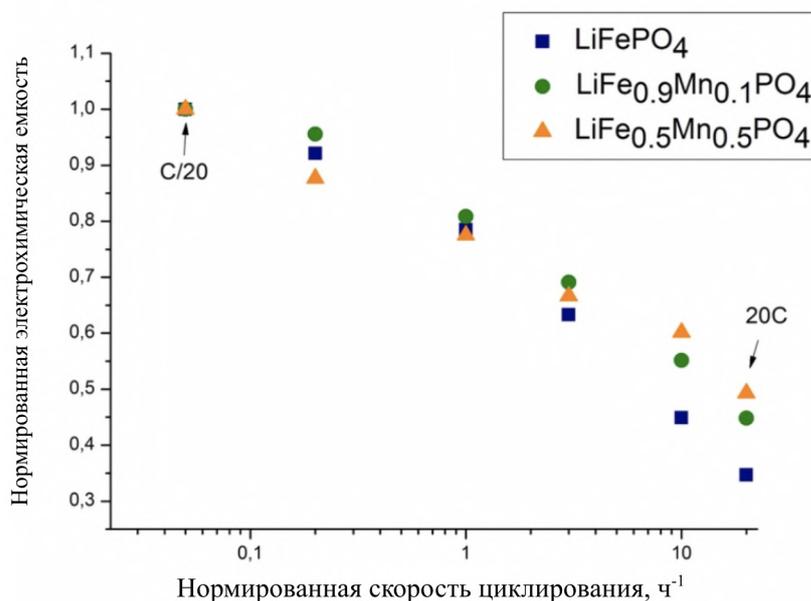


Рисунок 45. Нормированная зависимость достигнутой емкости от скорости циклирования ($C/20$ - $20C$) для $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.1, 0.5$) и LiFePO_4

Полученные твердые растворы трифилинов продемонстрировали электрохимическую емкость около 140 mAh/g на низкой скорости циклирования ($C/20$), $\sim 110 \text{ mAh/g}$ на $1C$ с дальнейшим быстрым падением при росте плотности тока. Важно отметить, что

характеристики состава $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ на высоких скоростях циклирования значимо превосходят показатели двух других образцов. Стоит отметить, что значительное увеличение скорости циклирования (от низких скоростей, например 0.05С, до высоких, 10-20С) обычно приводит к смене режима кинетического контроля в электрохимической системе на режим диффузионного контроля, в котором демонстрируемые показатели определяются, в первую очередь, диффузией лития в структуре твердого тела[181]. Так как исследуемые образцы материалов были получены в одинаковых условиях и имеют одинаковый морфологический состав частиц, разумно предположить, что значимые отличия в обратимо извлекаемой электрохимической емкости на высоких скоростях циклирования связаны именно с изменением характера процесса извлечения и внедрения лития. Для этого было проведено исследование механизмов (де)интеркаляции лития с помощью двух независимых методов – РИТТ (прерывистого потенциостатического титрования) и рентгеновской дифракции, примененной к работающей электрохимической ячейке в *in situ* режиме.

Экспериментальные данные, полученные с помощью метода РИТТ для трех исследованных образцов с различным содержанием марганца представлены на рисунке 46. Метод предусматривает приложение к исследуемой системе потенциала, растущего ступенчато и регистрацию отклика системы в виде тока.

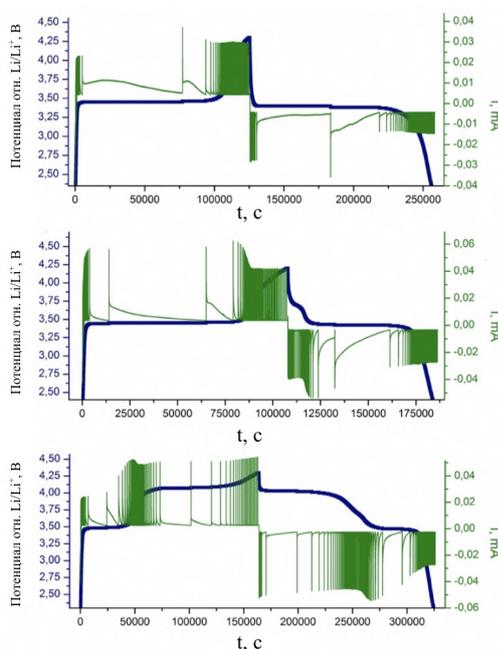


Рисунок 46. Экспериментальные данные РИТТ (E-t, I-t) для образцов LiFePO_4 , $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$.

В общем случае, $I(t)$ зависимость в случае процесса, происходящего на планарном электроде и лимитированного диффузией, описывается уравнением Коттрела, которое выведено из закона Фика. Позже на основании расчетов была выведена более подходящая для реальных объектов теория, учитывающая омические потери и медленный транспорт лития на границе интерфейса электрод-электролит[182]. Впоследствии Орбах и Воротынцев предложили математические выражения для $I(t)$ на коротком интервале времени (транзиент тока)[183], которые затем были развиты для разделения заряда, прошедшего через электрохимическую ячейку, на “диффузионный” и “двухфазный”, базируясь на описании шагов РИТТ[184]. Процесс математической обработки элементарного шага эксперимента РИТТ представлен ниже.

Зависимость $I(t)$ для каждого описывалась следующим выражением:

$$I(t) = \Delta Q [\Lambda^{-1}\tau_D + (\pi t \tau_D)^{0.5}]^{-1}$$

Где ΔQ – это прошедший заряд в течение данного шага, $\Lambda = R_D/R_{ext}$ - отношение диффузионного сопротивления к внешнему сопротивлению, $\tau_D = L^2/D_{chem}$ – время диффузии.

Полученные данные (для каждого шага) строили в координатах $[I(t)t^{0.5}]^{-1}$, $t^{-0.5}$. Первые три точки аппроксимировали прямой. Наклон прямой и свободный коэффициент рассчитывали с применением следующих формул:

$$m = \tau_D/(\Lambda\Delta Q), b = (\pi\tau_D)^{0.5}/\Delta Q$$

Используя данные величины заряд разделяли на две части – “диффузионную” (отвечающую (де)интеркалированному литию по диффузионному механизму) и “двухфазную” (отвечающую, соответственно, остальной части заряда, прошедшей по двухфазному механизму).

f – коэффициент, показывающий долю диффузионной части в общем заряде, прошедшем через электрод. Он может быть найден по следующей формуле:

$$f = 2 [bt_{fin}^{0.5} - m \log(1 + bt_{fin}^{0.5}/m)] / \Delta Q b^2$$

Найдя f , рассчитывали величину $f\Delta Q$ – заряд, прошедший по диффузионному механизму за данный шаг потенциала.

Указанные расчеты проводили для каждого шага, и затем рассчитывали ряд параметров для каждого шага:

- Коэффициент диффузии лития D_{chem}
- Долю лития, извлеченного/внедренного в структуру трифилина по однофазному механизму

Зависимость доли заряда, прошедшего через систему по диффузионному механизму (f) от степени извлечения лития (x) для изучаемых составов трифилинов представлена ниже (рисунок 47):

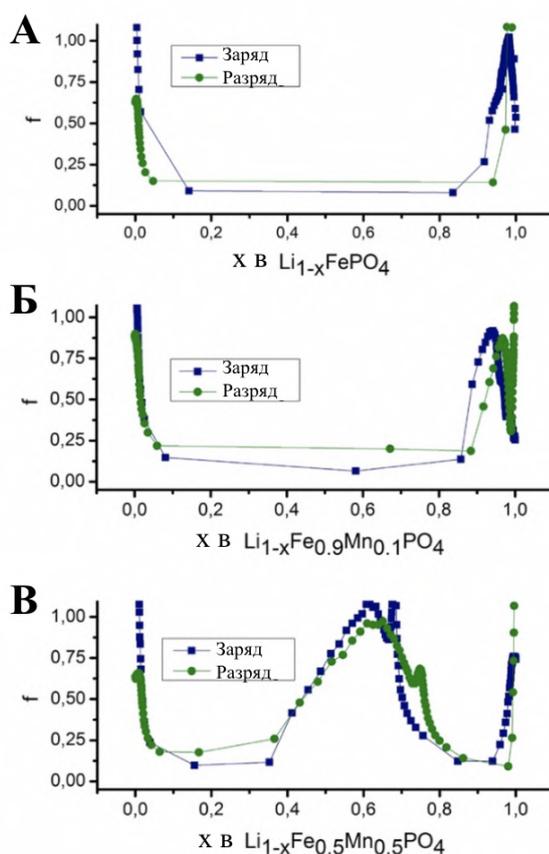


Рисунок 47. Графики зависимости доли заряда, прошедшего через систему по диффузионному механизму от степени извлечения лития ($f \sim x$) для образцов LiFePO_4 , $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$.

Обнаружено значимое отличие f для различных составов образцов; с увеличением доли марганца в составе материала доля заряда, связанная с однофазным извлечением и внедрением лития, существенно возрастает (рис. 47). Если для LiFePO_4 “диффузионная” доля заряда довольно мала ($\sim 10\%$ на заряде и $\sim 22\%$ на разряде), что находится в соответствии с ранее опубликованными данными [184], то для $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ доля заряда, ассоциированная с твердорастворным механизмом, возрастает в 2 раза (рисунок 48).

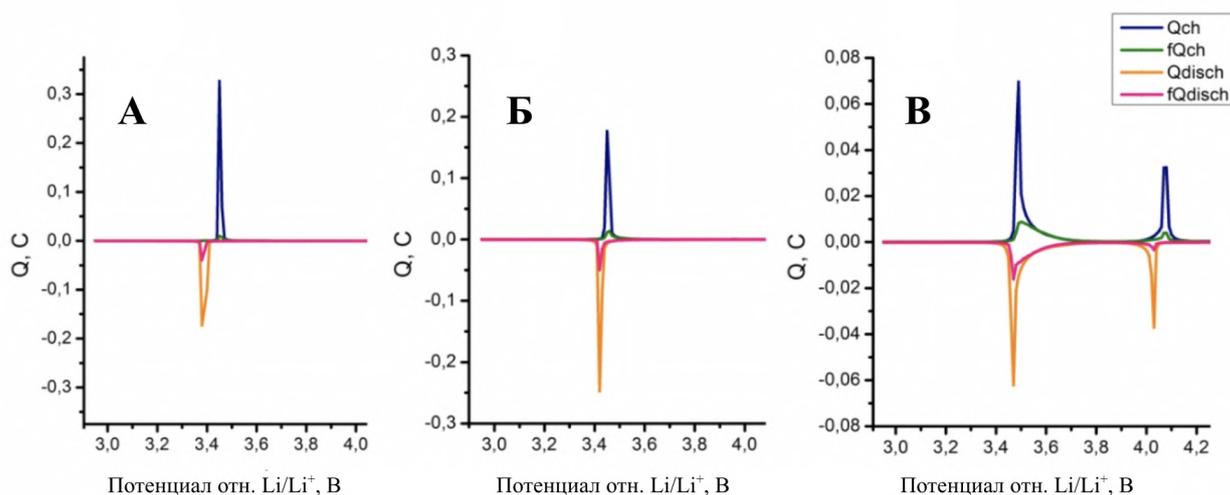


Рисунок 48. Зависимость заряда, прошедшего через ячейку ΔQ , и его диффузионной компоненты $f\Delta Q$ от потенциала для А) LiFePO_4 Б) $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ и В) $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$.

Таблица 12. Средние значения диффузионной части заряда (f_{sum}), полученные с помощью РИТТ в диапазоне потенциалов 2.2-4.3 V отн. Li/Li^+ .

	Fe	Fe_{0.9}Mn_{0.1}	Fe_{0.5}Mn_{0.5}
$f_{заряд}$	0,101	0,187	0,392
$f_{разряд}$	0,223	0,255	0,423

По полученным данным, вклад однофазного механизма (де)интеркаляции лития увеличивается с содержанием Mn в составе. Нессимметричность процессов заряда разряда, вероятно, связана с различной электронной и ионной проводимостью Li-обогащенных и Li-обедненных фаз с различным содержанием марганца.

Для уточнения информации, полученной с помощью метода РИТТ, и изучения эволюции системы с позиции происходящих фазовых превращений в кристаллической структуре катодного материала в процессе извлечения и внедрения лития, была применена in-situ рентгеновская дифракция.

