

УДК 541.136:548.73:548.75:543.429.23

Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ LiMPO_4 И $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$
($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) ПО ДАННЫМ РФА, ИК И ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ****Н.В. Косова¹, А.Б. Слободюк², О.А. Подгорнова¹**¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: kosova@solid.nsc.ru

²Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

Статья поступила 14 октября 2015 г.

Проведено сравнительное структурное исследование ортофосфатов LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) и фторофосфатов $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($M = \text{Co, Ni}$), полученных механохимически стимулированным твердофазным синтезом, с помощью методов РФА, ИК и ЯМР спектроскопии. Показано, что все соединения кристаллизуются в ромбической сингонии (пр. гр. *R₃m*). Параметры элементарной ячейки уменьшаются при переходе от Mn к Ni, что связано с уменьшением ионного радиуса *d*-металла. По данным ИК спектроскопии, в этом ряду наблюдается повышение ковалентности связи P—O и понижение ковалентности связи M—O. При переходе к фторофосфатам симметрия тетраэдров PO₄ повышается. ЯМР спектры ⁶Li и ³¹P всех соединений характеризуются зависимостью величины контактного сдвига от природы металла M и степени искажения координационного полиэдра MO₆. На ширину линии MAS ЯМР ⁶Li заметное влияние оказывает концентрация структурных дефектов. В отличие от ортофосфатов с эквивалентными ионами лития, фторофосфаты содержат ионы лития в трех различных позициях.

DOI: 10.15372/JSC20160215

Ключевые слова: электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов, ортофосфаты и фторофосфаты лития и переходных металлов, структура.

ВВЕДЕНИЕ

Современные достижения в области создания и исследования свойств наноразмерных материалов послужили мощным толчком к разработке новых катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) на основе соединений с низкой проводимостью: ортофосфатов и фторофосфатов лития и *d*-металлов [1, 2]. Ортофосфаты со структурой оливина LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) обратили на себя внимание из-за высокого потенциала окислительно-восстановительной пары M^{2+}/M^{3+} относительно пары Li^0/Li^+ , который на 1,5—2 В выше потенциала соответствующих оксидов вследствие индуктивного эффекта M—O—P, обусловленного высокой ковалентностью связи P—O в полианионе PO_4^{3-} [3]. На данный момент наиболее привлекательным представителем этого класса считается LiFePO_4 [4]. Понижение размеров частиц LiFePO_4 до наноуровня и создание наноразмерного электропроводящего углеродного покрытия позволили увеличить электропроводность LiFePO_4 на несколько порядков и существенно улучшить его катодные характеристики. Теоретическая емкость LiMPO_4 составляет ~170 мАч/г и может быть практически полностью реализована для LiFePO_4 . Среднее напряжение разряда LiMPO_4 повышается в ряду Fe—Mn—Co—Ni от 3,4 до 5,1 В. Для LiMPO_4 характерен двухфазный механизм интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития.

Т а б л и ц а 1

Пространственная группа, уточненные параметры решетки и электрохимические характеристики (среднее рабочее напряжение $U_{\text{ср}}$ и теоретическая удельная емкость $Q_{\text{теор}}$) для LiMPO_4 и $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$)

Соединение	Пр. гр.	Параметры решетки, Å				$U_{\text{ср}}$, В	$Q_{\text{теор}}$, мАч/г	Ссылка
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>V</i>			
LiMnPO_4 (т/ф синтез)	<i>Pnma</i>	6,105	10,450	4,748	302,91	4,1	171	[Наст. работа] ICDD 00-033-0804
		6,106	10,454	4,749				
LiFePO_4 (т/ф синтез)	<i>Pnma</i>	6,003	10,315	4,687	290,22	3,4	170	[Наст. работа] ICDD 04-010-3115
		6,010	10,332	4,692				
LiCoPO_4 (т/ф синтез)	<i>Pnma</i>	5,914	10,174	4,692	282,31	4,8	167	[Наст. работа] ICDD 00-032-0552
		5,922	10,206	4,701				
LiNiPO_4 (т/ф синтез)	<i>Pnma</i>	5,851	10,013	4,672	273,69	5,1	167	[Наст. работа] ICDD 00-032-0578
		5,855	10,068	4,682				
$\text{Li}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ (из $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$)	<i>P2₁/n</i>	13,21	5,10	13,37	900,75	3,6	287	Kim et al., 2012 [13]
$\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (из $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$)	<i>Pbcn</i>	5,055	13,561	11,052	757,62	3,2	292	Ellis et al., 2007 [14]
$\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ (т/ф синтез)	<i>Pnma</i>	10,446	6,385	10,879	725,60	4,7	287	[Наст. работа] ICDD 00-056-1493
		10,454	6,386	10,877				
$\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ (т/ф синтез)	<i>Pnma</i>	10,447	6,269	10,821	708,73	4,8	287	[Наст. работа] ICDD 04-009-2748
		10,47	6,289	10,85				

Известно, что введение фтора в структуру металлофосфатов, как правило, увеличивает рабочее напряжение материала, тем самым повышая его удельную энергию. Фторофосфаты лития и *d*-металлов, описываемые общей формулой $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$), являются перспективными высоковольтными катодными материалами для ЛИА. Теоретическая разрядная емкость $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ составляет ~290 мАч/г вследствие наличия двух ионов лития в формульной единице и возможности реализации двухэлектронного процесса окисления—восстановления *d*-металла M^{2+}/M^{4+} вместо одноэлектронного у соответствующих ортофосфатов. Среднее напряжение разряда для $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ повышается в ряду Fe—Mn—Co—Ni от 3,2 до 4,8 В, что несколько ниже, чем у ортофосфатов (табл. 1).

