

УДК 541.136+546.34+544.463

Железо-фосфат лития. Синтез с применением механической активации

Н. В. КОСОВА, Е. Т. ДЕВЯТКИНА

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)**E-mail: kosova@solid.nsc.ru*

Аннотация

Проведен краткий обзор работ по исследованию процессов синтеза наноразмерного LiFePO_4 из различных прекурсоров с применением механической активации, его структурных и электрохимических свойств. Показано влияние наноразмерности на процессы циклирования, в том числе на его механизм. Приведены примеры влияния углеродного компонента на морфологию частиц и влияния процессов замещения на катодные свойства LiFePO_4 , а также данные о термической устойчивости LiFePO_4 при нагревании на воздухе. Предложенный метод лег в основу создаваемой на “Новосибирском заводе химконцентратов” промышленной технологии получения LiFePO_4 .

Ключевые слова: железо-фосфат лития, механохимический синтез

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы растет число работ, посвященных исследованию катодных материалов с каркасной структурой на основе соединений лития и переходных металлов (Fe, Mn, Co, Ni и др.) с полианионами PO_4^{3-} , SO_4^{2-} и AsO_4^{3-} [1]. Ортофосфаты лития и *d*-металлов со структурой оливина LiMPO_4 (M = Fe, Mn, Co, Ni) привлекли внимание исследователей благодаря высокому потенциалу окислительно-восстановительной пары $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ относительно пары Li/Li^+ , который на 1.5–2 В превышает потенциал в соответствующих оксидах. Данный результат обусловлен “индуктивным эффектом” M–O–P, который, в свою очередь, определяется высокой ковалентностью связи P–O в полианионе PO_4^{3-} . Наиболее перспективный представитель этого класса соединений – LiFePO_4 .

Среднее напряжение разряда LiFePO_4 , равное 3.4 В, оптимально для сохранения высокой плотности энергии, с одной стороны, и предотвращения разложения электролита – с другой, что обеспечивает долгую жизнь ак-

кумулятора. Теоретическая емкость составляет 170 мА · ч/г и при определенных условиях может быть практически полностью реализована на практике. Железо-фосфат лития отличается высокой химической устойчивостью по отношению к влаге, воде и растворам электролитов, не содержащим протонные группы, даже при повышенных температурах. Материал обладает высокой устойчивостью к выделению кислорода; при его нагревании не наблюдается экзотермических реакций, что повышает безопасность аккумулятора. Кроме того, LiFePO_4 характеризуется невысокой стоимостью исходного сырья и низкой токсичностью, а потому очень привлекателен для использования в крупногабаритных аккумуляторах для гибридных транспортных средств и электромобилей, где большое значение имеют цена и безопасность.

Железо-фосфат лития имеет упорядоченную структуру оливина (орторомбическая система; пространственная группа *Pnma*), состоящую из плотной гексагональной упаковки ионов кислорода, в которой ионы Fe^{2+} и Li^+ занимают половину октаэдров, а ионы P^{5+} – 1/8 тетраэдров. Его структуру можно

представить как цепочку из октаэдров вдоль оси *c*, которые связаны PO_4^{3-} -тетраэдрами и образуют трехмерный каркас. Октаэдры FeO_6 , образующие зигзагообразные цепи, соединены между собой вершинами, а не гранями, что затрудняет электронный перенос. Октаэдры LiO_6 образуют линейные цепочки вдоль оси *b*; диффузия ионов лития происходит вдоль направления (010). В процессах заряда-разряда может участвовать один ион лития на формульную единицу. Зарядовая компенсация осуществляется за счет окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Реализуется двухфазный механизм внедрения-экстракции ионов лития, в результате чего на зарядно-разрядных кривых наблюдается плато. Образующаяся фаза FePO_4 имеет схожую орторомбическую структуру; изменение объема составляет 6.81 %.

Основной недостаток LiFePO_4 – его низкая электронная проводимость ($\sigma \sim 10^{-9}$ См/см) [2] и литий-ионная диффузия ($\sigma \sim 10^{-10}$ – 10^{-11} См/см) [3], а следовательно, неудовлетворительная циклируемость при высоких скоростях заряда-разряда. LiFePO_4 представляет собой полупроводник с шириной запрещенной зоны 0.3 эВ, что определяется его структурой. Низкая электронная проводимость LiFePO_4 – результат сильной связи Fe–O, а диффузия ионов лития лимитируется связью Li–O и наличием одномерных диффузионных каналов. В настоящее время ведутся обширные работы, направленные на оптимизацию проводящих свойств LiFePO_4 , с целью улучшения его катодных характеристик.

Известны несколько путей улучшения катодных характеристик LiFePO_4 :

1. Уменьшение размеров частиц, что способствует сокращению диффузионного расстояния для литий-ионного транспорта и увеличению площади контакта для переноса электронов между частицами [4].

2. Нанесение высокопроводящего углеродного покрытия. Выбор оптимального углеродсодержащего прекурсора производится из числа различных типов углерода (сажи, графит и др.) или органических соединений (углеводы, карбоновые кислоты, полимеры и др.) [5]. В последнем случае важно, чтобы прекурсор характеризовался невысокой температурой пиролиза, в ходе которого на поверхности

частиц LiFePO_4 происходит образование равномерного слоя наноразмерного углерода с высокой электронной проводимостью. Экономически эффективно, чтобы процессы синтеза LiFePO_4 и его поверхностного модифицирования осуществлялись в одну стадию.