Для проведения измерений был выбран узкий диапазон углов 2Θ - 28-33°, которые содержат интенсивные пики (211)/(020) и (301), положение которых существенно изменяется в процессе заряда и разряда. Данные operando дифракции для выбранного диапазона углов 2Θ представлены ниже (рисунок 49):

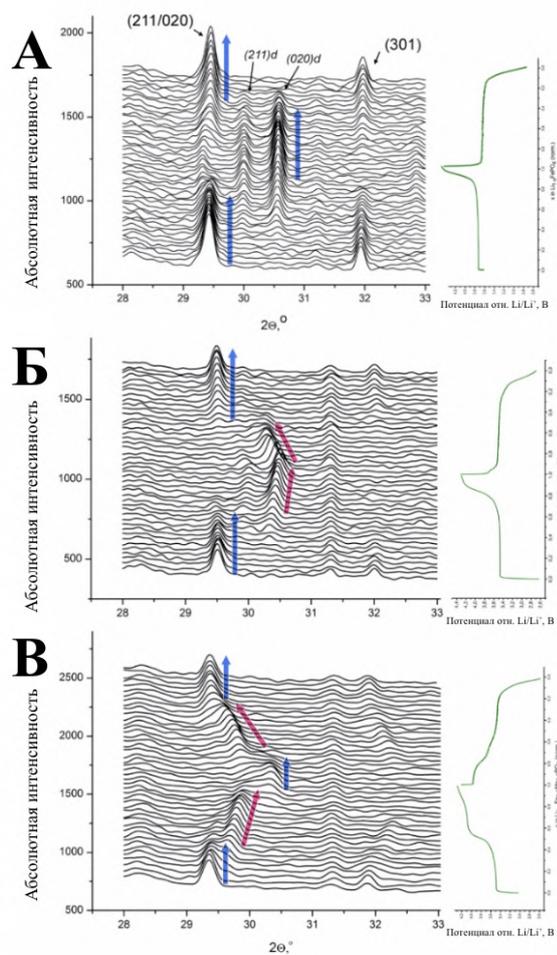


Рисунок 49. Данные *operando* порошковой дифракции для выбранного диапазона углов 2Θ - $28-33^\circ$ для образцов А) Li_xFePO_4 Б) $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ и В) $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$. Голубые стрелки показывают диапазон значений x , в которых не наблюдается существенного смещения пиков (двухфазный механизм), красные стрелки соответствуют однофазным интервалам. Пики делитированных фаз помечены индексом “d” в обозначении.

По полученным данным, различное содержание марганца в структуре образца приводит к совершенно различному поведению в процессе заряда и разряда:

- 1) Для незамещенного LiFePO_4 , процесс извлечения и внедрения Li^+ происходит практически во всем диапазоне x по двухфазному механизму; обнаружены две различные фазы, литированная и делитированная (LFP и FP). Смещения дифракционных пиков и, соответственно, плавного изменения параметров элементарной ячейки не наблюдается; наблюдается резкий переход от одной фазе к другой в процессе заряда и разряда, что соответствует двухфазному механизму.
- 2) Для образца $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{PO}_4$ обнаружен значительный вклад однофазного механизма; несмотря на то, что здесь также были обнаружены две фазы, наблюдается твердорастворная

область для литий-дефицитной фазы, располагающийся приблизительно в интервале 0.2-0.3 по шкале x , где x – степень извлечения лития.

3) Для $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$, **три фазы** были обнаружены в процессе (де)интеркаляции лития: LFMP, L_xFMP and FMP. Для заряда фазовые превращения могут быть описаны в следующем виде:

(двухфазная область между LFMP и L_xFMP) \rightarrow (область твердых растворов L_xFMP)
 \rightarrow (двухфазная область между L_xFMP и FMP).

Совершенно иная ситуация наблюдается на разряде:

(двухфазная область между FMP и L_xFMP) \rightarrow (область твердых растворов L_xFMP с двумя различными зависимостями [параметры ячейки] -- x).

Существенное различие обнаружено в эволюции системы в процессе заряда и разряда (это также можно продемонстрировать зарядо-разрядными E-x полученными с помощью гальваностатического циклирования и из данных РИТТ, рисунок 50).

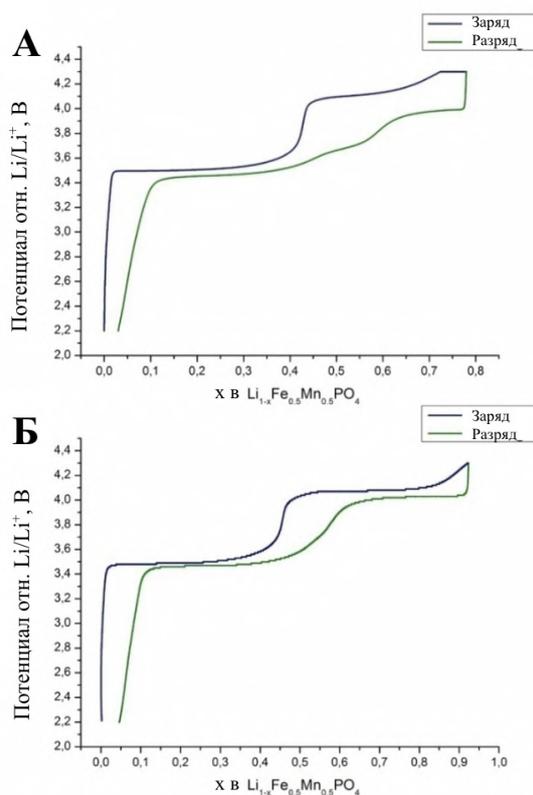


Рисунок 50. Зависимость E-x для $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ А) Гальваностатическое циклирование на скорости C/5 Б) данные РИТТ.

В целях дальнейшего изучения структурных трансформаций, происходящих во время заряда-разряда $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$, было проведено уточнение кристаллической структуры трех образцов: исходное соединение, материал, заряженный до 3.7В отн. Li/Li^+ - образец, и полностью заряженный образец (до 4.2В отн. Li/Li^+). Для определения координат атомов в структуре был использован метод электронной томографии.

Координаты атомов, полученные данным методом и методом Ритвельда ранее, а также методом BVS близки для (Fe, Mn). Длина связи (Fe,Mn) – O является средней между длиной связи Mn^{2+} - O ($r(\text{Mn}^{2+}) = 0.83 \text{ \AA}$) и более коротким расстоянием Fe^{2+} - O ($r(\text{Fe}^{2+}) = 0.78 \text{ \AA}$). Также как и в случае LiFePO_4 , (Fe, Mn) O_6 искажен, что обусловлено тремя более короткими (2.07–2.12 \AA) и тремя длинными (2.22–2.25 \AA) (Fe,Mn)-O межатомными расстояниями. Общая степень искажения октаэдра может быть посчитана по следующей формуле:

$$\Delta d = \frac{1}{6} \sum_{n=1-6} [d_n - d]/d]^2$$

где d_n длина индивидуальной (Fe, Mn)-O связи и d есть усредненная (Fe, Mn)-O длина связи.

Разностная карта Фурье, рассчитанная из данных электронной томографии вокруг позиции Li в $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ при отнесении фактора заселенности к нулю показывает пик плотности, относящийся к атому лития (рисунок 51, а). Заселенность позиции лития 0.94(6) соответствует с учетом стандартного отклонения химическому составу образца. Для делиитированного образца при потенциале 4.2В (рисунок 51, б), Li практически полностью отсутствует, что соответствует фактору заселенности 0.14(11). Для образца, заряженного до 3.7В, позиция Li заполнена наполовину, что соответствует фактору заселенности 0.54(7). Это подтверждает факт наличия твердого раствора в структуре в момент, соответствующий приблизительно половине извлеченного лития в процессе заряда. Эти данные находятся в соответствии с зависимостью потенциал-доля извлеченного лития, полученные из методов РИТТ и гальваностатического циклирования.

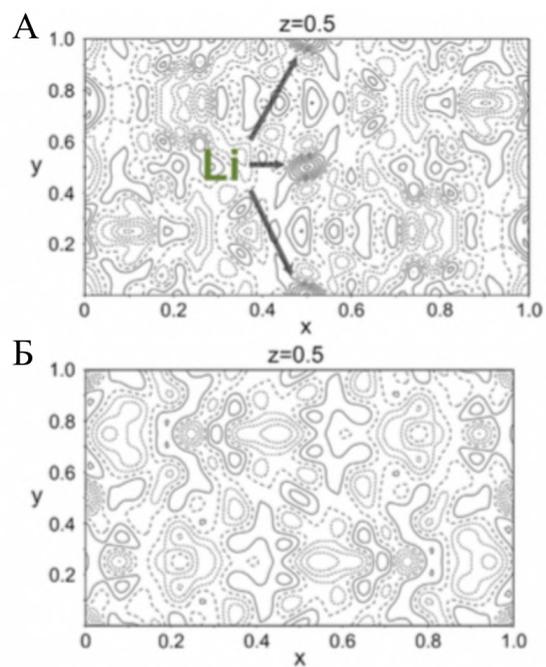


Рисунок 51. Разностная карта Фурье вокруг позиции Li рассчитанная из данных электронной томографии для А) $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ и Б) $\text{Li}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$.

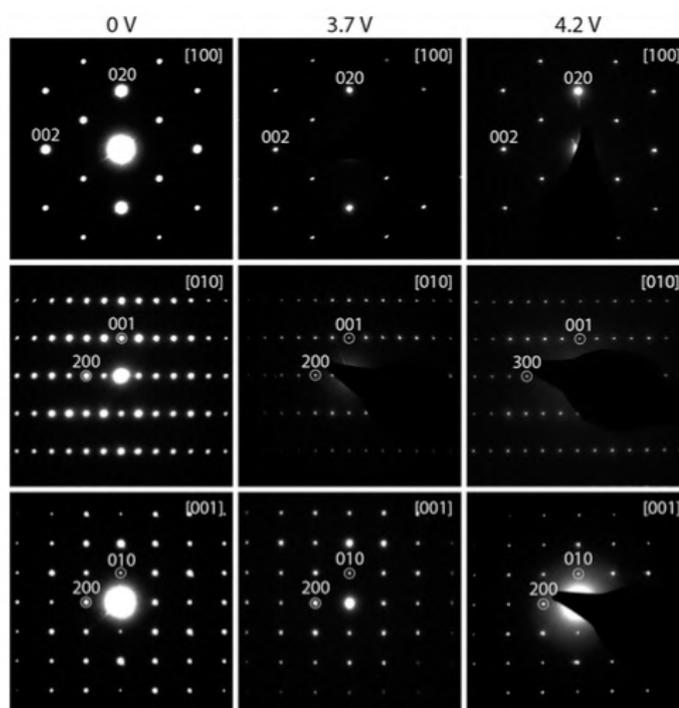


Рисунок 52. Данные электронной дифракции для образцов $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ заряженных до различного потенциала.

Полученные данные, связанные с кристаллической структурой материала $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ с различным содержанием лития, позволили изучить роль эффекта Яна-Теллера, приводящего к искажению октаэдра Mn^{3+} в процессе делиитирования. По данным электронной томографии, при изменении состава от $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ к $\text{Li}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$, параметр искажения октаэдра изменяется незначительно ($\Delta d = 1.7 \times 10^3$ and 1.6×10^3 , соответственно), что существенно отличается от данных, известных для составов с высоким содержанием марганца. Так, в случае $\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$ и MnPO_4 две связи становятся существенно длинее (вплоть до 2.326 \AA для Mn-O в случае MnPO_4), когда как другие две связи укорачиваются ($1.85\text{--}1.96 \text{ \AA}$ в MnPO_4)[185; 186]. Параметр, характеризующий искажение октаэдра в случае указанных составов, возрастает до 7.9×10^3 и 9.9×10^3 для $\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$ и MnPO_4 , соответственно.