Целью данной работы явилось сравнительное структурное исследование наноструктурированных ортофосфатов LiMPO_4 и фторофосфатов $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$), синтезированных с использованием механической активации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ортофосфаты LiMPO_4 ($M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$) получали твердофазным синтезом с использованием предварительной механической активации (МА) реакционных смесей, состоящих из Li_2CO_3 , $M_x\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, в высоконапряженной планетарной мельнице АГО-2. При этом исходные оксиды MnO_2 , Fe_2O_3 и Co_3O_4 подвергались селективному карботермическому восстановлению [5] в ходе последующего отжига в инертной атмосфере при температуре 750 °С [6—8]. LiNiPO_4 получали из NiO на воздухе. Использование карботермического восстановления является привлекательным для одновременного осуществления процессов синтеза и поверхностного модифицирования LiMPO_4 наноразмерным высокопроводящим углеродом.

Фторофосфаты $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$) получали двухступенчатым синтезом. Первая стадия заключалась в получении соответствующих ортофосфатов LiMPO_4 (см. выше), а вторая — в их взаимодействии с LiF с использованием стадии МА [9]. Данный синтетический подход, описанный в литературе как "dimensional reduction", заключается в разрушении связей

между ионами ковалентного металла и анионным каркасом в предшественнике (LiMPO_4) в результате реакции с ионным реагентом (LiF), что приводит к менее прочному каркасу; при этом координационная геометрия и связь полиэдров предшественника сохраняется [10].

Фазовый состав и кристаллическую структуру полученных соединений исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра D8 Advance Bruker, CuK_α -излучение. Локальную структуру изучали методами инфракрасной спектроскопии (ИК) с использованием FTIR спектрометра Tensor 27 в интервале $200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^6Li и ^{31}P с использованием твердотельного ЯМР спектрометра Bruker AV-300. В качестве эталонов брали водные растворы LiCl и H_3PO_4 соответственно. Для регистрации спектров ЯМР применяли методику эха Хана. Для записи спектров ЯМР ^6Li использовали вращение образца под магическим углом (MAS) с частотой 16 кГц. Температура образца в экспериментах ЯМР ^6Li и ^{31}P составляла 328 и 300 К соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ. По данным РФА все ортофосфаты LiMPO_4 , полученные путем нагревания активированных смесей реагентов при 750 °C , являются однофазными и имеют упорядоченную структуру оливина с ромбической сингонией (пространственная группа $Pnma$), состоящую из плотной гексагональной упаковки ионов кислорода, в которой ионы M^{2+} и Li^+ занимают половину октаэдров, а ионы P^{5+} — 1/8 тетраэдров (рис. 1). Структуру можно представить как цепочку из октаэдров вдоль оси c , которые связаны тетраэдрами PO_4^{3-} и образуют трехмерный каркас. Октаэдры MO_6 , образующие зигзагообразные цепи, соединены между собой вершинами; это затрудняет электронный перенос в LiMPO_4 . Для LiMPO_4 характерно образование антиструктурных дефектов $\text{Li}_{\text{Fe}}/\text{Fe}_{\text{Li}}$ [11].

Как следует из табл. 1, параметры решетки полученных LiMPO_4 , уточненные методом Ритвелда, уменьшаются от Mn к Ni, что связано с изменением радиуса октаэдрических ионов d -металла, находящихся в высокоспиновом состоянии, от $0,83\text{ Å}$ для Mn^{2+} до $0,69\text{ Å}$ для Ni^{2+} [12] (табл. 2), и согласуются с литературными данными [ICDD, 13, 14].

В табл. 3 приведены уточненные атомные параметры для LiFePO_4 и LiCoPO_4 , а в табл. 4 — избранные длины связей и углы в координационных полиэдрах этих соединений. Данные табл. 4 указывают на сильное отклонение окружения ионов металла в октаэдрах MO_6 от симметрии, что приводит к понижению симметрии от O_h до C_s . Все атомы лития в LiMPO_4 занимают одинаковые структурные позиции. Каждый атом лития соединен посредством кислорода с шестью октаэдрами MO_6 .