3. Допирование LiFePO_4 (замещение в позициях Li и Fe) гетеровалентными ионами M (M = Nb, Zr, Mg, Ti и др.) приводит к получению полупроводников *p*-типа черного цвета с проводимостью порядка 10^{-2} См/см при комнатной температуре [2]. Однако во многих случаях положительный эффект связан не с образованием твердых растворов, а с модификацией поверхности частиц LiFePO_4 высокопроводящими соединениями, содержащими данные допанты. Изучается одновременное введение допанта и углеродсодержащего соединения, в том числе с использованием металлоорганических соединений.

4. Образование поверхностных проводящих фаз из фосфидов, карбидов, нитридов железа (Fe_2P , Fe_3P , Fe_3C , Fe_2N). В результате взаимодействия LiFePO_4 с углеродом при повышенных температурах (выше 850 °C) соседние ионы Fe и P в решетке восстанавливаются с образованием фосфидов железа Fe_2P и/или Fe_3P , обладающих высокой электронной проводимостью [6]. Источником углерода может служить исходный оксалат железа. Нагревание в атмосфере азота приводит к образованию Fe_2N , который также способствует повышению проводимости. Данные соединения наиболее легко образуются в мягких восстановительных условиях синтеза при использовании смеси инертного газа с водородом. Однако слой примесной проводящей фазы должен быть максимально тонким.

5. Покрытие частицами металлов (например, Ag, Ag/C и др.). Проводящие наноразмерные частицы металлов на поверхности LiFePO_4 или LiFePO_4/C улучшают циклируемость при высоких скоростях [7].

6. Покрытие аморфными соединениями с высокой литий-ионной проводимостью. При низком содержании Fe/P на поверхности синтезированных частиц LiFePO_4 образуются аморфные фазы, состоящие из фосфатов или пирофосфатов лития с высокой литий-ионной проводимостью [8]. Благодаря аморфной природе данных покрытий удается устранить

анизотропию поверхностных свойств LiFePO_4 и ускорить доставку ионов лития к грани, по которой происходит его внедрение в решетку.

В LiFePO_4 ионы железа находятся в степени окисления $2+$, поэтому в качестве исходных реагентов для его твердофазного синтеза предпочтительно использовать соединения Fe^{2+} (в частности, дигидрат оксалата железа $2+$) в смеси с различными соединениями лития и фосфатами аммония. В то же время стоимость соединения Fe^{2+} выше по сравнению с соединениями Fe^{3+} . Кроме того, при их использовании выделяется большое количество газообразных продуктов, что затрудняет применение соединений Fe^{2+} для массового производства LiFePO_4 . Альтернативой их применению стал предложенный недавно метод твердофазного синтеза LiFePO_4 на основе карботермического восстановления соединений Fe^{3+} с использованием различных углеродсодержащих прекурсоров [9]. Оксид железа Fe_2O_3 – наиболее дешевый и доступный реагент, обладает высоким массовым отношением продукт/реагенты (76.7 %). Кроме того, при его использовании не образуются загрязняющие газы. Наличие углерода в активируемой смеси способствует торможению роста частиц LiFePO_4 при отжиге. В случае, если количество углерода выше стехиометрического, он остается на поверхности частиц LiFePO_4 , образуя с ней плотный контакт и играя роль поверхностного электропроводящего наноразмерного покрытия. В результате электронная проводимость LiFePO_4 возрастает на 5–6 порядков. Таким образом, процессы синтеза и поверхностного модифицирования протекают в одну стадию.

Для получения наноразмерного LiFePO_4 в ИХТТМ СО РАН разработан механохимический подход, который выгодно отличается проведением реакций в твердой фазе, простотой, небольшой продолжительностью процессов, энерго- и экоэффективностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение LiFePO_4 и замещенных соединений на его основе осуществляли с использованием соединений Fe^{2+} ($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и Fe^{3+} (Fe_2O_3) в смеси с карбонатом или гид-

роксидом лития и фосфатами аммония. Предварительную механическую активацию (МА) смеси исходных реагентов осуществляли в планетарном активаторе АГО-2 с водяным охлаждением с использованием стальных барабанов и шаров. Активированные смеси отжигали в печи при температурах 450–800 °С в токе инертного газа.