Как показано с помощью электронной дифракции и электронной томографии структурные трансформации, ассоциированные с извлечением и внедрением лития, не связаны с искажением октаэдра: кристаллическая структура сохраняется и исходная степень искажения октаэдра $(\text{Fe,Mn})\text{O}_6$ существенно не изменилась; в присутствии Mn^{3+} ожидалось совершенно противоположное поведение, связанное с Ян-Теллеровским искажением. Структурные трансформации сопровождаются существенным изменением параметров элементарной ячейки. Радиус катиона Mn^{2+} больше, чем Fe^{2+} в октаэдрическом окружении (радиусы по Шеннону составляют 0.83 \AA и 0.78 \AA соответственно). Однако, радиус Mn^{3+} близок к радиусу Fe^{3+} (0.645 \AA) вследствие проявления эффекта Яна-Теллера для Mn^{3+} , как было показано в работе[180]. Это различие и есть причина существенной разницы в изменении объема при циклировании для индивидуальных (незамещенных) оливинов LiMPO_4 : 11% в случае M=Mn и 7% для M=Fe [156; 174; 180]. Промежуточные значения x (прибл. $0.4 < x < 0.6$) в $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ соответствуют одновременному окислению (или восстановлению) Fe и Mn вследствие случайного (и равномерного) распределения катионов в кристаллической решетке. Данный эффект ранее был показан в работе [181].

В процессе заряда извлечение лития начинается с области твердых растворов, вплоть до момента, когда концентрация вакансий Li будет достаточна для нуклеации новой фазы $\text{Li}_{1-x}\text{FMP}$. После этого, основная часть ионов Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+} в процессе двухфазного перехода, аналогичного известному для LiFePO_4 . Далее случайное распределение катионов железа и марганца приводит к появлению области твердых растворов по литию. Это объясняет, что переход к второй двухфазной области (которая

связана с переходом Mn^{2+}/Mn^{3+}) начинается тогда, когда часть Mn уже окислена в области промежуточных значений x (и, соответственно, потенциалов). Вследствие данного факта (предварительного окисления части ионов Mn) параметр ячейки промежуточной фазы меньше, чем в случае отсутствия указанной области твердых растворов.

В результате, изменение объема во время второго фазового перехода, связанного с окислением Mn^{2+}/Mn^{3+} меньше, чем, например, в случае $LiMnPO_4$. Однако, после полного окисления катионов Fe и Mn, средний радиус d-катионов равен 0.645 \AA ; поэтому, когда начинается процесс внедрения лития в структуру, происходит большее изменение объема при трансформации из FMP в L_xFMP фазу. Как результат большего объема L_xFMP фазы, увеличение концентрации Fe^{2+} не приводит к значительным напряжениям в кристаллической решетке. Вследствие данных процессов, вклад однофазного механизма становится больше, чем в случае извлечения лития.

Таким образом, для материалов, полученных изоморфным замещением части Fe на Mn был изучен механизм (де)интеркаляции лития с помощью двух независимых методов – РИТТ и рентгеновской дифракции. Показаны интервалы процессов фазовых и структурных превращений при заряде и разряде материала. Установлено, что увеличение содержания марганца в структуре трифилина в исследуемом диапазоне составов увеличивает долю однофазного механизма (де)интеркаляции, что согласуется с демонстрируемыми электрохимическими характеристиками в режиме высоких токовых нагрузок (10С, 20С) данными материалами. Показана асимметричность процессов заряда и разряда и объяснена природа данного поведения системы на основе кристаллохимических данных.

Полученные результаты демонстрируют принципиальную возможность получения однофазных и электрохимически активных трифилинов по изначально выбранной для выполнения работы синтетической методике. Однако, полученные электрохимические характеристики не являются оптимальными для практического применения в аккумуляторных батареях, что в первую очередь связано с низкой емкостью на высоких скоростях циклирования (плотностях тока). Вероятно, такие характеристики являются следствием избытка железа в интермедиате, который в свою очередь приводит к заполнению железом позиций лития в структуре, формированию дефектов и, в результате – блокировке эффективного транспорта лития.

В связи с этим было решено использовать другую методику, интермедиатом в рамках синтеза по которой является Li_3PO_4 , а не вивианит. Эта методика ранее была

успешно применена для синтеза образцов улучшенными энергетическими и мощностными характеристиками LiFePO_4 .

С помощью данного подхода был получен однофазный образец $\text{LiFe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{PO}_4$. Параметры элементарной ячейки (пространственная группа $Pnma$) $a = 10.3871(2)\text{\AA}$, $b = 6.0531(1)\text{\AA}$, $c = 4.7193(1)\text{\AA}$, $V = 296.7(1)\text{\AA}^3$ соответствуют литературным. Образец был охарактеризован с помощью ПЭМ и РСЛМА.

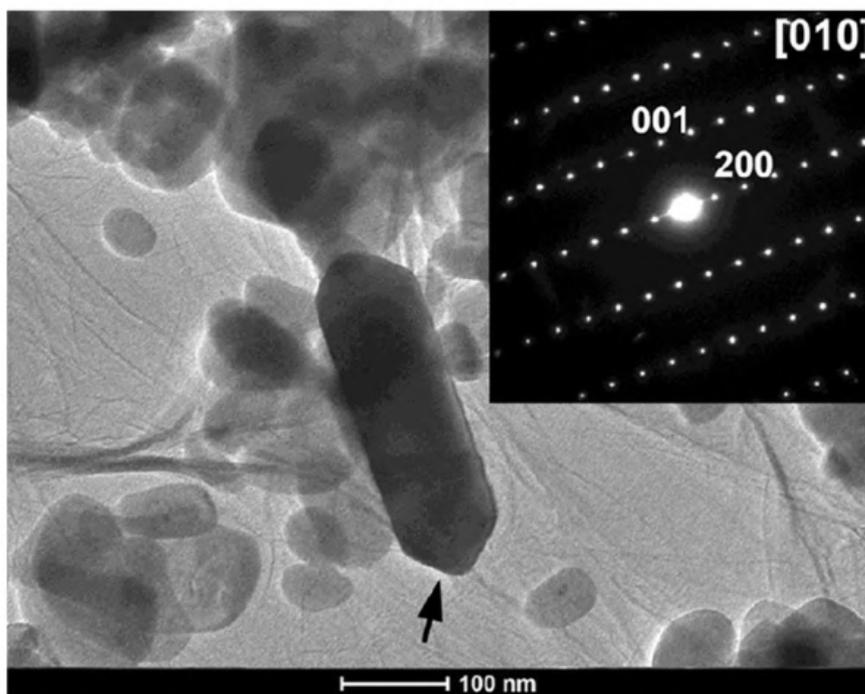


Рисунок 53. Микрофотография ПЭМ и результаты электронной дифракции для образца $\text{LiFe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{PO}_4$.

Для образца $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ также был проведен анализ гомогенности состава с помощью РСЛМА, результаты приведены на рисунке 54:

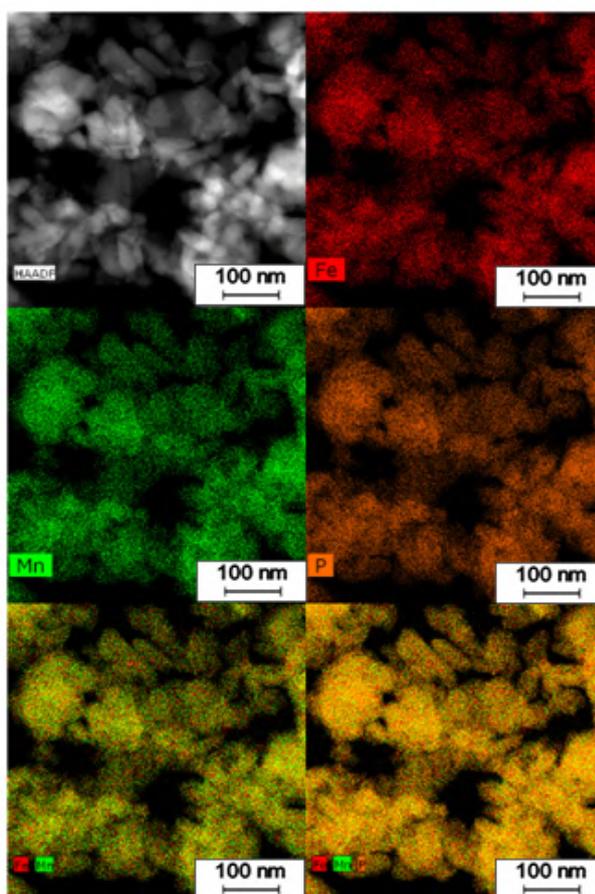


Рисунок 54. Результаты РСЛМА для $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$. Цветовыми индикаторами показано присутствие элементов Fe, Mn, P. Численное соотношение катионов составило $\text{Fe}:\text{Mn}=0.49:0.51 (\pm 0.02)$.

Материалы были охарактеризованы методом гальваностатического циклирования в широком диапазоне скоростей циклирования (плотностей токов нагрузки). Характеристики $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ несколько ниже на низких скоростях циклирования, чем в случае LiFePO_4 , однако, на высоких скоростях (20С, 50С) значительно превосходят LiFePO_4 (рисунок 55). Одним из объяснений может служить существенное отличие в механизмах (де)интеркаляции данных материалов.

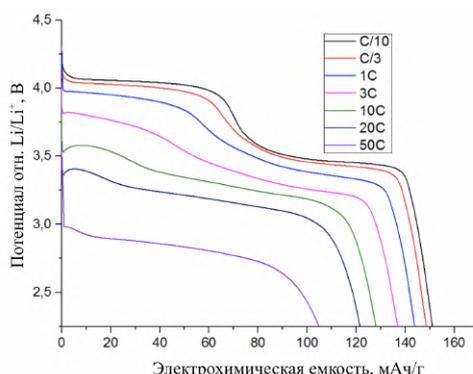


Рисунок 55. А) Гальваностатические кривые $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$, снятые в режиме быстрого заряда ла. Скорость заряда составляла C/10, скорость разряда C/10-50C, предел потенциала 4.3В.

Таким образом, для материала $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ были получены значительные электрохимические характеристики, в том числе на высоких скоростях циклирования. Таким образом, в режиме быстрого разряда, материалы ($\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ и LiFePO_4) полученные по новой методике продемонстрировали характеристики, близкие к теоретическим. Материал на основе $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ в режиме быстрого заряда продемонстрировал следующие характеристики (см. рисунок 56):

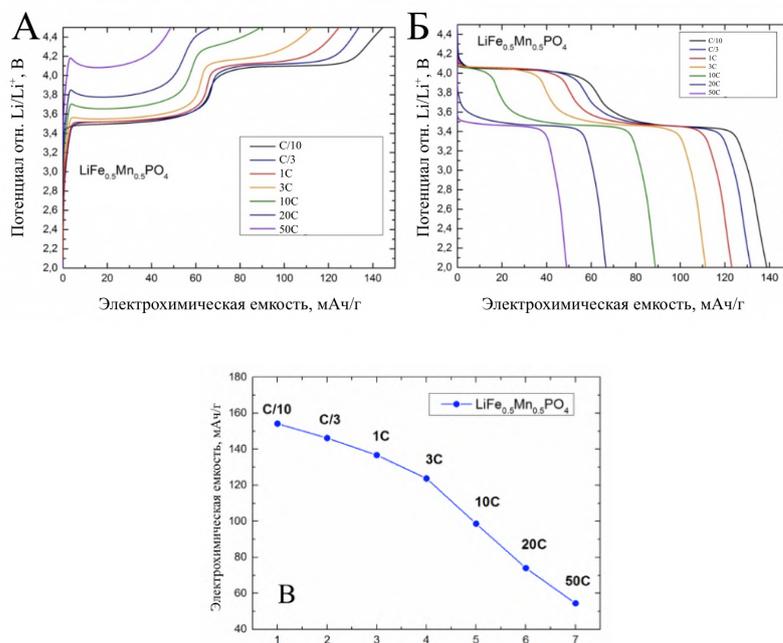


Рисунок 56. А) Гальваностатические кривые $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ в режиме быстрого заряда C/10-50C Б) Гальваностатические кривые $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ – разряд на скорости C/10 после быстрого заряда В) График зависимости значений разрядной емкости $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ на

скорости C/10, полученные в режиме быстрого заряда C/10-50C (при лимите потенциала 4.3В).