Полученные ортофосфаты LiMPO_4 служили также прекурсорами для синтеза фторфосфатов $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$. На рис. 2 представлены результаты *in situ* РФА исследования процессов фазообразования при нагревании и охлаждении активированных смесей LiMPO_4 с LiF в токе гелия с использованием высокотемпературной камеры НТК 1200N дифрактометра D8 Advance Bruker. Установлено, что синтез $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ и $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ начинается на стадии MA. Завершение процессов синтеза

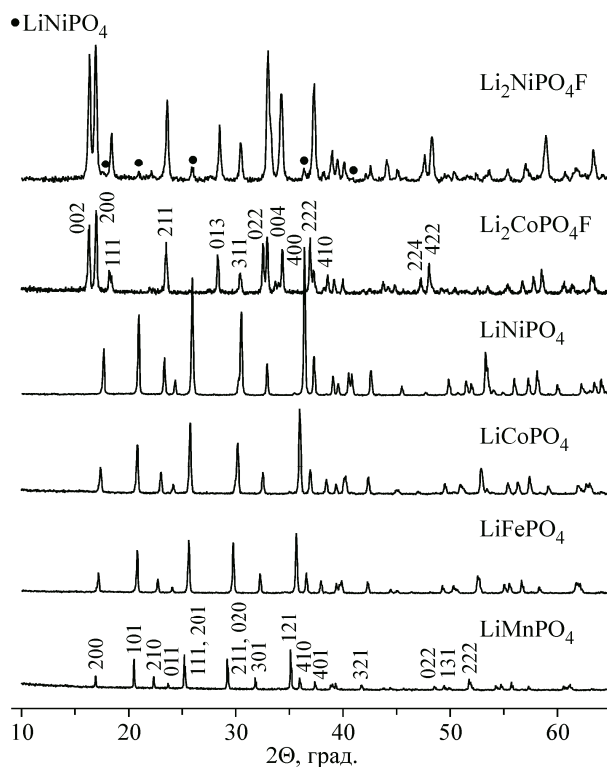


Рис. 1. Дифрактограммы LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) и $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$)

Т а б л и ц а 2

Ионные радиусы и электронные конфигурации *d*-ионов в LiMPO₄.
Заполнение *d*-орбиталей переходного металла в полиэдре MO₆, имеющем симметрию C_{3s},
сдвиг и полуширина ($\Delta\nu$) сигнала в MAS ЯМР ⁶Li и центр тяжести спектра ЯМР ³¹P в LiMPO₄

M ²⁺	R _{M²⁺/O_c} , Å	Элементарная конфигурация M ²⁺	A'' ↑	A'' ↓	A' ↑	A' ↓	2S	Сдвиг ⁶ Li, м.д.	$\Delta\nu$ (⁶ Li), кГц	Сдвиг ³¹ P, м.д.
Mn	0,83	3d ⁵ 4s ²	2	0	3	0	5	68	0,19	8700
Fe	0,78	3d ⁶ 4s ²	2	1	3	0	4	-17	6,71	3820
Co	0,745	3d ⁷ 4s ²	2	2	3	0	3	-111	8,85	3200
Ni	0,69	3d ⁸ 4s ²	2	2	3	1	2	-49	0,95	2000
Li	0,76	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Т а б л и ц а 3

Уточненные атомные параметры для LiFePO₄ и LiCoPO₄

Позиция	LiFePO ₄				LiCoPO ₄				Занятость позиции
	Атом	x	y	z	Атом	x	y	z	
4a	Li1	0	0	0	Li1	0	0	0	1
4c	Fe1	0,281	0,25	0,975	Co1	0,2789	0,25	0,9792	1
4c	P1	0,0948	0,25	0,423	P1	0,0957	0,25	0,4226	1
4c	O1	0,0940	0,25	0,741	O1	0,0934	0,25	0,7426	1
4c	O2	0,453	0,25	0,227	O2	0,4519	0,25	0,2230	1
8d	O3	0,1613	0,047	0,282	O3	0,1606	0,0417	0,2765	1

Т а б л и ц а 4

Избранные длины связей (Å) и углы (град.) в координационных полиэдрах LiFePO₄ и LiCoPO₄

Вектор	Длина связи	Угол		Вектор	Длина связи	Угол	
LiFePO ₄				LiCoPO ₄			
Fe1_O1	2,23176(3)	Fe1—O1—Li1	96,5145(1)	Co1_O1	2,190(11)	Co1—O1—Li1	95,6(3)
Fe1_O2	2,13336(3)	Fe1—O2—Li1	123,273(1)	Co1_O2	2,102(12)	Co1—O2—Li1	123,4(5)
Fe1_O3	2,26451(2)	Fe1—O3—Li1	112,001(1)	Co1_O3	2,216(6)	Co1—O3—Li1	114,74(34)
Fe1_O3	2,09044(3)	Fe1—O3—Li1	96,008(1)	Co1_O3	2,066(7)	Co1—O3—Li1	95,7(2)
Li1_O1	2,16682(2)	Fe1—O1—P1	119,226(1)	Li1_O1	2,134(7)	Co1—O1—P1	119,6(4)
Li1_O2	2,03715(2)	Fe1—O2—P1	120,584(1)	Li1_O2	2,029(6)	Co1—O2—P1	122,0(5)
Li1_O3 × 2	2,15073(3)	Fe1—O3—P1	127,851(1)	Li1_O3 × 2	2,102(8)	Co1—O3—P1	125,9(4)
P1_O1	1,49546(3)			P1_O1	1,501(8)		
P1_O2	1,62831(2)			P1_O2	1,616(14)		
P1_O3 × 2	1,55141(2)			P1_O3 × 2	1,558(8)		