Полученные образцы анализировали методами рентгенофазового анализа, ИК-, КР-, ЯГР-спектроскопии, ${}^6,{}^7\text{Li}$ и ${}^{31}\text{P}$ ВМУ ЯМР-спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и гальваностатического циклирования. Структурные исследования проводили с помощью дифрактометра D8 Advance Bruker (CuK_α -излучение). ИК-спектры регистрировали на FTIR BOMEM ИК-спектрометре в интервале 4000–200 cm^{-1} (таблетки с CsI); КР-спектры – на КР-спектрометре Bruker; ЯГР-спектры – на ЯГР-спектрометре NZ-640 (Венгрия) с использованием Co^{57} γ -излучения; ${}^6,{}^7\text{Li}$ ВМУ ЯМР-спектры – на твердотельном спектрометре Bruker Avance AV-300 ($H_0 = 7.05$ Тл, $\nu = 7$ кГц), эталонами служили разбавленные водные растворы LiCl и H_3PO_4 . Электронно-микроскопические снимки получали на сканирующем электронном микроскопе LEO 1430 VP и просвечивающем электронном микроскопе JEM-4000EX с разрешением 0.17 нм. Электрохимические испытания осуществляли в полуэлементах “катод + С (Super P, Timcal Co.)/ LiPF_6 + этиленкарбонат + диметилкарбонат/ Li ” с полипропиленовыми сепараторами при скорости циклирования С/10 – 10С (плотность тока 0.3–30 mA/cm^2) и температуре 20 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез наноразмерного LiFePO_4 с применением механической активации

Нами проведено сравнительное исследование синтеза LiFePO_4 с использованием МА смесей Li_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ с $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (трехкомпонентная система, смесь **1**) и Li_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ с Fe_2O_3 и С (четырёхкомпонентная система, смесь **2**) и последующего нагревания в инертной атмосфере [10]. На дифрактограммах активированных смесей отмечено образование промежуточного продукта Li_3PO_4 по реакции

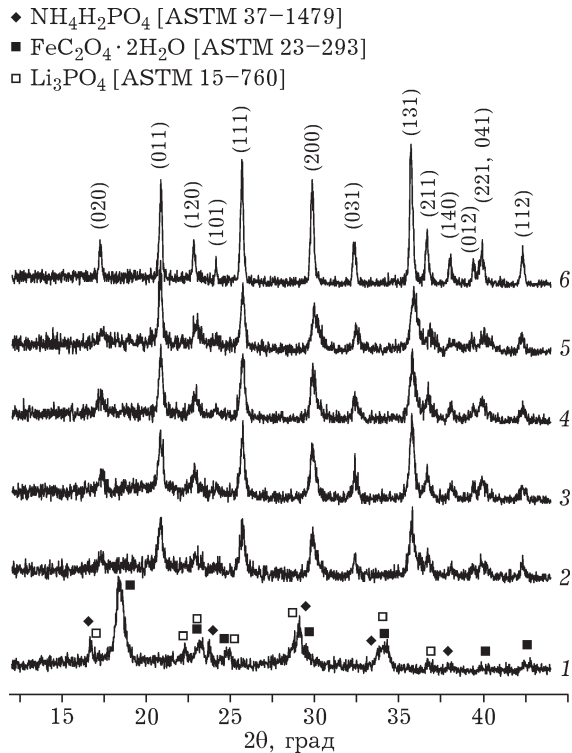
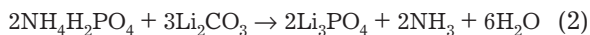


Рис. 1. Дифрактограммы активированной смеси Li_2CO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (1) и продуктов ее нагревания при различных температурах, °C: 450 (2), 500 (3), 550 (4), 600 (5), 700 (6).



При нагревании смеси **1** образование конечного продукта начинается с температуры 300 °C (рис. 1), а в случае смеси **2** – с 700 °C. Средний размер частиц образца LiFePO_4 -450 °C составляет 50 нм и постепенно увеличивается с температурой отжига. ЯГР-спектры продуктов представляют собой симметричные дублеты с параметрами ХС (химсдвиг) = 1.22 мм/с и δ (квадрупольное расщепление) = 2.95 мм/с (рис. 2). В спектре продукта, полученного из $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, наблюдается дополнительный дублет, связанный с примесной фазой, содержащей Fe^{3+} или Fe_2P . При карботермическом восстановлении образование фосфидов не наблюдается ни при какой температуре отжига.

Установлено, что форма зарядно-разрядных кривых и механизм процессов интеркаляции-деинтеркаляции лития зависят от размера частиц LiFePO_4 . Так, в случае Li_xFePO_4 , полученного при 700 °C, наблюдается плато, а кривые Li_xFePO_4 , полученного при 450 °C, имеют пологую форму в широком интервале

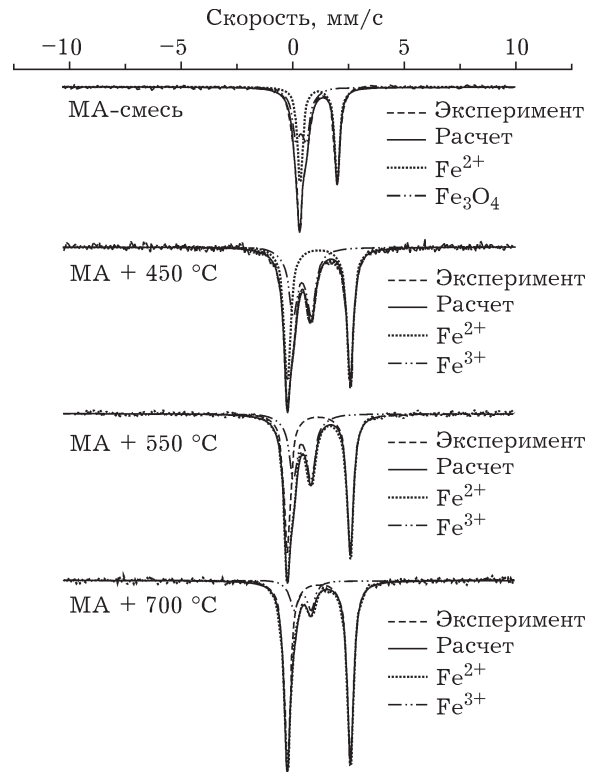


Рис. 2. ЯГР-спектры активированной и отожженной смеси $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с Li_2CO_3 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