В результате теста в режиме “быстрый заряд” в случае $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ обнаружено резкое падение зарядной (и, соответственно, разрядной) электрохимической емкости в ситуации заряда на высокой скорости, что особенно отчетливо наблюдается на при заряде на скорости $>3\text{C}$. Основная потеря на заряде происходит при прохождении потенциалов, относящихся к окислению марганца в структуре; т.е. фактически материал не успевает зарядиться. Это связано с значительным перенапряжением и смещением зарядного плато, соответствующему переходу $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ в область более высоких потенциалов. Для подтверждения этого предположения было проведено циклирование $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ в режиме “быстрого заряда” на скоростях C/10-100C с постоянным увеличением верхнего предела потенциала гальваностатического циклирования вплоть до 6.5В. В результате была получена следующая зависимость величины разрядной емкости (после быстрого заряда) на скорости C/10 от скорости, на которой производился соответствующий заряд (рисунок 57):

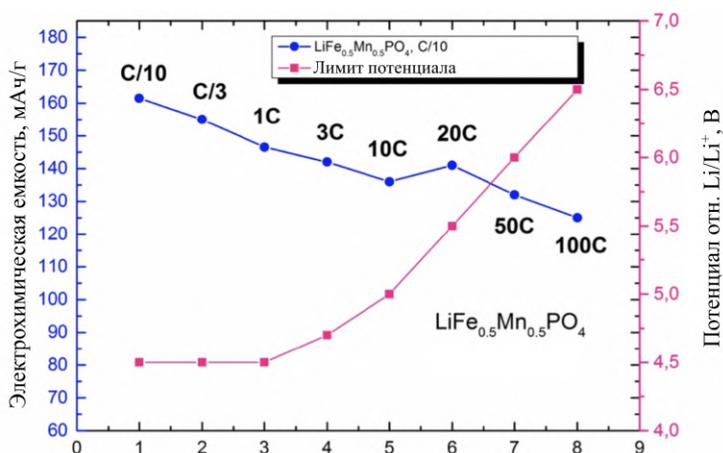


Рисунок 57. Гальваностатические кривые $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ в режиме быстрого заряда с переменным верхним пределом потенциала. Скорость заряда составляла C/10-50C, скорость разряда C/10, предел потенциала варьировали от 4.5В до 6.5В.

Для полученного образца был исследован механизм (де)интеркаляции лития с помощью *operando* синхротронной рентгеновской дифракции и ^{57}Fe Мессбауэровской спектроскопии. Результаты обработки полученных данных приведены на рисунках 58, 59.

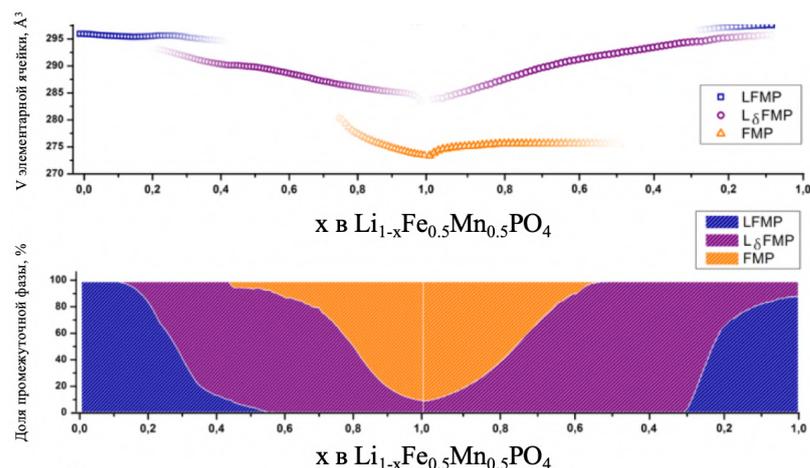


Рисунок 58. Результаты последовательного уточнения по методу Ритвельда набора дифрактограмм, зарегистрированных при циклировании на скорости $C/3$: объем элементарной ячейки и массовая доля каждой присутствующей фазы для образца $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ (LFMP – литированная, $L_\delta\text{FMP}$ – промежуточная, FMP – делитированная фаза).

По данным *operando* дифракции, образец $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ претерпевает два двухфазных перехода в ходе процессов заряда-разряда. Кроме того, важно отметить протяженные области твердых растворов по литию. Параметры элементарной ячейки литированной фазы (LFMP) практически неизменны, в отличие от промежуточной ($L_\delta\text{FMP}$) и делитированной (FMP) фаз. Фаза $L_\delta\text{FMP}$ существует практически в полном диапазоне значений x в $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$, достигая практически 100% доли для $x \sim 0.4-0.5$. Эти данные соответствуют литературным данным, соответствует литературным данным, опубликованным ранее, в том числе полученным *ex situ* методами [127; 187–189]. Данные *operando* Мессбауэровской спектроскопии для $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ приведены на рисунке 60.

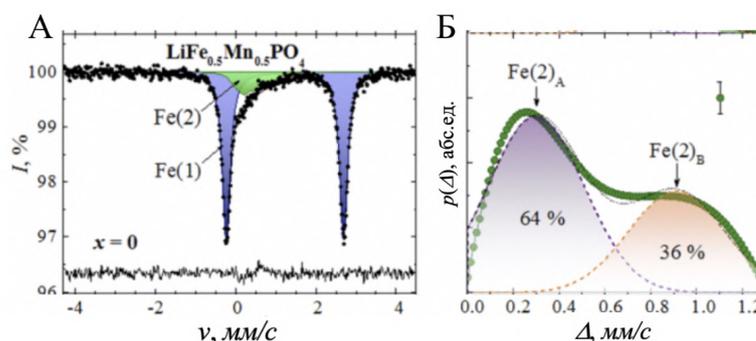


Рисунок 59. А) ^{57}Fe Мессбауэровский спектр синтезированного $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ Б) распределение квадрупольного расщепления $p(\Delta)$: $\text{Fe}(2)_A$ соответствует Fe^{3+} в поверхностном слое, $\text{Fe}(2)_B$ соответствует Fe^{3+} в объеме кристаллита.

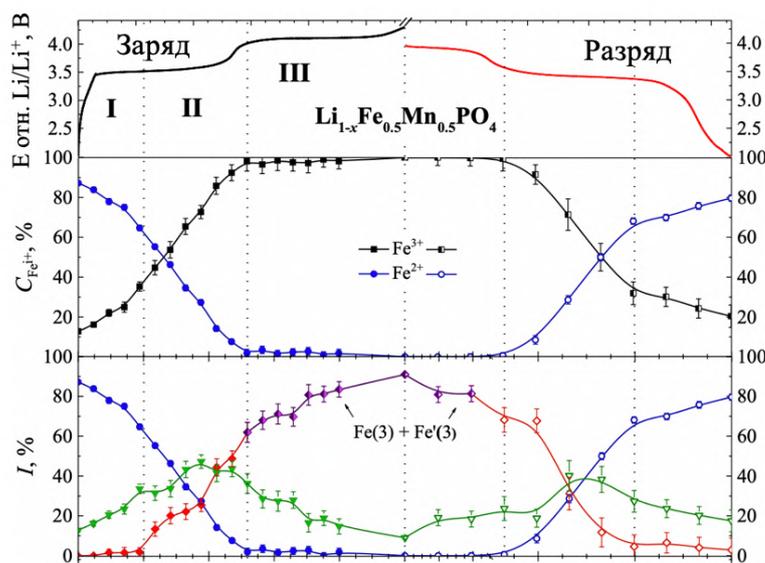


Рисунок 60. Эволюция относительных интенсивностей $I_{Fe(i)}$ для Fe(I) - Fe²⁺, Fe(2) – Fe³⁺, и Fe(3) Fe³⁺ компонент ⁵⁷Fe Мессбауэровских спектров, зарегистрированных в ходе *operando* экспериментов на электродах $Li_{1-x}Fe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$. Скорость циклирования – C/20, регистрация каждого спектра проводилась в течение 1 часа.

На рисунке 60 продемонстрирована эволюция относительных вкладов различных компонентов Fe в ходе зарядо-разрядного процесса в электрохимической ячейке, данные были получены в режиме *operando*. Все спектры можно разделить на две области на гальваностатической кривой. В первой области ($0 < x < 0.2$ для M = Fe и Fe, Mn; $0 < x < 0.15$ для M = Fe, Mn), на старте процесса заряда, соответствующий спектр описывается с использованием Fe(1) и Fe(2) компонент. Согласно этим данным, спектральная компонента Fe²⁺ постепенно переходит в Fe³⁺ в ходе процесса деинтеркаляции. Во второй области начинает появляться третий квадрупольный дублет Fe(3), который характеризуется параметрами $\delta_3 = 0.43(1)$ мм/с и $\Delta_3 = 1.52(2)$ мм/с относящимися к фазе гетероцита.

Таким образом, частичное замещение железа на марганец в структуре LiFePO₄ приводит к существенному увеличению области твердого раствора в процессе (де)интеркаляции лития, что является положительным фактором для демонстрируемых характеристик при циклировании в режиме высоких токовых нагрузок. Кроме того, необходимо отметить, что аналогично с ранее изученным LiFePO₄, при синтезе $LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$ с использованием Li₃PO₄ образуется трифилин, обогащенный по литию. По нашему мнению, комбинация преимуществ обогащенного по литию трифилина с существенно расширенной твердорастворной областью в ходе процесса извлечения/внедрения лития и обуславливают привлекательные энергетические и мощностные характеристики полученного $LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$.

Выводы

1. Установлена последовательность фазовых превращений, происходящих в процессе гидротермального синтеза LiFePO_4 методом operando калориметрии Кальве. В выбранных экспериментальных условиях образование LiFePO_4 протекает с промежуточной стадией дегидратации $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$, температура и длительность которой зависят, в первую очередь, от концентрации исходных веществ. Показана зависимость электрохимических свойств, морфологии, фазового состава, дефектности получаемых материалов от концентрации исходных растворов.
2. Впервые установлено образование вакансий в позициях фосфора с одновременным замещением фосфатной группировки на гидроксильные группы и увеличением концентрации железа, катионы которого частично располагаются в позициях Li. Показана взаимосвязь параметров гидротермальной обработки с концентрацией и типами наблюдаемых дефектов. Установлено, что подобное замещение приводит к существенному ухудшению электрохимических характеристик катодного материала на основе LiFePO_4 .
3. Разработана методика синтеза $\text{Li}(\text{Fe},\text{Mn})\text{PO}_4$ с улучшенными мощностными и емкостными характеристиками с предварительным осаждением Li_3PO_4 в качестве прекурсора. Этот метод синтеза приводит к образованию литий-обогащенных трифилинов $\text{Li}_{1+\delta}\text{Fe}_{1-\delta}\text{PO}_4$ ($0 < \delta < 0.05$), что было установлено на основании operando ^{57}Fe Мессбауэровской спектроскопии, рентгеновской дифракции и атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно-связанной плазмой. Благодаря расширенной области твердых растворов эти материалы демонстрируют высокие удельные энергетические характеристики, демонстрируя более 60% от теоретической удельной емкости при высокой токовой нагрузке (50С).
4. На основании электрохимических методов, operando ^{57}Fe Мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции выявлена последовательность фазовых превращений при (де)интеркаляции лития в $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$, которая заключается в существенном расширении однофазной области при процессах заряда и разряда, и является важной причиной, которая приводит к демонстрации высоких разрядных емкостей на высоких токах нагрузки по сравнению с LiFePO_4 .

Приложение

Таблица 1. Межатомные расстояния в структуре образце АВ_С16.

Связь, длина (Å)		Связь, длина (Å)	
M1 ₁ -O1 ₁	2.312(9)	M2 ₁ -O1 ₁	2.219(2)
M1 ₁ -O1 ₂	2.096(10)	M2 ₁ -O2 ₁	2.105(2)
M1 ₁ -O2 ₁	1.811(11)	M2 ₁ -O3 ₁	2.254(2) ×2
M1 ₁ -O2 ₂	2.371(10)	M2 ₁ -O3 ₂	2.064(1) ×2
M1 ₁ -O3 ₁	2.180(5)		
M1 ₁ -O3 ₂	2.213(7)	M2 ₂ -O1 ₂	2.219(2)
		M2 ₂ -O2 ₂	2.105(2)
M1 ₂ -O1 ₁	2.185(1)	M2 ₂ -O3 ₁	2.064(1) ×2
M1 ₂ -O1 ₂	2.185(1)	M2 ₂ -O3 ₂	2.254(2) ×2
M1 ₂ -O2 ₁	2.087(1)		
M1 ₂ -O2 ₂	2.087(1)	P1 ₁ – O1 ₁	1.516(2)
M1 ₂ -O3 ₁	2.175(1)	P1 ₁ – O2 ₁	1.572(2)
M1 ₂ -O3 ₂	2.175(1)	P1 ₁ – O3 ₁	1.565(2) ×2
		P1 ₂ – O1 ₂	1.516(2)
		P1 ₂ – O2 ₂	1.572(2)
		P1 ₂ – O3 ₂	1.565(2) ×2

Таблица 2. Межатомные расстояния в структуре образце АВ_С8.