и кристаллизации Li₂CoPO₄F происходит в интервале температур 600—650 °С, а Li₂NiPO₄F — при 500—550 °С. Нагревание до более высоких температур, а также последующее медленное охлаждение приводит к распаду Li₂CoPO₄F и Li₂NiPO₄F, что свидетельствует о термодинамической неустойчивости данных соединений. Для получения Li₂CoPO₄F и Li₂NiPO₄F температуры отжига активированных смесей в печи составили 650 и 500 °С соответственно. Отожженные образцы с номинальным составом Li₂FePO₄F и Li₂MnPO₄F представляли собой смесь различных фаз. Этот факт соответствует литературным данным, согласно которым Li₂FePO₄F и Li₂MnPO₄F удастся получить лишь из соответствующих натриевых аналогов путем ионного обмена Na⁺/Li⁺ [13, 14].

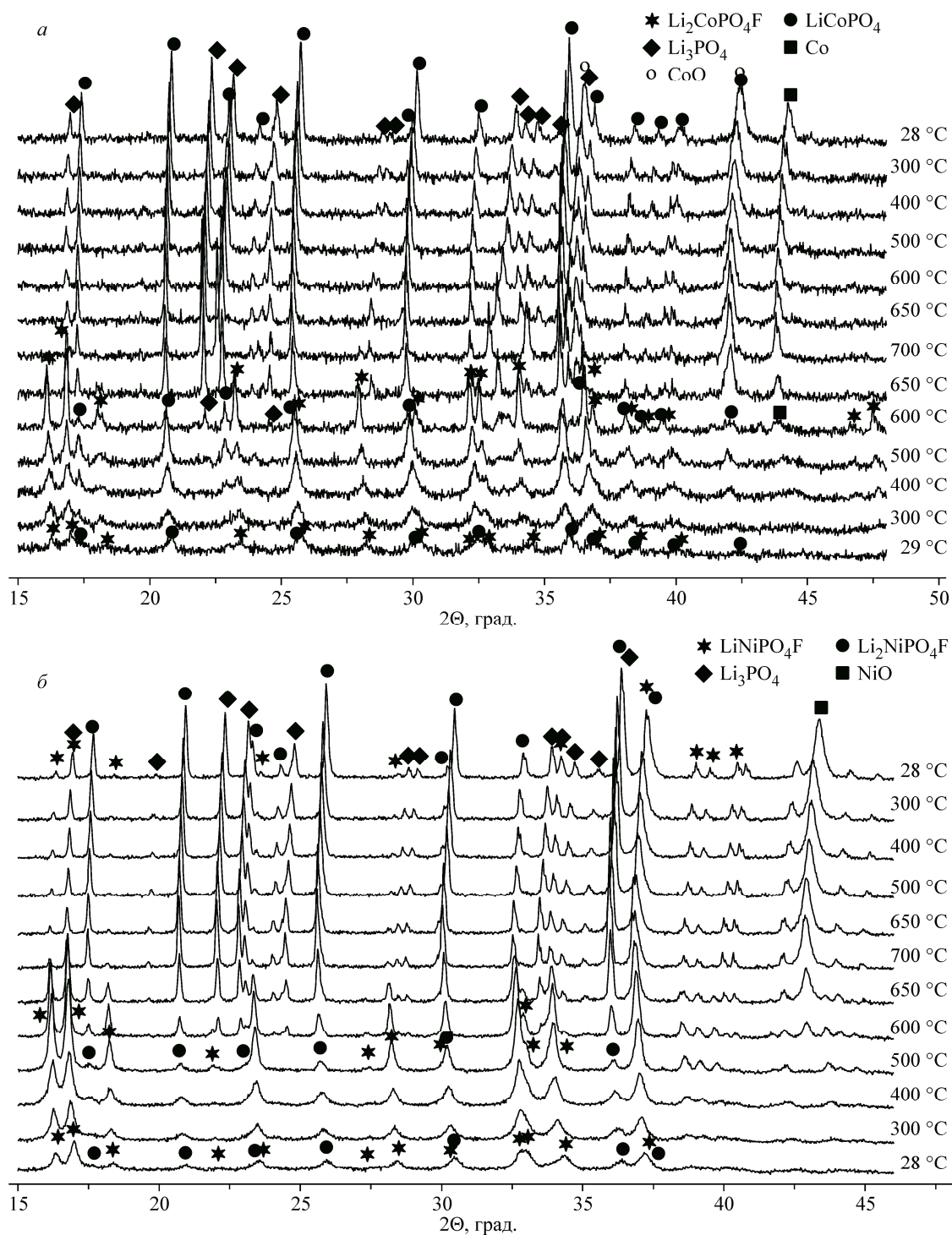


Рис. 2. *In situ* дифрактограммы продуктов взаимодействия LiCoPO_4 (а) и LiNiPO_4 (б) с LiF при нагревании и охлаждении