значений x (рис. 3). Известно, что экстракция (внедрение) лития из (в) структуру Li_xFePO_4 осуществляется по двухфазному механизму с образованием фазы FePO_4 (в каждой точке кривой катодный материал представляет собой смесь двух фаз: начальной – LiFePO_4 – и конечной – FePO_4). Этот процесс сопровождается появлением плато на зарядно-разрядных кривых. Однако в узких интервалах значений x вблизи 1 и 0 для наноразмерных образцов обнаружено образование твердых растворов [11]. В проведенных нами исследованиях методом *in situ* дифракции синхротронного излучения (СИ) установлено, что низкотемпературные образцы LiFePO_4 отличаются уширением областей образования твердых растворов, т. е. происходит смена двухфазного механизма на однофазный [12].

Таким образом, в результате МА происходит тонкое смешение многокомпонентной исходной смеси указанных реагентов, сопровождающееся аморфизацией и начальными процессами взаимодействия. Это приводит к понижению температуры синтеза и кристал-

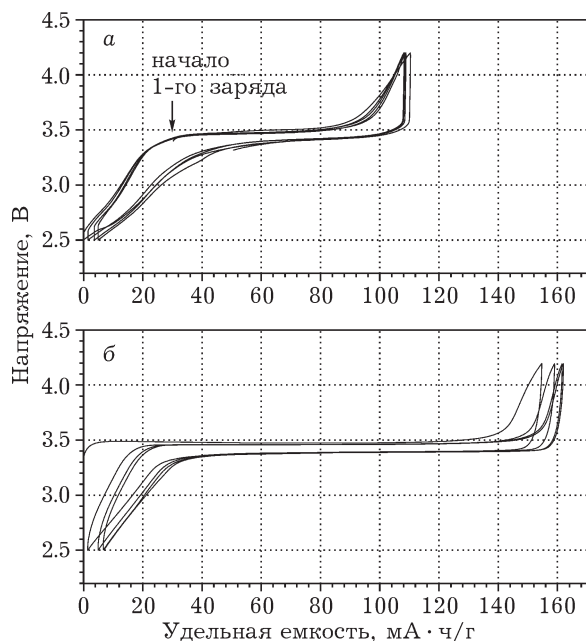


Рис. 3. Зарядно-разрядные кривые LiFePO_4 , полученного при температурах 450 (а) и 700 °С (б).

лизации конечного продукта – LiFePO_4 , что существенно с точки зрения получения материала в высокодисперсном состоянии.

Композиционные материалы LiFePO_4/C с углеродным покрытием

Роль углеродного покрытия состоит не только в поразительном увеличении межзеренной электронной проводимости LiFePO_4 (на 5–6 порядков), но и в эффективном торможении роста частиц и даже оптимизации его микроструктуры. К недостаткам углеродного покрытия относится увеличение насыпной плотности продукта, в результате чего снижается волюмометрическая плотность энергии. Так, при увеличении содержания углерода от 0 до 15 % волюмометрическая плотность LiFePO_4 уменьшается на 22 %, а гравиметрическая – на 15 %. Необходима оптимизация концентрации углеродной добавки, толщины и структуры создаваемого покрытия.

Выбор углеродсодержащего прекурсора становится критичным для получения катодного материала на основе LiFePO_4 с высокой проводимостью и хорошей циклируемостью. Считается, что электрическая проводимость и электрохимические свойства LiFePO_4 зави-

сят от температуры пиролиза и типа углеродсодержащего соединения. Графитизированные углеродные покрытия имеют более высокую проводимость по сравнению с разупорядоченными. При использовании карботермического восстановления соединений Fe^{3+} становится возможным одновременное осуществление процессов синтеза и поверхностного модифицирования LiFePO_4 углеродом.