Связь, длина (Å)		Связь, длина (Å)	
M1 ₁ -O1 ₁	2.182(11)	M2 ₁ -O1 ₁	2.207(2)
M1 ₁ -O1 ₂	2.195(11)	M2 ₁ -O2 ₁	2.103(2)
M1 ₁ -O2 ₁	1.913(13)	M2 ₁ -O3 ₁	2.241(1) ×2
M1 ₁ -O2 ₂	2.264(12)	M2 ₁ -O3 ₂	2.065(1) ×2
M1 ₁ -O3 ₁	2.199(8)		
M1 ₁ -O3 ₂	2.191(10)	M2 ₂ -O1 ₂	2.207(2)
		M2 ₂ -O2 ₂	2.103(2)
M1 ₂ -O1 ₁	2.180(1)	M2 ₂ -O3 ₁	2.065(1) ×2
M1 ₂ -O1 ₂	2.180(1)	M2 ₂ -O3 ₂	2.241(1) ×2
M1 ₂ -O2 ₁	2.087(1)		
M1 ₂ -O2 ₂	2.087(1)	P1 ₁ – O1 ₁	1.512(2)
M1 ₂ -O3 ₁	2.187(1)		

$M1_2-O3_2$	2.187(1)	$P1_1 - O2_1$	1.558(2)
		$P1_1 - O3_1$	1.558(1) ×2
		$P1_2 - O1_2$	1.512(2)
		$P1_2 - O2_2$	1.558(2)
		$P1_2 - O3_2$	1.558(1) ×2

Список литературы

1. Химические источники тока: Справочник. (Под редакцией Н.В. Коровина и А.М. Скундина) / Москва: Издательство МЭИ, 2003.
2. Whittingham M.S. Lithium Batteries and Cathode Materials // Chem. Rev. - 2004. - Т. 104. - № 10. - С. 4271–4302.
3. Bagotsky V. S., Skundin A. M., Volkovich Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel Cells, Supercapacitors. — Jhon Wiely & Sons Inc. Publisher N.J, - 2015..
4. Hu Y., Sun X. Flexible rechargeable lithium ion batteries: advances and challenges in materials and process technologies // J. Mater. Chem. A. - 2014. - Т. 2. - № 28. - С. 10712–10738.
5. Batteries H.O.F., Library D.E., Companies T.M. Handbook of batteries, 2004.
6. Zhang Z., Zhang S.S. Rechargeable Batteries, 2015.
7. Pistoia G. Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications, 2014.
8. Garche J., Dyer C.K. Encyclopedia of electrochemical power sources - Academic Press, 2009.
9. Nitta N., Wu F., Lee J.T., Yushin G. Li-ion battery materials: Present and future // Mater. Today. - 2015. - Т. 18. - № 5. - С. 252–264.
10. Harry K.J., Hallinan D.T., Parkinson D.Y., MacDowell A.A., Balsara N.P. Detection of subsurface structures underneath dendrites formed on cycled lithium metal electrodes // Nat. Mater. - 2014. - Т. 13. - № 1. - С. 69–73.
11. High energy density lithium cells. Part I. Electrolytes and anodes // J. Electroanal. Chem. 1976. Т. 68. С. 1–18.
12. Goriparti S., Miele E., Angelis F. De, Fabrizio E. Di, Proietti Zaccaria R., Capiglia C. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries // J. Power Sources. - 2014. - Т. 257. - С. 421–443.
13. Persson K., Sethuraman V.A., Hardwick L.J., Hinuma Y., Meng Y.S., Ven A. van der, Srinivasan V., Kostecki R., Ceder G. Lithium Diffusion in Graphitic Carbon // J. Phys. Chem. Lett. - 2010. - Т. 1. - № 8. - С. 1176–1180.

14. Flandrois S., Simon B. Carbon materials for lithium-ion rechargeable batteries // Carbon N. Y. - 1999. - T. 37. - № 2. - C. 165–180.
15. Chen Z., Qin Y., Ren Y., Lu W., Orendorff C., Roth E.P., Amine K. Multi-scale study of thermal stability of lithiated graphite // Energy Environ. Sci. - 2011. - T. 4. - № 10. - C. 4023.
16. Chen Z., Belharouak I., Sun Y.-K., Amine K. Titanium-Based Anode Materials for Safe Lithium-Ion Batteries // Adv. Funct. Mater. - 2013. - T. 23. - № 8. - C. 959–969.
17. Takami N., Hoshina K., Inagaki H. Lithium Diffusion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_4$ Particles during Insertion and Extraction // J. Electrochem. Soc. - 2011. - T. 158. - № 6. - C. A725.
18. Jung H.-G., Jang M.W., Hassoun J., Sun Y.-K., Scrosati B. A high-rate long-life $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$ lithium-ion battery // Nat. Commun. - 2011. - T. 2. - № 1. - C. 516.
19. Dambournet D., Belharouak I., Amine K. Tailored Preparation Methods of TiO_2 Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and Electrochemical Properties [†] // Chem. Mater. - 2010. - T. 22. - № 3. - C. 1173–1179.
20. Wang J., Chen-Wiegart Y.K., Wang J. In Situ Three-Dimensional Synchrotron X-Ray Nanotomography of the (De)lithiation Processes in Tin Anodes // Angew. Chemie Int. Ed. - 2014. - T. 53. - № 17. - C. 4460–4464.
21. Oumellal Y., Delpuech N., Mazouzi D., Dupré N., Gaubicher J., Moreau P., Soudan P., Lestriez B., Guyomard D. The failure mechanism of nano-sized Si-based negative electrodes for lithium ion batteries // J. Mater. Chem. - 2011. - T. 21. - № 17. - C. 6201.
22. Wang Z., Zhou L., Lou X.W.D. Metal oxide hollow nanostructures for lithium-ion batteries. // Adv. Mater. - 2012. - T. 24. - № 14. - C. 1903–11.
23. Kaskhedikar N.A., Maier J. Lithium storage in carbon nanostructures // Adv. Mater. - 2009. - T. 21. - № 25–26. - C. 2664–2680.
24. Szczech J.R., Jin S. Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes // Energy Environ. Sci. - 2011. - T. 4. - № 1. - C. 56–72.
25. Rudawski N.G., Yates B.R., Holzworth M.R., Jones K.S., Elliman R.G., Volinsky A.A. Ion beam-mixed Ge electrodes for high capacity Li rechargeable batteries // J. Power Sources. - 2013. - T. 223. - C. 336–340.

26. Bruce P.G.G., Scrosati B., Tarascon J.-M.M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries // *Angew. Chemie - Int. Ed.* - 2008. - T. 47. - № 16. - C. 2930–2946.
27. Park C.-M., Kim J.-H., Kim H., Sohn H.-J. Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries // *Chem. Soc. Rev.* - 2010. - T. 39. - № 8. - C. 3115.
28. Xia L., Yu L., Hu D., Chen G.Z. Electrolytes for electrochemical energy storage // *Mater. Chem. Front.* - 2017. - T. 1. - № 4. - C. 584–618.
29. Morita M., Shibata T., Yoshimoto N., Ishikawa M. Anodic behavior of aluminum in organic solutions with different electrolytic salts for lithium ion batteries // *Electrochim. Acta.* - 2002. - T. 47. - № 17. - C. 2787–2793.
30. Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries // *Chem. Rev.* - 2004. - T. 104. - № 10. 4303-4418.
31. Palacín M.R. Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective // *Chem. Soc. Rev.* - 2009. - T. 38. - № 9. - C. 2565.
32. Kawamura T., Kimura A., Egashira M., Okada S., Yamaki J.-I. Thermal stability of alkyl carbonate mixed-solvent electrolytes for lithium ion cells // *J. Power Sources.* - 2002. - T. 104. - № 2. - C. 260–264.
33. Täubert C., Fleischhammer M., Wohlfahrt-Mehrens M., Wietelmann U., Buhrmester T. LiBOB as Electrolyte Salt or Additive for Lithium-Ion Batteries Based on $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2/\text{Graphite}$ // *J. Electrochem. Soc.* - 2010. - T. 157. - № 6. - C. A721.
34. Erickson E.M., Markevich E., Salitra G., Sharon D., Hirshberg D., la Llave E. de, Shterenberg I., Rosenman A., Frimer A., Aurbach D. Review—Development of Advanced Rechargeable Batteries: A Continuous Challenge in the Choice of Suitable Electrolyte Solutions // *J. Electrochem. Soc.* - 2015. - T. 162. - № 14. - C. A2424–A2438.
35. Kiani M.A., Mousavi M.F., Rahmanifar M.S. Synthesis of nano- and micro-particles of LiMn_2O_4 : Electrochemical investigation and assessment as a cathode in li battery // *Int. J. Electrochem. Sci.* - 2011. - T. 6. - № 7. - C. 2581–2595.
36. Guyomard D., Tarascon J.M. High voltage stable liquid electrolytes for $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{carbon}$ rocking-chair lithium batteries // *J. Power Sources.* - 1995. - T. 54. - № 1. - C. 92–98.
37. Andersson A.M., Abraham D.P., Haasch R., MacLaren S., Liu J., Amine K. Surface Characterization of Electrodes from High Power Lithium-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* -

2002. - Т. 149. - № 10 . - С. А1358.

38. Battery Electrolyte (LiPF₆) for Lithium-ion Cell Manufacturers | Targray [Электронный ресурс]. URL: <https://www.targray.com/li-ion-battery/electrolyte> (дата обращения: 22.08.2018).

39. Hu M., Pang X., Zhou Z. Recent progress in high-voltage lithium ion batteries // J. Power Sources. - 2013. - Т. 237 . - С. 229–242.

40. Xu K. Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond // Chem. Rev. - 2014. - Т. 114. - № 23 . - С. 11503–11618.

41. Xing L., Li W., Wang C., Gu F., Xu M., Tan C., Yi J. Theoretical Investigations on Oxidative Stability of Solvents and Oxidative Decomposition Mechanism of Ethylene Carbonate for Lithium Ion Battery Use // J. Phys. Chem. B. - 2009. - Т. 113. - № 52 . - С. 16596–16602.

42. Abouimrane A., Belharouak I., Amine K. Sulfone-based electrolytes for high-voltage Li-ion batteries // Electrochem. commun. - 2009. - Т. 11. - № 5 . - С. 1073–1076.

43. Abu-Lebdeh Y., Davidson I. High-Voltage Electrolytes Based on Adiponitrile for Li-Ion Batteries // J. Electrochem. Soc. - 2009. - Т. 156. - № 1 . - С. А60.

44. He M., Hu L., Xue Z., Su C.C., Redfern P., Curtiss L.A., Polzin B., Cresce A. von, Xu K., Zhang Z. Fluorinated Electrolytes for 5V Li-Ion Chemistry: Probing Voltage Stability of Electrolytes with Electrochemical Floating Test // J. Electrochem. Soc. - 2015. - Т. 162. - № 9 . - С. А1725–А1729.

45. Smart M., Ratnakumar B., Ryan-Mowrey V., Surampudi S., Prakash G.K., Hu J., Cheung I. Improved performance of lithium-ion cells with the use of fluorinated carbonate-based electrolytes // J. Power Sources. - 2003. - Т. 119–121 . - С. 359–367.

46. Moreno M., Simonetti E., Appetecchi G.B., Carewska M., Montanino M., Kim G.-T., Loeffler N., Passerini S. Ionic Liquid Electrolytes for Safer Lithium Batteries // J. Electrochem. Soc. - 2017. - Т. 164. - № 1 . - С. А6026–А6031.