Введение в структуру ионов фтора зачастую приводит к преобразованию каркасной структуры в слоистую, а слоистой — в цепочечную, т.е. понижению размерности [10]. Это, в свою очередь, оказывает влияние на изменение размерности каналов для диффузии ионов лития и на свойства фторофосфатов, в частности, на электронную и ионную проводимость. Если данный эффект реализуется в случае $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ и $\text{Li}_2\text{MnPO}_4\text{F}$, структура которых становится слоистой

Т а б л и ц а 5

Уточненные атомные параметры для $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$

Атом	Позиция	x	y	z	Занятость позиции	Атом	Позиция	x	y	z	Занятость позиции
Li1	8d	0,751	1,034	0,668	1	O1	8d	0,8094	0,943	0,9821	1
Li2	4c	0,965	0,75	0,705	1	O2	4c	0,602	0,75	0,941	1
Li3	4c	0,252	0,25	0,520	1	O3	4c	0,782	0,75	0,779	1
Co1	4a	0	0	0	1	O4	8d	-0,0368	0,443	0,6804	1
Co2	4b	0	0	0,5	1	O5	4c	0,167	0,25	0,743	1
P1	4c	0,751	0,75	0,9099	1	O6	4c	-0,035	0,25	0,876	1
P2	4c	0,0249	0,25	0,748	1	F1	4c	0,052	0,75	0,879	1
						F2	4c	0,860	0,75	0,527	1

Т а б л и ц а 6

Избранные длины связей (Å) в координационных полиэдрах $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$

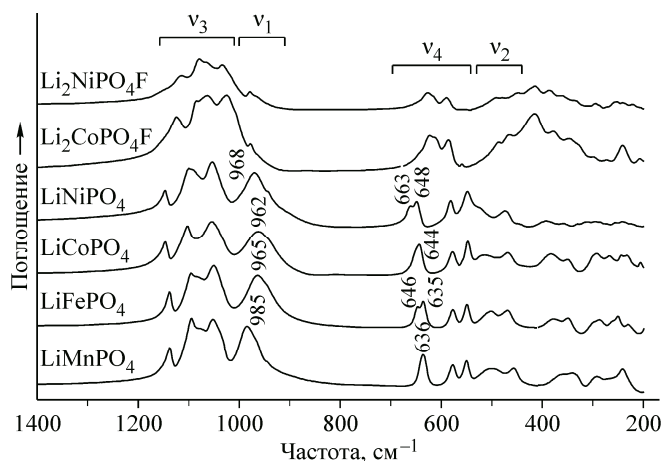
Вектор	Длина связи	Вектор	Длина связи	Вектор	Длина связи	Вектор	Длина связи
Li1_O1	2,13(7)	Li2_O2	2,1(3)	Co1_O1	2,05(6)	P1_O1 ×2	1,59(2)
Li1_O3	2,20(10)	Li2_O3	2,07(19)	Co1_O6	2,5(2)	P1_O2	1,47(6)
Li1_O4	2,23(16)	Li2_O4	1,98(6)	Co1_F1	2,56(18)	P1_O3	1,59(5)
Li1_O5	1,91(10)	Li2_F1	2,1(3)				
Li1_F1	2,81(15)	Li2_F2	2,2(3)	Co2_O2	2,03(4)	P2_O4 ×2	1,58(3)
Li1_F2	2,63(12)			Co2_O4	2,04(3)	P2_O5	1,48(6)
				Co2_F2	2,19(3)	P2_O6	1,54(6)
Li3_O1	2,05(6)	Li3_O6	2,5(2)				
Li3_O5	2,60(19)	Li3_F2	1,29(18)				

(пр. гр. $Pbcn$ и $P2_1/n$ соответственно [13, 14]), то структура $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ и $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ остается неизменной (пр. гр. $Pnma$). Структура $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ и $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ состоит из октаэдров MPO_4F , образующих цепочки рутильного типа вдоль направления b ; октаэдры соединены вершинами с изолированными тетраэдрами PO_4 . В структуре присутствуют сравнительно просторные каналы, доступные для диффузии ионов лития и расположенные вдоль цепочек из октаэдров MO_4F_2 , связанных ребрами и соединенных в трехмерный каркас фосфат-ионами [15—17]. Связь тетраэдрических и октаэдрических ионов нарушается, и координационный полиэдр MO_6 становится более правильным. $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ и $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ являются изоструктурными соединениями [17]. Ионы лития занимают в них три различные структурные позиции: Li1 находится в $8d$ -позициях, а Li2 и Li3 находятся в $4c$ -позициях [16, 17]. При этом две из них являются энергетически близкими. Согласно расчетам BVS [16], предпочтительное участие в процессах интеркаляции—деинтеркаляции лития в $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ принимают ионы Li, находящиеся в $8d$ -позициях.