Нами проведено сравнительное исследование влияние природы и содержания углеродных материалов (аморфной сажи и кристаллического графита) на синтез LiFePO_4 из Fe_2O_3 с образованием композиционных материалов LiFePO_4/C . Показано, что МА смеси реагентов с графитом сопровождается его диспергированием и структурным разупорядочением [13]. После 10 мин МА графит становится рентгеноаморфным. По данным КР-спектроскопии, спектр исходного графита характеризуется одной полосой (G) при 1575 см^{-1} , соответствующей наличию sp^2 -связей. В спектрах смесей, механоактивированных с графитом, появляется вторая полоса (D) при 1355 см^{-1} , соответствующая возникновению sp^3 -связей (рис. 4). Методом электронной сканирующей микроскопии установлено, что природа углеродного материала существенно влияет на морфологию частиц конечного продукта LiFePO_4/C . Так, при содержании сажи в композите, равном 25 %, образуются частицы сферической формы, а при таком же содержании графита – частицы

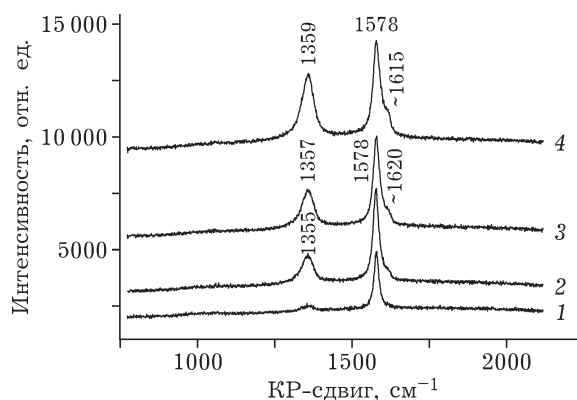


Рис. 4. КР-спектры активированных смесей с графитом в зависимости от времени МА, мин: 1 (1), 2,5 (2), 5 (3), 10 (4).

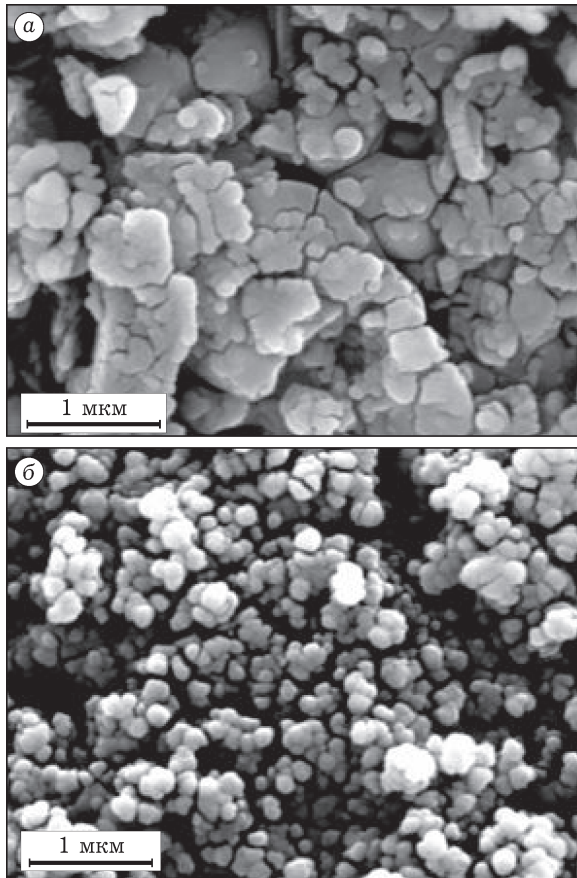


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки механокомпозигов LiFePO_4/C с графитом (а) и сажей (б).

пластинчатой формы (рис. 5). Электрохимические свойства LiFePO_4/C улучшаются с увеличением содержания графита и времени МА.

Твердые растворы в системе $\text{LiFePO}_4\text{--LiMnPO}_4$

Покрытие LiFePO_4 проводящими материалами не влияет ни на структурные параметры, ни на собственную объемную проводимость. Для улучшения объемной проводимости проводят допирование LiFePO_4 гетеровалентными катионами и анионами по различным позициям: Li (M_1), Fe (M_2) и O. По данным квантово-химических расчетов [14], предпочтительно замещение ионов Fe^{2+} только двухвалентными ионами, такими как Mg^{2+} и Mn^{2+} . Отмечено отсутствие толерантности LiFePO_4 к алиовалентному замещению.

В настоящей работе проведен синтез твердых растворов $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ путем карбо-термического восстановления Fe_2O_3 и MnO_2 с использованием предварительной МА и ис-

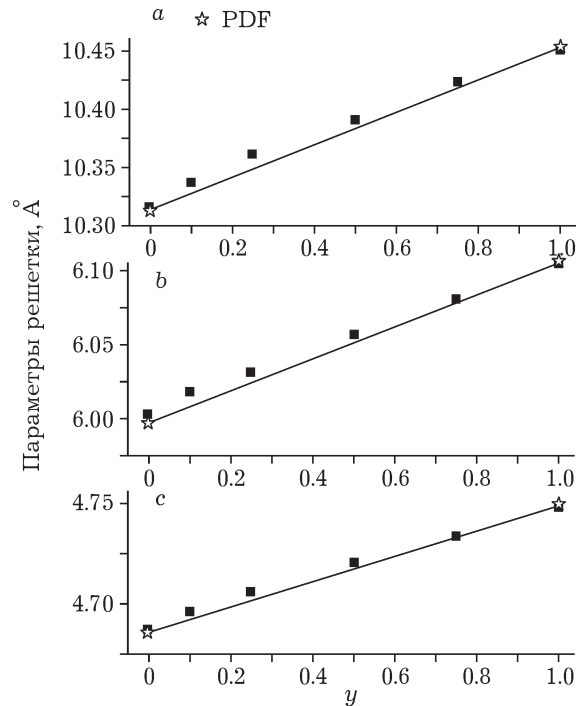


Рис. 6. Параметры орторомбической решетки синтезированных образцов $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$.