47. Sharabi R., Markevich E., Borgel V., Salitra G., Aurbach D., Semrau G., Schmidt M.A., Schall N., Stinner C. Significantly improved cycling performance of LiCoPO₄ cathodes // Electrochem. commun. - 2011. - Т. 13. - № 8 . - С. 800–802.

48. Li J., Xing L., Zhang R., Chen M., Wang Z., Xu M., Li W. Tris(trimethylsilyl)borate as an electrolyte additive for improving interfacial stability of high voltage layered lithium-rich oxide cathode/carbonate-based electrolyte // J. Power Sources. - 2015. - Т. 285 . - С. 360–366.

49. Huang W., Xing L., Wang Y., Xu M., Li W., Xie F., Xia S. 4-(Trifluoromethyl)-benzotrile: A novel electrolyte additive for lithium nickel manganese oxide cathode of high voltage lithium ion battery // *J. Power Sources*. - 2014. - T. 267 . - C. 560–565.
50. Mizushima K., Jones P.C., Wiseman P.J., Goodenough J.B. $\text{Li}_x\text{CoO}_2(0 < x < 1)$: A new cathode material for batteries of high energy density // *Mater. Res. Bull.* - 1980. - T. 15. - № 6 . - C. 783–789.
51. Masquelier C., Croguennec L. Polyanionic (Phosphates , Silicates , Sulfates) Frameworks as Electrode Materials for Rechargeable Li (or Na) Batteries // *Chem. Rev.* 2013, 113, 8, 6552-6591.
52. Doh C.-H., Kim D.-H., Kim H.-S., Shin H.-M., Jeong Y.-D., Moon S.-I., Jin B.-S., Eom S.W., Kim H.-S., Kim K.-W., Oh D.-H., Veluchamy A. Thermal and electrochemical behaviour of C/ Li_xCoO_2 cell during safety test // *J. Power Sources*. - 2008. - T. 175. - № 2 . - C. 881–885.
53. Dahn J.R., Fuller E.W., Obrovac M., Sacken U. von. Thermal stability of Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 and $\lambda\text{-MnO}_2$ and consequences for the safety of Li-ion cells // *Solid State Ionics*. - 1994. - T. 69. - № 3–4 . - C. 265–270.
54. Amatucci G.G., Tarascon J.M., Klein L.C. Cobalt dissolution in LiCoO_2 -based non-aqueous rechargeable batteries // *Solid State Ionics*. - 1996. - T. 83. - № 1–2 . - C. 167–173.
55. Arai H., Okada S., Sakurai Y., Yamaki J. Thermal behavior of $\text{Li}_{1-y}\text{NiO}_2$ and the decomposition mechanism // *Solid State Ionics*. - 1998. - T. 109. - № 3–4 . - C. 295–302.
56. Gu M., Belharouak I., Genc A., Wang Z., Wang D., Amine K., Gao F., Zhou G., Thevuthasan S., Baer D.R., Zhang J.G., Browning N.D., Liu J., Wang C. Conflicting roles of nickel in controlling cathode performance in lithium ion batteries // *Nano Lett.* - 2012. - T. 12. - № 10 . - C. 5186–5191.
57. Pyun S.-I., Choi Y.-M. Electrochemical lithium intercalation into and de-intercalation from porous LiCoO_2 electrode by using potentiostatic current transient technique // *J. Power Sources*. - 1997. - T. 68. - № 2 . - C. 524–529.
58. Vaccaro A.J., Palanisamy T., Kerr R.L., Maloy J.T. Electrochemical determination of the lithium ion diffusion coefficient in TiS_2 // *Solid State Ionics*. - 1981. - T. 2. - № 4 . - C. 337–340.
59. Thackeray M.M., David W.I.F., Bruce P.G., Goodenough J.B. Lithium insertion into manganese spinels // *Mater. Res. Bull.* - 1983. - T. 18. - № 4 . - C. 461–472.

60. Thackeray M.M., Johnson P.J., Picciotto L.A. de, Bruce P.G., Goodenough J.B. Electrochemical extraction of lithium from LiMn_2O_4 // Mater. Res. Bull. - 1984. - T. 19. - № 2. - C. 179–187.
61. Harrison M.R., Edwards P.P., Goodenough J.B. A study of the $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ spinel system by diffuse-reflectance spectroscopy // J. Solid State Chem. - 1984. - T. 54. - № 3. - C. 426–437.
62. Tarascon J.M., Guyomard D., Baker G.L. An update of the Li metal-free rechargeable battery based on $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ cathodes and carbon anodes // J. Power Sources. - 1993. - T. 44. - № 1–3. - C. 689–700.
63. Amine K., Liu J., Kang S., Belharouak I., Hyung Y., Vissers D., Henriksen G. Improved lithium manganese oxide spinel/graphite Li-ion cells for high-power applications // J. Power Sources. - 2004. - T. 129. - № 1. - C. 14–19.
64. Hou P., Zhang H., Zi Z., Zhang L., Xu X. Core-shell and concentration-gradient cathodes prepared via co-precipitation reaction for advanced lithium-ion batteries // J. Mater. Chem. A. - 2017. - T. 5. - № 9. - C. 4254–4279.
65. Potapenko A. V., Kirillov S.A. Lithium manganese spinel materials for high-rate electrochemical applications // J. Energy Chem. - 2014. - T. 23. - № 5. - C. 543–558.
66. Li J., Yao W., Martin S., Vaknin D. Lithium ion conductivity in single crystal LiFePO_4 // Solid State Ionics. - 2008. - T. 179. - № 35–36. - C. 2016–2019.
67. Andersson A.S., Thomas J.O. The source of first-cycle capacity loss in LiFePO_4 // J. Power Sources. - 2001. - T. 97–98. - C. 498–502.
68. Wang J. Sun X. Research progress in high voltage spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ material // J. Power Sources. 2010. T. 195. C. 5442–5451.
69. Malik R., Zhou F., Ceder G. Kinetics of non-equilibrium lithium incorporation in LiFePO_4 // Nat. Mater. - 2011. - T. 10. - № 8. - C. 587–590.
70. Yang J., Muhammad S., Jo M.R., Kim H., Song K., Agyeman D.A., Kim Y.-I., Yoon W.-S., Kang Y.-M. In situ analyses for ion storage materials // Chem. Soc. Rev. - 2016. - T. 45. - № 20. - C. 5717–5770.
71. Wang J. Sun X. Olivine LiFePO_4 : The remaining challenges for future energy storage // Energy Environ. Sci. 2015. T. 8. C. 1110–1138.

72. Wang C., Hong J. Ionic/electronic conducting characteristics of LiFePO_4 cathode materials // *Electrochem. Solid-State Lett.* - 2007. - T. 10. - № 3.
73. 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. - T. 4. - № 12. - C. 4978.
74. Goodenough J.B., Hong H.Y.P., Kafalas J.A. Fast Na^+ -ion transport in skeleton structures // *Mater. Res. Bull.* - 1976. - T. 11. - № 2. - C. 203–220.
75. Cheng G., Zuo P., Wang L., Shi W., Ma Y., Du C., Cheng X., Gao Y., Yin G. High-performance carbon-coated LiMnPO_4 nanocomposites by facile two-step solid-state synthesis for lithium-ion battery // *J. Solid State Electrochem.* - 2015. - T. 19. - № 1. - C. 281–288.
76. Dimesso L., Jacke S., Spanheimer C., Jaegermann W. Investigation on LiCoPO_4 powders as cathode materials annealed under different atmospheres // *J. Solid State Electrochem.* - 2012. - T. 16. - № 3. - C. 911–919.
77. Li W., Song B., Manthiram A. High-voltage positive electrode materials for lithium-ion batteries // *Chem. Soc. Rev.* - 2017. - T. 46. - № 10. - C. 3006–3059.
78. Jeong G., Kim Y.-U., Kim H., Kim Y.-J., Sohn H.-J. Prospective materials and applications for Li secondary batteries // *Energy Environ. Sci.* - 2011. - T. 4. - № 6. - C. 1986.
79. Choa J. Structural Changes of LiMn_2O_4 Spinel Electrodes during Electrochemical Cycling // *J. Electrochem. Soc.* - 1999. - T. 146. - № 10. - C. 3577.
80. Lecce D. Di, Verrelli R., Hassoun J. Lithium-ion batteries for sustainable energy storage: recent advances towards new cell configurations // *Green Chem.* - 2017. - T. 19. - № 15. - C. 3442–3467.
81. A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders // *J. Power Sources.* 2009. T. 190. C. 538–544.
82. Fey G.T.K., Lu T.L. Morphological characterization of LiFePO_4/C composite cathode materials synthesized via a carboxylic acid route // *J. Power Sources.* - 2008. - T. 178. - № 2. - C. 807–814.
83. Franger S., Cras F. Le, Bourbon C., Rouault H. élène. Comparison between different LiFePO_4

synthesis routes and their influence on its physico-chemical properties // *Journal of Power Sources*. , 2003. - C. 252–257.

84. Lee J.H., Lee H.Y., Oh S.M., Lee S.J., Lee K.Y., Lee S.M. Effect of carbon coating on electrochemical performance of hard carbons as anode materials for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. - 2007. - T. 166. - № 1 . - C. 250–254.

85. Sundarayya Y., Kumara Swamy K.C., Sunandana C.S. Oxalate based non-aqueous sol-gel synthesis of phase pure sub-micron LiFePO_4 // *Mater. Res. Bull.* - 2007. - T. 42. - № 11 . - C. 1942–1948.

86. Choi D., Kumta P.N. Surfactant based sol-gel approach to nanostructured LiFePO_4 for high rate Li-ion batteries // *J. Power Sources*. - 2007. - T. 163. - № 2 . - C. 1064–1069.

87. Kim J.K., Choi J.W., Chauhan G.S., Ahn J.H., Hwang G.C., Choi J.B., Ahn H.J. Enhancement of electrochemical performance of lithium iron phosphate by controlled sol-gel synthesis // *Electrochim. Acta*. - 2008. - T. 53. - № 28 . - C. 8258–8264.

88. Novikova S., Yaroslavtsev S., Rusakov V., Chekannikov A., Kulova T., Skundin A., Yaroslavtsev A. Behavior of $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$ cathode materials upon electrochemical lithium intercalation/deintercalation // *J. Power Sources*. - 2015. - T. 300 . - C. 444–452.

89. Yaroslavtsev S., Novikova S., Rusakov V., Vostrov N., Kulova T., Skundin A., Yaroslavtsev A. $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4/\text{C}$ as cathode materials for lithium-ion batteries // *Solid State Ionics*. - 2018. - T. 317 . - C. 149–155.

90. Rusakov V., Yaroslavtsev S., Matsnev M., Kulova T., Skundin A., Novikova S., Yaroslavtsev A. ^{57}Fe Mössbauer study of $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{PO}_4$ ($y = 0, 0.1, 0.2$) as cathode material for Li-ion batteries // *Hyperfine Interact.* - 2014. - T. 226. - № 1–3 . - C. 791–796.

91. Hong L., Liang L., Bhattacharyya S., Xing W., Chen L.Q. Anisotropic Li intercalation in a Li_xFePO_4 nano-particle: A spectral smoothed boundary phase-field model // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2016. - T. 18. - № 14 . - C. 9537–9543.

92. Yang S., Zavalij P.Y., Whittingham M.S. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes // *Electrochem. commun.* - 2001. - T. 3. - № 9 . - C. 505–508.

93. Wang S., Whittingham M.S., Chernova N., Vacchio M.J., Zavalij P.Y., Chen J., Vacchio M.J., Wang S., Chernova N., Zavalij P.Y., Whittingham M.S. The hydrothermal synthesis and characterization of olivines and related compounds for electrochemical applications // *Solid State*

Ionics. - 2008. - Т. 178. - № 31–32 . - С. 1676–1693.

94. Chen J., Whittingham M.S. Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate // *Electrochem. commun.* - 2006. - Т. 8. - № 5 . - С. 855–858.

95. Ou X., Gu H., Wu Y., Lu J., Zheng Y. Chemical and morphological transformation through hydrothermal process for LiFePO_4 preparation in organic-free system // *Electrochim. Acta.* - 2013. - Т. 96 . - С. 230–236.