Дифрактограммы синтезированных $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ и $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ представлены на рис. 1. Уточненные параметры решетки продуктов приведены в табл. 1. Видно, что для $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ наблюдается существенное увеличение объема элементарной ячейки по сравнению с соответствующими ортофосфатами; параметры решетки $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ ниже, чем у $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$. Атомные параметры и избранные длины связей для $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ приведены в табл. 5 и 6. Из табл. 6 следует, что при переходе от ортофосфатов к фторофосфатам симметрия тетраэдров PO_4 повышается.

Инфракрасная спектроскопия. На ИК спектрах ортофосфатов LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) присутствует две группы полос, преимущественно относящихся к колебаниям PO_4 (точечная группа T_d): валентные ν_1 (синглет) и ν_3 (трижды вырожденные) колебания в области 900 — 1150 см^{-1} и деформационные ν_2 (дублет) и ν_4 (трижды вырожденные) колебания в области

Рис. 3. ИК спектры LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) и $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($M = \text{Co, Ni}$)



400—650 cm^{-1} [18, 19] (рис. 3). Наиболее заметные изменения наблюдаются для симметричных колебаний ν_1 и ν_2 : при переходе от Mn к Fe они сдвигаются в коротковолновую область, а при дальнейшем переходе к Co и Ni происходит небольшой сдвиг в обратном направлении. Изменение частоты колебаний связи P—O связано с изменением силы (ковалентности) связи P—O: чем больше частота колебаний P—O, тем выше ковалентность связи P—O, а следовательно, ниже ковалентность связи M—O (индуктивный эффект). Чем сильнее связь M—O, тем затруднительнее происходит изгиб связи O—P—O. Понижение ковалентности связи M—O приводит к понижению энергии окислительно-восстановительной пары M^{3+}/M^{2+} и увеличению ее потенциала относительно пары Li^0/Li^+ [3]. Следует отметить, что потенциал пары M^{3+}/M^{2+} для LiFePO_4 ниже, чем для LiMnPO_4 , что связано с особенностью электронной структуры Fe^{3+} [20].

Несмотря на очевидную схожесть, ИК спектры $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($M = \text{Co, Ni}$) несколько отличаются от спектров соответствующих LiMPO_4 . Во-первых, колебания ν_1 в них очень слабо выражены. Вырожденность мод ν_3 и ν_4 становится менее выраженной, указывая на большую эквивалентность связей P—O в результате повышения симметрии тетраэдров PO_4 . Наблюдается сдвиг полос в более низкочастотную область, что свидетельствует о понижении энергии валентных (P—O) и деформационных (O—P—O) колебаний в $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ и $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ по сравнению с соответствующими колебаниями в LiMPO_4 .

ЯМР спектроскопия. ЯМР спектроскопия является одним из наиболее информативных методов исследования литий-содержащих электродных материалов для ЛИА. Метод крайне чувствителен к наличию парамагнитных ионов, присутствующих в структуре материала. Известно, что положение линий ЯМР ${}^6\text{Li}$ в спектрах LiMPO_4 и $\text{Li}_x\text{MPO}_4\text{F}$ ($M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$) определяется контактным взаимодействием атомов лития с неспаренными электронами переходных металлов, находящимися на связывающих и разрыхляющих молекулярных орбиталях, перенос которых происходит вдоль цепочек Li—O—M [21]. Знак и величина контактного сдвига зависят от угла связи, ковалентности связи и числа неспаренных электронов в переходном металле [22]. Использование ЯМР спектроскопии для изучения влияния процессов механической обработки на синтез парамагнитных электродных материалов для ЛИА было впервые продемонстрировано в работе проф. С.П. Габуды с коллегами на примере литий-марганцевой шпинели LiMn_2O_4 [23], а в дальнейшем получило развитие при исследовании LiCoO_2 [24].

На спектрах MAS ЯМР ${}^6,7\text{Li}$ и ${}^{31}\text{P}$ LiMPO_4 ($M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$) наблюдаются единичные линии (рис. 4), положение которых хорошо совпадает с литературными данными [21, 22]. Видно, что знак и величина парамагнитных сдвигов на ядрах лития в LiMPO_4 зависят от природы металла сложным образом, что связано с изменением энергии орбиталей вследствие сильного искажения формы координационного полиэдра металла MO_6 , возникающего при его соединении с PO_4 общими ребрами. Если в октаэдре, относящемся к группе симметрии O_h , имеются три связывающих t_{2g} и две разрыхляющих e_g орбитали, то в искаженном полиэдре с симметрией C_s имеются две A'' орбитали с низкой и три A' орбитали с высокой энергией (см. табл. 2).