следованы их кристаллическая, локальная структура и электрохимические свойства [15].

Изменение параметров орторомбической ячейки в $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ во всем интервале концентраций соответствует правилу Vegarda (рис. 6). Спектры ВМУ ЯМР ^7Li и ^{31}P этих образцов имеют широкую асимметричную огибающую (полуширина порядка 150 кГц). Изотропный химсдвиг зависит от состава образца и температуры, причем на ядрах фосфо-

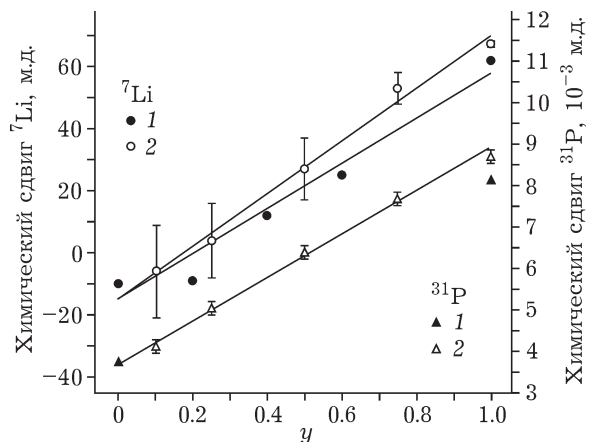


Рис. 7. Химический сдвиг сигналов ЯМР ^7Li и ^{31}P в зависимости от состава образца $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$: 1 – литературные данные, 2 – данные авторов.

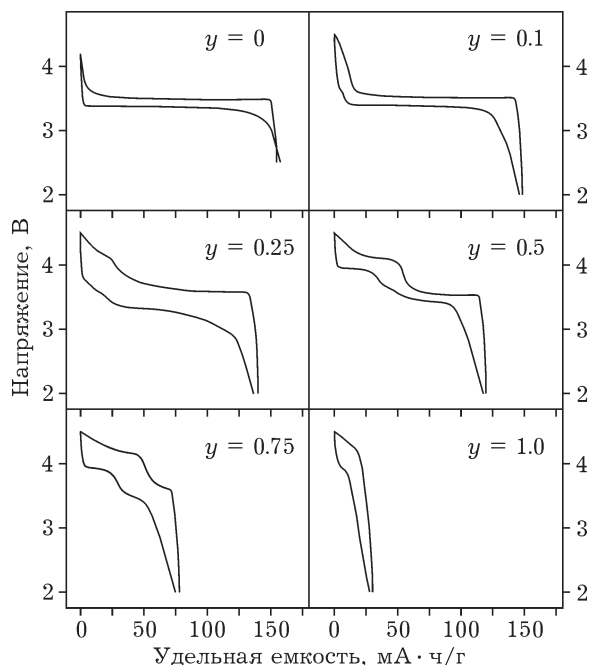


Рис. 8. Зарядно-разрядные кривые синтезированных образцов $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$.

ра эта зависимость выражена гораздо сильнее, чем на ядрах лития (рис. 7). Сдвиг сигналов $^{6,7}\text{Li}$ и ^{31}P определяется контактным сверхтонким взаимодействием резонирующего ядра с парамагнитным атомом через атом кислорода, величина которого зависит от природы парамагнитного атома и ионности связи $\text{M}-\text{O}$ [16]. На зарядно-разрядных кривых наблюдаются два участка, соответствующие окислительно-восстановительным парам $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (3.4 В) и $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ (4.1 В) (рис. 8). С увеличением содержания марганца потенциалы обеих пар повышаются на 0.1 В. Для составов с $y \geq 0.5$ электрохимическая емкость уменьшается. Основное падение наблюдается в области $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$.

Композиционные катодные материалы $\text{LiFePO}_4-\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ – новый катодный материал с моноклинной структурой. При заряде до 5 В из его структуры может быть извлечено три иона лития, что сопровождается окислением ионов V^{3+} до V^{5+} [17]. Недавно было обнаружено, что добавление $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ к LiFePO_4 приводит к увеличению электронной проводимости катодного материала [18].

В данной работе синтез исходных LiFePO_4 и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ осуществляли путем карботермического восстановления Fe_2O_3 и V_2O_5 . Синтез композитов $\text{LiFePO}_4-\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ проводили с использованием МА. По данным РФА, при любом соотношении компонентов рентгенограммы представляют собой суперпозицию исходных соединений [19]. На зарядно-разрядных кривых композитов наблюдаются два участка, соответствующие окислительно-восстановительным парам: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (3.4 В) и $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ (выше 3.4 В) (рис. 9).