96. Paoletta A., Bertoni G., Hovington P., Feng Z., Flacau R., Prato M., Colombo M., Marras S., Manna L., Turner S., Tendeloo G. Van, Guerfi A., Demopoulos G.P., Zaghbi K. Cation exchange mediated elimination of the Fe-antisites in the hydrothermal synthesis of LiFePO_4 // *Nano Energy.* - 2015. - Т. 16 . - С. 256–267.

97. Chen J., Bai J., Chen H., Graetz J. In situ hydrothermal synthesis of LiFePO_4 studied by synchrotron X-ray diffraction // *J. Phys. Chem. Lett.* - 2011. - Т. 2. - № 15 . - С. 1874–1878.

98. Bai J., Hong J., Chen H., Graetz J., Wang F. Solvothermal Synthesis of $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ Cathode Materials: A Study of Reaction Mechanisms by Time-Resolved in Situ Synchrotron X-ray Diffraction // *J. Phys. Chem. C.* - 2015 . - С. 150123095009006.

99. Jensen K., Christensen M., Tyrsted C., Iversen B.B. Real-time synchrotron powder X-ray diffraction study of the antisite defect formation during sub- and supercritical synthesis of LiFePO_4 and $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ nanoparticles // *J. Appl. Crystallogr.* - 2011. - Т. 44. - № 2 . - С. 287–294.

100. Navrotsky A. Progress and New Directions in Calorimetry: A 2014 Perspective // *J. Am. Ceram. Soc.* - 2014. - Т. 97. - № 11 . - С. 3349–3359.

101. Wendlandt W.W. Thermal Analysis. Third edition. / New York: John Wiley & Sons, 1986.

102. Benin A.I., Kosoy A.A., Smykalov P.U. Automated system for kinetic research in thermal analysis // *J. Therm. Anal.* - 1992. - Т. 38. - № 5 . - С. 1151–1165.

103. Шариков Ф. Ю. Применение калориметрии Кальве для исследования процессов гидротермального синтеза нанокристаллических оксидов переходных металлов // *Цветные Металлы.* - 2010. - Т. 7 . - С. 73–77.

104. Ф.Ю. Шариков, А.С. Шапорев, В.К. Иванов, Ю.В. Шариков Ю.Д.Т. Формирование высокодисперсных порошков ZnO в гидротермальных условиях // *ЖНХ.* - 2005. - Т. 50. - № 12 . - С. 1947–1953.

105. Ф.Ю. Шариков, В.К. Иванов, Ю.В. Шариков акад. Ю.Д.Т. Механизм и кинетика формирования диоксида титана в гидротермальных условиях. // ЖНХ. - 2006. - Т. 51. - № 12. - С. 1957–1962.
106. Yakubovich O. V., Simonov M.A., Belov N. V. The crystal structure of a synthetic triphylite LiFePO_4 // Sov. Phys. Dokl. - 1977. - Т. 22. - С. 347.
107. Janssen Y., Santhanagopalan D., Qian D., Chi M., Wang X., Hoffmann C., Meng Y.S., Khalifah P.G. Reciprocal salt flux growth of LiFePO_4 single crystals with controlled defect concentrations // Chem. Mater. - 2013. - Т. 25. - № 22. - С. 4574–4584.
108. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. Sect. A. - 1976. - Т. 32. - № 5. - С. 751–767.
109. Chen J., Wang S., Whittingham M.S. Hydrothermal synthesis of cathode materials // J. Power Sources. - 2007. - Т. 174. - № 2. - С. 442–448.
110. Chen J., Graetz J. Study of antisite defects in hydrothermally prepared LiFePO_4 by in situ x-ray diffraction // ACS Appl. Mater. Interfaces. - 2011. - Т. 3. - № 5. - С. 1380–1384.
111. 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. - Т. 17. - № 20. - С. 5085–5092.
112. Hu B., Tao G. Molecular dynamics simulations on lithium diffusion in LiFePO_4 : The effect of anti-site defects // J. Mater. Chem. A. - 2015. - Т. 3. - № 40. - С. 20399–20407.
113. Amisse R., Sougrati M.T., Stievano L., Davoisne C., Dražič G., Budič B., Dominko R., Masquelier C. Singular Structural and Electrochemical Properties in Highly Defective LiFePO_4 Powders // Chem. Mater. - 2015. - Т. 27. - № 12. - С. 4261–4273.
114. Hamelet S., Gibot P., Casas-Cabanas M., Bonnin D., Grey C.P., Cabana J., Leriche J.B., Rodriguez-Carvajal J., Courty M., Levasseur S., Carlach P., Thournout M. Van, Tarascon J.M., Masquelier C. The effects of moderate thermal treatments under air on LiFePO_4 -based nano powders // J. Mater. Chem. - 2009. - Т. 19. - № 23. - С. 3979–3991.
115. Liu J., Jiang R., Wang X., Huang T., Yu A. The defect chemistry of LiFePO_4 prepared by hydrothermal method at different pH values // J. Power Sources. - 2009. - Т. 194. - № 1. - С. 536–540.

116. Halankar K.K., Mandal B.P., Jangid M.K., Mukhopadhyay A., Meena S.S., Acharya R., Tyagi A.K. Optimization of lithium content in LiFePO_4 for superior electrochemical performance: The role of impurities // RSC Adv. - 2018. - T. 8. - № 2. - C. 1140–1147.
117. Whittingham M.S. Ultimate Limits to Intercalation Reactions for Lithium Batteries // Chem. Rev. - 2014. - T. 114. - № 23. - C. 11414–11443
118. Hoang K., Johannes M. Tailoring native defects in LiFePO_4 : Insights from first-principles calculations // Chem. Mater. - 2011. - T. 23. - № 11. - C. 3003–3013.
119. Zaghbi, K. Guerfi, A. Hovington, P. Vijn, A. Trudeau, M. Mauger, A. Goodenough, J. B. Julien, C. M. Review and analysis of nanostructured olivine-based lithium rechargeable batteries: Status and trends // J. Power Sources. 2013. T. 232. C. 357–369.
120. Chung S.Y., Bloking J.T., Chiang Y.M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes // Nat. Mater. - 2002. - T. 1. - № 2. - C. 123–128.
121. Meethong N., Kao Y.H., Speakman S.A., Chiang Y.M. Aliovalent substitutions in olivine lithium iron phosphate and impact on structure and properties // Adv. Funct. Mater. - 2009. - T. 19. - № 7. - C. 1060–1070.
122. Proffen T., Lock N., Christensen M., Iversen B.B., Gunnlaugsson H.P., Jensen K.M.Ø., Bøjesen E.D. Defects in Hydrothermally Synthesized LiFePO_4 and $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ Cathode Materials // Chem. Mater. - 2013. - T. 25. - № 11. - C. 2282–2290.
123. Omenya F., Chernova N.A., Wang Q., Zhang R., Whittingham M.S. The structural and electrochemical impact of li and fe site substitution in LiFePO_4 // Chem. Mater. - 2013. - T. 25. - № 13. - C. 2691–2699.
124. Yang S., Song Y., Zavalij P.Y., Stanley Whittingham M. Reactivity, stability and electrochemical behavior of lithium iron phosphates // Electrochem. commun. - 2002. - T. 4. - № 3. - C. 239–244.
125. Kang B., Ceder G. Battery materials for ultrafast charging and discharging // Nature. - 2009. - T. 458. - № 7235. - C. 190–193.
126. Park K.Y., Park I., Kim H., Yoon G., Gwon H., Cho Y., Yun Y.S., Kim J.J., Lee S., Ahn D., Kim Y., Kim H., Hwang I., Yoon W.S., Kang K. Lithium-excess olivine electrode for lithium rechargeable batteries // Energy Environ. Sci. - 2016. - T. 9. - № 9. - C. 2902–2915.
127. Gwon H., Seo D.H., Kim S.W., Kim J., Kang K. Combined first-principle calculations and

- experimental study on multi-component olivine cathode for lithium rechargeable batteries // *Adv. Funct. Mater.* - 2009. - T. 19. - № 20. - C. 3285–3292.
128. Tripathi A. M., Wei N. H., Bing J. In situ analytical techniques for battery interface analysis // *Chem. Soc. Rev.* 2018. T. 47. C. 736–751.
129. Li D., Zhou H. Two-phase transition of Li-intercalation compounds in Li-ion batteries // *Mater. Today.* - 2014. - T. 17. - № 9. - C. 451–463.
130. Singh G.K., Ceder G., Bazant M.Z. Intercalation dynamics in rechargeable battery materials: General theory and phase-transformation waves in LiFePO_4 // *Electrochim. Acta.* - 2008. - T. 53. - № 26. - C. 7599–7613.
131. Wang C., Kasavajjula U.S., Arce P.E. A Discharge Model for Phase Transformation Electrodes: Formulation, Experimental Validation, and Analysis.
132. Crystallographic computing system JANA2006: General features // *Zeitschrift für Krist.* 2014. T. 229. C. 345–352.
133. Matsnev M.E., Rusakov V.S. SpectrRelax: An application for Mössbauer spectra modeling and fitting // *AIP Conference Proceedings.* : American Institute of Physics, 2012. - C. 178–185.
134. Matsnev M.E., Rusakov V.S. Study of spatial spin-modulated structures by Mössbauer spectroscopy using SpectrRelax // *AIP Conference Proceedings.* : American Institute of Physics, 2014. - C. 40–49.
135. Drozhzhin O.A., Tereshchenko I. V., Emerich H., Antipov E. V., Abakumov A.M., Chernyshov D. An electrochemical cell with sapphire windows for operando synchrotron X-ray powder diffraction and spectroscopy studies of high-power and high-voltage electrodes for metal-ion batteries // *J. Synchrotron Radiat.* - 2018. - T. 25. - № 2. - C. 468–472.
136. Dyadkin V., Pattison P., Dmitriev V., Chernyshov D. A new multipurpose diffractometer PILATUS@SNBL // *J. Synchrotron Radiat.* - 2016. - T. 23. - № 3. - C. 825–829.
137. Rodríguez-Carvajal, J. Recent developments of the program FULLPROF // *IUCr Commission Powder Diffr. Newsl.* -2001. - № 26. - C. 12–19.
138. Ellis B., Kan W.H., Makahnouk W.R.M., Nazar L.F. Synthesis of nanocrystals and morphology control of hydrothermally prepared LiFePO_4 // *J. Mater. Chem.* - 2007. - T. 17. - № 30. - C. 3248–3254.

139. Frost R.L., Weier M.L., Martens W., Kloprogge J.T., Ding Z. Dehydration of synthetic and natural vivianite // *Thermochim. Acta.* - 2003. - T. 401. - № 2 . - C. 121–130.
140. Chae S.Y., Park M.K., Lee S.K., Kim T.Y., Kim S.K., Lee W.I. Preparation of size-controlled TiO₂ nanoparticles and derivation of optically transparent photocatalytic films // *Chem. Mater.* - 2003. - T. 15. - № 17 . - C. 3326–3331.
141. Axmann P., Stinner C., Wohlfahrt-Mehrens M., Mauger A., Gendron F., Julien C.M. Nonstoichiometric LiFePO₄: Defects and related properties // *Chem. Mater.* - 2009. - T. 21. - № 8 . - C. 1636–1644.
142. Benedek P., Wenzler N., Yarema M., Wood V.C. Low temperature hydrothermal synthesis of battery grade lithium iron phosphate // *RSC Adv.* - 2017. - T. 7. - № 29 . - C. 17763–17767.
143. Burba C.M., Frech R. Vibrational spectroscopic investigation of structurally-related LiFePO₄, NaFePO₄, and FePO₄ compounds // *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* - 2006. - T. 65. - № 1 . - C. 44–50.
144. Marx N., Croguennec L., Carlier D., Bourgeois L., Kubiak P., Cras F. Le, Delmas C. Structural and electrochemical study of a new crystalline hydrated iron(III) phosphate FePO₄·H₂O obtained from LiFePO₄(OH) by ion exchange // *Chem. Mater.* - 2010. - T. 22. - № 5 . - C. 1854–1861.
145. Beran A., Putnis A. A model of the OH positions in olivine, derived from infrared-spectroscopic investigations // *Phys. Chem. Miner.* - 1983. - T. 9. - № 2 . - C. 57–60.
146. Frost R.L., Martens W., Williams P.A., Kloprogge J.T. Raman and infrared spectroscopic study of the vivianite-group phosphates vivianite, baricite and bobierrite // *Mineral. Mag.* - 2002. - T. 66. - № 6 . - C. 1063–1073.
147. Hobbs B.E. Point defect chemistry of minerals under a hydrothermal environment // *J. Geophys. Res. Solid Earth.* - 2008. - T. 89. - № B6 . - C. 4026–4038.
148. Knittle E., Hathorne A., Davis M., Williams Q. A spectroscopic Study of the High-Pressure Behavior of the O₄H₄ Substitution in Garnet. : American Geophysical Union (AGU), 2011. - C. 297–304.
149. Kolesov B.A., Geiger C.A. The vibrational spectrum of synthetic hydrogrossular (katoite) Ca₃Al₂(O₄H₄)₃: A low-temperature IR and Raman spectroscopic study // *Am. Mineral.* - 2005. - T. 90. - № 8–9 . - C. 1335–1341.