Ширина линий MAS ЯМР ${}^6,7\text{Li}$ ортофосфатов LiMPO_4 значительно отличается друг от друга. Авторами [11] на основании *ab initio* расчетов было показано, что для LiMPO_4 характерно образование антиструктурных дефектов $\text{Li}_{\text{Fe}}/\text{Fe}_{\text{Li}}$. Можно заметить, что наибольшее увеличе-

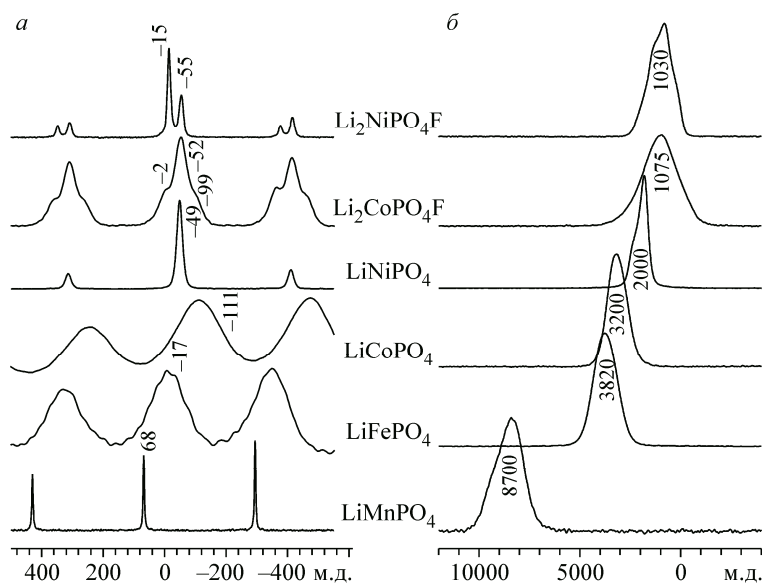


Рис. 4. Спектры ЯМР LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) и $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($M = \text{Co, Ni}$): спектры MAS ЯМР ^6Li , приведены сдвиги сигналов; неотмеченные пики являются спутниками вращения (а); спектры ЯМР ^{31}P , приведены значения центров тяжести спектров (б)

ние ширины линий ЯМР наблюдается в тех случаях, когда ионный радиус металла (КЧ 6, высокоспиновое состояние) наиболее близок к радиусу иона лития (см. табл. 2), что, по-видимому, и способствует образованию антиструктурных дефектов. Сдвиги ЯМР ^{31}P линий для всех соединений определяются общим количеством неспаренных электронов ($2S$) у d -металла (см. табл. 2). Из рис. 4 следует, что величины контактных сдвигов ЯМР ^{31}P в спектрах LiMPO_4 существенно больше, чем сдвигов ЯМР ^6Li , указывая на то, что ковалентность связи P—O—M значительно выше, чем связи Li—O—M [22]. Это подтверждается данными ИК спектроскопии. Изменение ковалентности связи M—O в LiMPO_4 оказывает существенное влияние на рабочее напряжение: оно повышается в ряду Fe—Mn—Co—Ni [20] (см. табл. 1).

В отличие от ортофосфатов, в спектрах MAS ЯМР ^6Li фторофосфатов наблюдается несколько пиков, что обусловлено наличием в них различных структурных позиций лития (см. рис. 4). Спектр $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ содержит три перекрывающихся пика, соответствующие трем различным позициям Li [9]. Поскольку величина контактного сдвига зависит от температуры, а температура — от скорости вращения образца, измеренные сдвиги несколько выше приведенных в [25]. Согласно *ab initio* расчетам, проведенным в работе [25], наблюдаемые пики при -2 , -52 и -99 м.д. могут быть отнесены к ионам лития Li_3 , Li_1 и Li_2 соответственно. Спектр $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ содержит два сигнала со сдвигами -15 и -55 м.д. и близкими с учетом спутников интегральными интенсивностями (ошибка составляет 15%). Очевидно, что сигналы, принадлежащие ионам лития Li_2 и Li_3 в позициях $4c$, накладываются друг на друга.

Разница сдвигов ЯМР ^{31}P $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ и $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ невелика (см. табл. 2): центры тяжести спектров расположены при 1030 и 1075 м.д. соответственно, что свидетельствует о близости параметров химической связи в фосфат-ионах этих соединений. В случае $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ имеются признаки тонкой структуры, однако добиться наблюдения отдельных сигналов с применением MAS до 18 кГц не удалось.

Таким образом, фторофосфаты кобальта и никеля характеризуются меньшей величиной контактных сдвигов ^6Li и ^{31}P по сравнению с соответствующими фосфатами, что можно связать с уменьшением перекрывания электронных орбиталей вдоль связи Li—O—M за счет высокой электроотрицательности фтора. Повышения окислительно-восстановительного потенциала пары $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ при этом не происходит. С другой стороны, ширина линий спектров MAS ЯМР ^6Li