Термическая устойчивость LiFePO_4

Согласно опубликованным данным [20], при длительной выдержке LiFePO_4 на воздухе и при его нагревании в воздушной атмосфере происходит частичная деинтеркаляция лития из структуры оливина с образованием дефектных окисленных композиций $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{PO}_4$ и новых поверхностных фаз. При этом степень протекания процесса зависит от

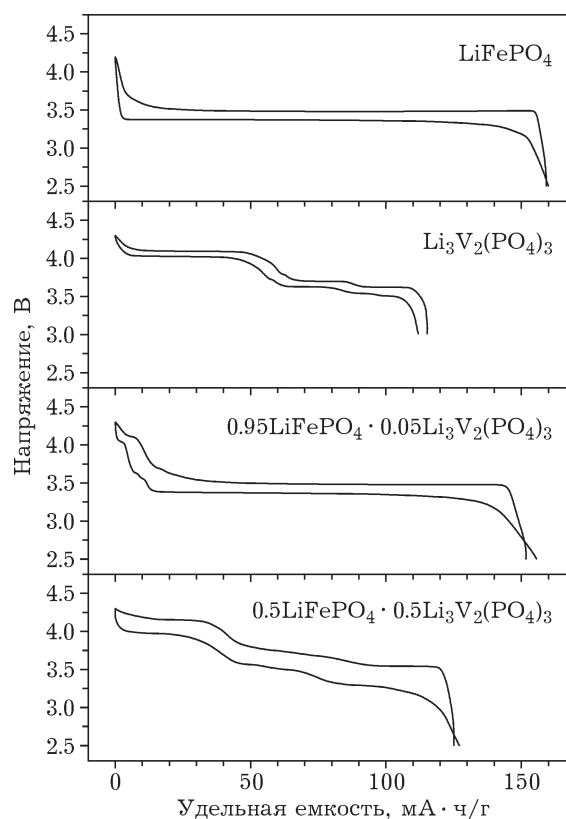


Рис. 9. Зарядно-разрядные кривые исходных LiFePO_4 и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и их механокомпозитов.

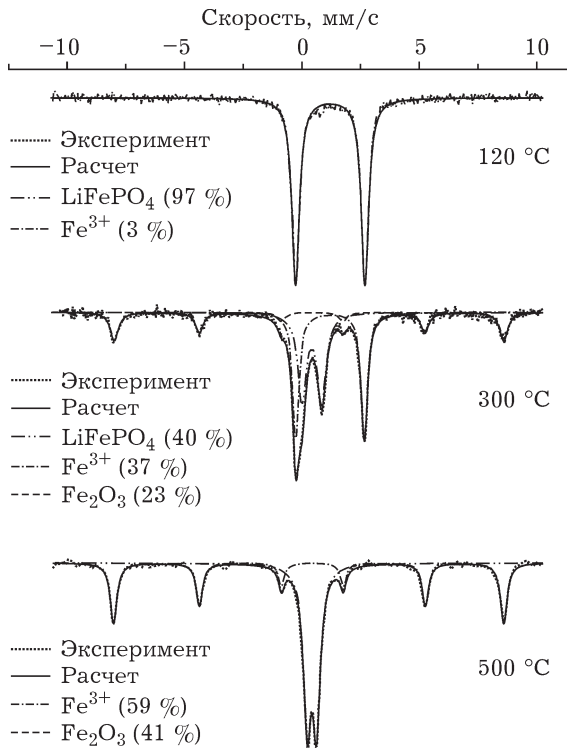


Рис. 10. ЯГР-спектр LiFePO_4 , отожженного при различных температурах.

размеров частиц LiFePO_4 . Нами исследована термическая стабильность наноразмерных образцов LiFePO_4 , полученных с применением МА из Fe_2O_3 (карботермическое восстановление) и из FeC_2O_4 [21]. Обнаружено анизотропное изменение параметров решетки при нагревании образцов LiFePO_4 : параметры a и b сначала незначительно возрастают (до $250\text{ }^\circ\text{C}$), а затем резко уменьшаются; параметр c , напротив, постепенно увеличивается с ростом температуры. Образец, полученный из FeC_2O_4 , отличается меньшей термической устойчивостью вследствие меньших размеров частиц. По данным ЯГРС, в образцах, нагретых до $120\text{ }^\circ\text{C}$, появляются ионы Fe^{3+} ($\sim 3\%$), а при нагревании до $300\text{ }^\circ\text{C}$ спектр представляет собой суперпозицию трех фаз: LiFePO_4 , Fe_2O_3 и $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (рис. 10). После нагрева до $500\text{ }^\circ\text{C}$ спектр LiFePO_4 исчезает. На кривых циклирования образцов, нагретых до $300\text{ }^\circ\text{C}$, в области 2.0–4.2 В наблюдается плато при 3.4 В, характерное для LiFePO_4 , и наклонный участок, характерный для $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (рис. 11). При циклировании образца, нагретого до $500\text{ }^\circ\text{C}$, плато пол-

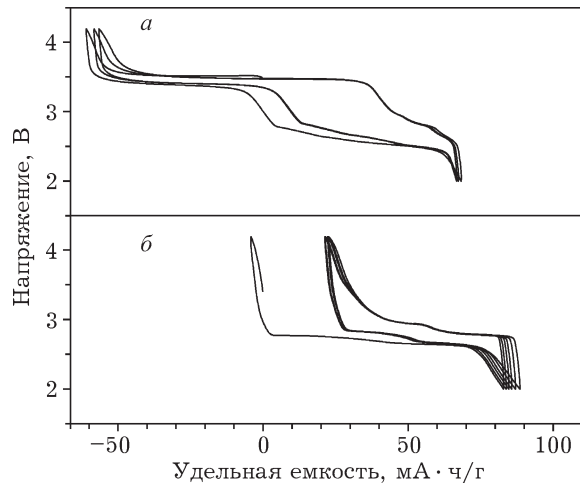


Рис. 11. Зарядно-разрядные кривые LiFePO_4 , отожженного при температурах $300\text{ }^\circ\text{C}$ (а) и $500\text{ }^\circ\text{C}$ (б).