150. Miller G.H., Rossman G.R., Harlow G.E. The natural occurrence of hydroxide in olivine // *Phys. Chem. Miner.* - 1987. - T. 14. - № 5 . - C. 461–472.
151. Khisina N.R., Lorents K.A. Types of OH-bearing point defects in olivine and their transformation under changing petrological conditions // *Geochemistry Int.* - 2015. - T. 53. - № 6 . - C. 501–509.
152. Libowitzky E., Beran A., Wieczorek A.K., Wirth R. On the presence of a hydrous component in a gemstone variety of intermediate olivine-type triphylite-lithiophilite, $\text{Li}(\text{Fe},\text{Mn})\text{PO}_4$ // *Mineral. Petrol.* - 2012. - T. 105. - № 1–2 . - C. 31–39.
153. Hoggins J.T., Swinnea J.S., Steinfink H. Crystal structure of $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ // *J. Solid State Chem.* - 1983. - T. 47. - № 3 . - C. 278–283.
154. Chernova N.A., Nolis G.M., Omenya F.O., Zhou H., Li Z., Whittingham M.S. What can we learn about battery materials from their magnetic properties? // *J. Mater. Chem.* - 2011. - T. 21. - № 27 . - C. 9865–9875.
155. Shu G.J., Wu M.W., Chou F.C. Finite-size effect of antiferromagnetic transition and electronic structure in LiFePO_4 // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* - 2012. - T. 86. - № 16.
156. Yamada A., Kudo Y., Liu K.-Y. Phase Diagram of $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ ($0 \leq x, y \leq 1$) // *J. Electrochem. Soc.* - 2001. - T. 148. - № 10 . - C. A1153.
157. Padhi A.K. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries // *J. Electrochem. Soc.* - 2006. - T. 144. - № 4 . - C. 1188.
158. Andersson A.S., Kalska B., Häggström L., Thomas J.O. Lithium extraction/insertion in LiFePO_4 : An X-ray diffraction and Moessbauer spectroscopy study // *Solid State Ionics.* - 2000. - T. 130. - № 1 . - C. 41–52.
159. Saadouni I., Bezza I., Kaus M., Mangold S., Indris S., Doyle S., Grey C.P., Ehrenberg H., Knapp M., Heinzmann R., Yavuz M. Mechanism of the Delithiation/Lithiation Process in $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$: in Situ and ex Situ Investigations on Long-Range and Local Structures // *J. Phys. Chem. C.* - 2015. - T. 119. - № 17 . - C. 9016–9024.
160. Jalkanen K., Lindén J., Karppinen M. Local structures in mixed $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ (M=Co, Ni) electrode materials // *J. Solid State Chem.* - 2015. - T. 230 . - C. 404–410.

161. Sougrati M.T., Ionica-Bousquet C.M., Aldon L., Jumas J.-C., Perea A., Fraisse B., Tessier C. Operando ^{57}Fe Mössbauer and XRD investigation of $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4/\text{C}$ composites ($y = 0; 0.25$) // RSC Adv. - 2012. - T. 2. - № 5. - C. 2080.
162. Nuspl G., Dedryvère R., Tessier C., Gonbeau D., Aldon L., Castro L., Perea A., Tran N., Bréger J., Stievano L. Study of C-coated $\text{LiFe}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{PO}_4$ as positive electrode material for Li-ion batteries // J. Solid State Chem. - 2012. - T. 192. - C. 201–209.
163. Fraisse B., Tessier C., Jumas J.-C., Ionica-Bousquet C.M., Aldon L., Sougrati M.T., Perea A. Operando ^{57}Fe Mössbauer and XRD investigation of $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4/\text{C}$ composites ($y = 0.50; 0.75$) // RSC Adv. - 2012. - T. 2. - № 25. - C. 9517.
164. Maziarz W., Rakowska A., Molenda J., Marzec J., Zajac W. Evolution of microstructure and phase composition upon annealing of LiFePO_4 prepared by a low temperature method // Funct. Mater. Lett. - 2011. - T. 04. - № 02. - C. 117–122.
165. Kobayashi G., Martin J.F., Yamada A., Nishimura S., Guyomard D., Dupré N., Kanno R. Air Exposure Effect on LiFePO_4 // Electrochem. Solid-State Lett. - 2007. - T. 11. - № 1. - C. A12.
166. Martin J.F., Cuisinier M., Dupré N., Yamada A., Kanno R., Guyomard D. More on the reactivity of olivine LiFePO_4 nano-particles with atmosphere at moderate temperature // J. Power Sources. - 2011. - T. 196. - № 4. - C. 2155–2163.
167. Cuisinier M., Martin J.F., Dupré N., Yamada A., Kanno R., Guyomard D. Moisture driven aging mechanism of LiFePO_4 subjected to air exposure // Electrochem. commun. - 2010. - T. 12. - № 2. - C. 238–241.
168. Tan H., Fultz B. Rapid electron dynamics at Fe atoms in nanocrystalline $\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$ studied by Mössbauer spectrometry // J. Phys. Chem. C. - 2011. - T. 115. - № 15. - C. 7787–7792.
169. Yamada A., Chung S.C., Hinokuma K. Optimized LiFePO_4 for Lithium Battery Cathodes // J. Electrochem. Soc. - 2002. - T. 148. - № 3. - C. A224.
170. Maccario M., Croguennec L., Wattiaux A., Suard E., Cras F. Le, Delmas C. C-containing LiFePO_4 materials - Part I: Mechano-chemical synthesis and structural characterization // Solid State Ionics. - 2008. - T. 179. - № 35–36. - C. 2020–2026.
171. Bazzi K., Nazri M., Naik V.M., Garg V.K., Oliveira A.C., Vaishnava P.P., Nazri G.A., Naik R. Enhancement of electrochemical behavior of nanostructured $\text{LiFePO}_4/\text{Carbon}$ cathode material with excess Li // J. Power Sources. - 2016. - T. 306. - C. 17–23.

172. Hannyer B., Wang G.X., Huang S.M., Chan T.S., Prince A.A.M., Shen C.H., Liu R.S., Jean M., Lee J.F., Mylswamy S. Investigation of Fe valence in LiFePO_4 by Mössbauer and XANES spectroscopic techniques // *Solid State Commun.* - 2004. - T. 132. - № 7 . - C. 455–458.
173. Shiratsuchi T., Okada S., Yamaki J. ichi, Yamashita S., Nishida T. Cathode performance of olivine-type LiFePO_4 synthesized by chemical lithiation // *J. Power Sources.* - 2007. - T. 173. - № 2 SPEC. ISS. . - C. 979–984.
174. Yamada A., Chung S.-C. Crystal Chemistry of the Olivine-Type $\text{Li}(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ and $(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ as Possible 4V Cathode Materials for Lithium Batteries // *J. Electrochem. Soc.* - 2001. - T. 148. - № 8 . - C. A960.
175. Breves E., Dyar M.D., Jawin E.R., Bish D.L., Bishop J.L., Marchand G., Mertzman S.A., Lane M.D., Nelms M. Mossbauer parameters of iron in phosphate minerals: Implications for interpretation of martian data // *Am. Mineral.* - 2014. - T. 99. - № 5–6 . - C. 914–942.
176. Malik R., Zhou F., Ceder G. Phase diagram and electrochemical properties of mixed olivines from first-principles calculations // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* - 2009. - T. 79. - № 21 . - C. 214201.
177. Zaghbi K., Goodenough J.B., Mauger A., Julien C. Unsupported claims of ultrafast charging of LiFePO_4 Li-ion batteries // *J. Power Sources.* - 2009. - T. 194. - № 2 . - C. 1021–1023.
178. Ceder G., Kang B. Response to “unsupported claims of ultrafast charging of Li-ion batteries” // *J. Power Sources.* - 2009. - T. 194. - № 2 . - C. 1024–1028.
179. Zheng J., Teng G., Gu Y., Zeng H., Pan F., Liu Y. Ab initio identification of the Li-rich phase in LiFePO_4 // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2018. - T. 20. - № 25 . - C. 17497–17503.
180. Atsuo Yamada, Yuki Takei, Hiroshi Koizumi, Noriyuki Sonoyama and, Kanno R., Itoh K., and M.Y., Kamiyama T. Electrochemical, Magnetic, and Structural Investigation of the $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ Olivine Phases // *Chem. Mater.* -2006, -T. 18. - № 3 - C. 804-813.
181. Nam K.W., Yoon W.S., Zaghbi K., Yoon Chung K., Yang X.Q. The phase transition behaviors of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ during lithium extraction studied by in situ X-ray absorption and diffraction techniques // *Electrochem. commun.* - 2009. - T. 11. - № 10 . - C. 2023–2026.
182. Montella C. Discussion of the potential step method for the determination of the diffusion

- coefficients of guest species in host materials: Part I. Influence of charge transfer kinetics and ohmic potential drop // *J. Electroanal. Chem.* - 2002. - T. 518. - № 2 . - C. 61–83.
183. Vorotyntsev M.A., Levi M.D., Aurbach D. Spatially limited diffusion coupled with ohmic potential drop and/or slow interfacial exchange: A new method to determine the diffusion time constant and external resistance from potential step (PITT) experiments // *J. Electroanal. Chem.* - 2004. - T. 572. - № 2 . - C. 299–307.
184. Meethong N., Kao Y.H., Carter W.C., Chiang Y.M. Comparative study of lithium transport kinetics in olivine cathodes for li-ion batteries // *Chem. Mater.* - 2010. - T. 22. - № 3 . - C. 1088–1097.
185. Mishima Y., Hojo T., Nishio T., Sadamura H., Oyama N., Moriyoshi C., Kuroiwa Y. MEM charge density study of olivine LiMPO_4 and MPO_4 ($\text{M} = \text{Mn, Fe}$) as cathode materials for lithium-ion batteries // *J. Phys. Chem. C.* - 2013. - T. 117. - № 6 . - C. 2608–2615.
186. Kope M., Yamada A., Kobayashi G., Nishimura S., Kanno R., Mauger A., Gendron F., Julien C.M. Structural and magnetic properties of $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$ electrode materials for Li-ion batteries // *J. Power Sources.* - 2009. - T. 189. - № 2 . - C. 1154–1163.
187. Ravnsbæk D.B., Xiang K., Xing W., Borkiewicz O.J., Wiaderek K.M., Gionet P., Chapman K.W., Chupas P.J., Chiang Y.M. Extended solid solutions and coherent transformations in nanoscale olivine cathodes // *Nano Lett.* - 2014. - T. 14. - № 3 . - C. 1484–1491.
188. Bramnik K.G., Bramnik N.N., Nikolowski K., Ehrenberg H., Baetz C., Hinterstein M. Synchrotron Diffraction Study of Lithium Extraction from $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ // *Electrochem. Solid-State Lett.* - 2006. - T. 8. - № 8 . - C. A379.
189. Drozhzhin O.A., Sumanov V.D., Karakulina O.M., Abakumov A.M., Hadermann J., Baranov A.N., Stevenson K.J., Antipov E. V. Switching between solid solution and two-phase regimes in the $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ cathode materials during lithium (de)insertion: Combined PITT, in situ XRPD and electron diffraction tomography study // *Electrochim. Acta.* - 2016. - T. 191 . - C. 149–157.