фосфатов и фторофосфатов отличается. Это, вероятно, связано с различной концентрацией антиструктурных дефектов в этих соединениях, что определяется природой *d*-металла и методом синтеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнительное структурное исследование ортофосфатов LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) и фторофосфатов $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($M = \text{Co, Ni}$), полученных механохимически стимулированным твердофазным синтезом, с помощью методов РФА, ИК и ЯМР спектроскопии показало, что все соединения кристаллизуются в ромбической сингонии (пр. гр. *Pnma*). Параметры элементарной ячейки уменьшаются при переходе от Mn к Ni, что связано с уменьшением ионного радиуса *d*-металла. При этом наблюдается понижение энергии связи $M-O$, обуславливающее увеличение потенциала окислительно-восстановительной пары M^{2+}/M^{3+} относительно пары Li^0/Li^+ в данном ряду (так называемый индуктивный эффект). В отличие от ортофосфатов с ионами лития, находящимися в одинаковых кристаллографических позициях, фторофосфаты отличаются наличием ионов лития в трех разных позициях и повышением симметрии тетраэдров PO_4 . Энергия связи $M-O$ при этом меняется незначительно, что не приводит к изменению величины окислительно-восстановительной пары M^{3+}/M^{2+} , несмотря на введение в их структуру более отрицательных ионов фтора. Кроме того, фторофосфаты отличаются меньшей термической устойчивостью.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-01082). Авторы благодарны к.х.н. Н.В. Булиной за снятие дифрактограмм и ЦКП НИОХ СО РАН за снятие ИК спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zaghib K., Guerfi A., Hovington P., Vijh A., Trudeau M., Mauger A., Goodenough J.B., Julien C.M. // J. Power Sources. – 2013. – **232**. – P. 357 – 369.
2. Amatucci G.G., Pereira N. // J. Fluor. Chemistry. – 2007. – **128**. – P. 243 – 262.
3. Yamada A., Chung S.C., Hinokuma K. // J. Electrochem. Soc. – 2001. – **148**. – P. A224 – A229.
4. Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Goodenough J.B. // J. Electrochem. Soc. – 1997. – **144**. – P. 1188 – 1194.
5. Barker J., Saidi M.Y., Swayer J.L. // Electrochem. Solid – State Lett. – 2003. – **6**. – P. A53 – A55.
6. Kosova N.V., Devyatkina E.T., Petrov S.A. // J. Electrochem. Soc. – 2010. – **157**. – P. A1247 – A1252.
7. Kosova N.V., Devyatkina E.T., Slobodyuk A.B., Petrov S.A. // Electrochim. Acta. – 2012. – **59**. – P. 404 – 411.
8. Kosova N.V., Podgornova O.A., Devyatkina E.T., Podugolnikov V.R., Petrov S.A. // J. Mater. Chem. A. – 2014. – **2**. – P. 20697 – 20705.
9. Kosova N.V., Devyatkina E.T., Slobodyuk A.B. // Solid State Ionics. – 2012. – **225**. – P. 570 – 574.
10. Long J.R., McCarty L.S., Holm R.H. // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – **118**. – P. 4603 – 4616.
11. Fisher C.A.J., Prieto V.M.H., Islam M.S. // Chem. Mater. – 2008. – **20**. – P. 5907 – 5915.
12. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. Section A. – 1976. – **32**. – P. 751 – 767.
13. Kim S.W., Seo D.H., Kim H., Park K.Y., Kang K. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2012. – **14**. – P. 3299 – 3303.
14. Ellis B.L., Makahnouk W.R.M., Makimura Y., Toghiani K., Nazar L.F. // Nat. Mater. – 2007. – **10**. – P. 749 – 753.
15. Okada S., Ueno M., Uebou Y., Yamaki J.-I. // J. Power Sources. – 2005. – **146**. – P. 565 – 569.
16. Hadermann J., Abakumov A.M., Turner S., Hafideddine Z., Khasanova N.R., Antipov E.V., Van Tendeloo G. // Mater. – 2011. – **23**. – P. 3540 – 3545.
17. Dutreilh M., Chevalier C., El-Ghozzi M., Avignat D. // J. Solid State Chem. – 1999. – **142**. – P. 1 – 5.
18. Ait Salah A., Jozwiak P., Zaghib K., Garbarczyk J., Gendron F., Mauger A., Julien C.M. // Spectrochim. Acta A. – 2006. – **65**. – P. 1007 – 1013.
19. Paques-Ledent M.T., Tarte P. // Spectrochim. Acta A. – 1974. – **30**. – P. 673 – 689.
20. Zhou F., Cococcioni M., Kang K., Ceder G. // Electrochem. Commun. – 2004. – **6**. – P. 1144 – 1148.
21. Tucker M.C., Doeff M.M., Richardson T.J., Finones R., Cairns E.J., Reimer J.A. // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – **124**. – P. 3832 – 3833.
22. Wilcke S.L., Lee Y.-J., Cairns E.J., Reimer J.A. // Appl. Magn. Res. – 2007. – **32**. – P. 547 – 563.
23. Косова Н.В., Козлова С.Г., Габуда С.П., Аввакумов Е.Г. // Докл. АН. – 1998. – **362**. – С. 493 – 496.
24. Келлерман Д.Г., Габуда С.П., Журавлев Н.А., Семенова А.С., Денисова Т.А., Плетнев Р.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. – 2006. – **70**. – С. 974 – 976.
25. Okumura T., Shikano M., Yamaguchi Y., Kobayashi H. // Chem. Mater. – DOI: 10.1021/cm504633p