ностью исчезает; форма зарядно-разрядной кривой соответствует соединению $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных в ИХТТМ СО РАН исследований разработан энергоэффективный и экологичный метод синтеза наноразмерного катодного материала LiFePO_4/C с применением механической активации. Разработанный метод лег в основу создаваемой на “Новосибирском заводе химконцентратов” промышленной технологии получения LiFePO_4 .

Авторы выражают благодарность всем сотрудникам, принимавшим участие в данном исследовании: Г. Н. Томиловой, С. А. Петрову (ИХТТМ СО РАН), В. К. Макухе, А. В. Маркову (РЭФ НГТУ), А. Б. Слободюку (Институт химии ДВО РАН), В. В. Каичеву (ИК СО РАН), А. Т. Титову (ИГМ СО РАН), А. К. Гутаковскому (ЦКП “Наноструктуры” при ИПП СО РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. B. // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144. P. 1188.
- 2 Chung S. Y., Chiang Y. M. // Electrochem. Solid-State Lett. 2003. Vol. 6. P. A278.
- 3 Prosin P. P., Lisi M., Zane D., Pasquali M. // Solid State Ionics. 2002. Vol. 148. P. 45.
- 4 Yamada A., Chung S. C., Hinokuma K. // J. Electrochem. Soc. 2001. Vol. 148. P. A224.
- 5 Ravet N., Chouinard Y., Magnan J. F., Besner S., Gauthier M., Armand M. // J. Power Sources. 2001. Vol. 97. P. 503.

- 6 Herle P. S., Ellis B., Coombs N., Nazar L. F. // *Nat. Mater.* 2004. Vol. 3. P. 147.
- 7 Park K. S., Son J. T., Chung H. T., Kim S. J., Lee C. H., Kang K. T., Kim H. G. // *Solid State Commun.* 2004. Vol. 129. P. 311.
- 8 Kang B., Ceder G. // *Nature.* 2009. Vol. 458. P. 190.
- 9 Barker J., Saidi M. Y., Swoyer J. L. // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2003. Vol. 6. P. A53.
- 10 Kosova N. V., Devyatkina E. T., Petrov S. A. // *J. Electrochem. Soc.* 2010. Vol. 157. P. A1247.
- 11 Kobayashi G., Nishimura S. I., Park M. S., Kanno R., Yashima M., Ida T., Yamada A. // *Adv. Funct. Mater.* 2009. Vol. 19. P. 395.
- 12 Kosova N. V., Devyatkina E. T., Ancharov A. I., Markov A. V., Karanashenko D. D., Makukha V. K. // 18th Int. Conf. on Solid State Ionics. Warsaw, Poland, 3-8 July, 2011. (doi: 10.1016/j.ssi.2012.01.003).
- 13 Kosova N. V., Devyatkina E. T. // 61st Ann. Meet. of the Int. Soc. of Electrochem. Nice, France, Sept. 26-Oct. 1. 2010.
- 14 Islam M. S., Driscoll D. J., Fisher C. A. J., Slater P. R. // *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17. P. 5085.
- 15 Kosova N. V., Devyatkina E. T., Slobodyuk A. B., Petrov S. A. // *Electrochim. Acta.* 2012. Vol. 53. P. 404. (doi: 10.1016/j.electacta.2011.10.082)
- 16 Tucker M. C., Doeff M. M., Richardson T. J., Finones R., Reamer J. A., Cairns E. J. // *Electrochem. Solid State Lett.* 2002. Vol. 5. P. A95.
- 17 Huang H., Yin S. C., Kerr T., Taylor N., Nazar L. // *Adv. Mater.* 2002. Vol. 14. P. 1525.
- 18 Zheng J. C., Li X. H., Wang Z. X., Guo H. J., Peng W. J. // *J. Power Sources.* 2010. Vol. 195. P. 2935.
- 19 Kosova N. V., Devyatkina E. T. // Int. Battery Association Meeting. Cape-Town, South Africa, April 12-15, 2011.
- 20 Hamelet S., Gibot P., Casas-Cabanas M., Bonnin D., Grey C. P., Cabana J., Leruche J. B., Rodriguez-Carvajal J., Courty M., Lvasseur S., Carlach P., Thournount M. van, Tarascon J. M., Masquelier C. // *J. Mater. Chem.* 2009. Vol. 19. P. 3979.
- 21 Kosova N. V., Devyatkina E. T., Petrov S. A., Kaichev V. V. // Int. Meet. on Lithium Batteries, Montreal, June 27-July 2, 2010.