## МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

- Ander

### Суманов Василий Дмитриевич

# Синтез, электрохимические свойства и фазовые превращения катодных материалов Li(Fe,Mn)PO<sub>4</sub>

02.00.01- неорганическая химия 02.00.21- химия твердого тела

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2020

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Научные руководители:	Антипов Евгений Викторович	
	доктор химических наук, член-корреспондент РАН	
	Дрожжин Олег Андреевич	
	кандидат химических наук	
Официальные оппоненты:	Скундин Александр Мордухаевич	
	доктор химических наук, профессор	
	Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина	
	Российской академии наук, главный научный сотрудник	
	лаборатории процессов в химических источниках тока	
	Лазоряк Богдан Иосипович	
	доктор химических наук, профессор	
	Федеральное государственное бюджетное образовательное	
	учреждение высшего образования «Московский государственный	
	университет имени М.В.Ломоносова», заведующий лабораторией технологии функциональных материалов	
	Добровольский Юрий Анатольевич	

доктор химических наук, профессор Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, заведующий лабораторией ионики твердого тела

Защита состоится 27 марта 2020 года в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 02.09 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы д.1 стр.3 ауд. 446.

e-mail: v.d.sumanov@gmail.com (Суманов В.Д., соискатель), dissovetinorg@gmail.com (Хасанова Н.Р., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.02.09).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский проспект, дом 27, Фундаментальная библиотека, сектор А, комн. 812) и на сайте ИАС "ИСТИНА": <u>https://istina.msu.ru/dissertations/281705033/</u>

Автореферат разослан «28» февраля 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 02.09 кандидат химических наук

Хасанова Нелли Ракиповна

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

#### 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 LiFePO4 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 LiFePO4 ограничивают возможности применения материала в качестве источника питания современных высокомощных и энергоемких устройств (электромобили, беспилотные летательные аппараты, робототехника). Другие материалы данной группы, обладающие более высоким рабочим потенциалом – LiCoPO4, LiMnPO4, LiNiPO4, – 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<sub>4</sub>, 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 высокомощного катодного материала.

12

Предполагается, что твердые растворы с общей формулой Li(Fe,Mn)PO<sub>4</sub> 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 соединений с общей формулой Li(Fe,Mn)PO<sub>4</sub> позволит сделать вывод о перспективности применения конкретных составов и синтетических методик для их практического применения с целью создания высокомощных ЛИА, что обуславливает актуальность данной работы.

Основной <u>целью</u> настоящей работы являлась разработка методик гидротермального синтеза и исследование механизмов (де)интеркаляции лития в катодных материалах с общей формулой Li(Fe,Mn)PO<sub>4</sub>.

Для достижения цели решались следующие задачи:

1. Синтез однофазных образцов твердых растворов следующих составов: LiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>,  $(0 \le x \le 0.5, \Delta x = 0.1)$  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 insitu 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.

<u>Научная новизна работы</u> 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-<sub>Fe</sub> дефектов.

2. Механизм (де)интеркаляции Li<sup>+</sup> 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 высокомощного и высокоэнергоемкого катода ЛИА.

По результатам работы зарегистрирован патент на изобретение РФ 2684895: «Способ получения высокомощного катодного материала на основе твердого раствора LiFe<sub>1-x-y</sub>Mn<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>PO<sub>4</sub> 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.

<u>Достоверность результатов</u> 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 опубликовано 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); З-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 конференция «Успехи химической физики»

5

(Черноголовка, 2016); 13-е Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2016);

#### <u>Личный вклад автора</u>

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.

6

#### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** приведено обоснование актуальности темы диссертационной работы, представлены цели и задачи, а также научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

<u>В первой главе</u> (обзор литературы) приведено сравнение различных типов аккумуляторов, описан принцип работы, устройство и основные характеристики литий-ионного аккумулятора, требования, предъявляемые к компонентам аккумулятора: аноду, электролиту, катоду. Обсуждены состав, структура и свойства наиболее значимых представителей материалов анода, катода, электролитных систем. Подробно рассмотрены существующие на сегодняшний момент стратегии улучшения энергоемкости и мощности современных катодных материалов - семейства оксидных и оксоанионных соединений. Особое внимание уделено закономерностям и особенностям процесса извлечения и внедрения лития в структуру катодных материалов, его влиянию на энергоемкость, мощность и долговечность работы катодных материалов.

В заключение обзора литературы приводится формулировка выбора направлений исследования, включающих разработку методики синтеза высокомощных катодных материалов на основе твердых растворов трифилинов, установление взаимосвязи "методика синтезадефектность структуры-электрохимические свойства" и детальное изучение процессов извлечения-внедрения лития в кристаллическую структуру исследуемых материалов.

**Вторая глава** (экспериментальная часть) посвящена описанию использованных в работе материалов, оборудования, а также методик синтеза и исследования образцов.

#### Синтез исследуемых образцов

Исследуемые в работе трифилины с общей формулой Li(Fe,Mn)PO<sub>4</sub> были синтезированы с использованием двух различных методик гидросольвотермального метода. Первая включала в себя смешение растворов реагентов LiOH×H<sub>2</sub>O, солей d-металлов в необходимом соотношении  $(MnSO_4*H_2O, FeSO_4 \times 7H_2O c$  аскорбиновой кислотой) и  $H_3PO_4$  и последующую гидротермальную обработку полученной суспензии. В рамках второй методики предварительно получали Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, который выдерживали в течение 1-5 ч, затем добавляли соли d-металлов в необходимом  $(MnSO_4*H_2O, FeSO_4\times7H_2O c$  аскорбиновой соотношении кислотой) И проводили сольвотермальную обработку (в качестве растворителя использовалась смесь воды с этиленгликолем 1:1 по объему). После смешения реагентов, тефлоновый контейнер запечатывали и вносили в гидротермальную ячейку и проводили обработку в инертной атмосфере Ar при температурах 185-200 °C в течение 1-12 часов. В случае использования второй методики реакционная смесь интенсивно перемешивалась. После завершения синтетического процесса и медленного остывания до комнатной температуры полученное вещество центрифугировали не менее 3-х раз с дистиллированной водой для очистки от посторонних веществ и сушили на воздухе.

После синтеза образцов с использованием обеих методик проводилась процедура отжига для получения проводящего покрытия. Для получения углеродсодержащего композита LiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>/C готовили смесь LiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> 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 композитный материал LiFe<sub>1-x-y</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>/C (доля углерода в полученных композитах составляла ~ 5% по данным термогравиметрии).

В работе был использован комплекс инструментальных <u>методов исследования</u>, направленных на изучение:

1. Фазовой чистоты, условий фазообразования, кристаллической структуры катодных материалов непосредственно после получения (порошковая рентгеновская и нейтронная дифракция, электронная дифракция, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, ИК-спектроскопия, измерения магнитной восприимчивости), а также после электрохимической модификации (электронная томография).

2. Морфологии и химического состава частиц полученных образцов (растровая электронная микроскопия) и количественного анализа (локальный рентгеноспектральный анализ как в растровом, так и в просвечивающем исполнении, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой).

3. Последовательности фазовых превращений реакционной системы в процессе гидротермального синтеза (operando калориметрия Кальве).

4. Электрохимических свойств материалов (гальваностатическое циклирование, циклическая вольтамперометрия).

5. Механизмов (де)интеркаляции в твердом теле (operando peнтгеновская дифракция, operando <sup>57</sup>Fe Мессбауэровская спектроскопия, метод прерывистого потенциостатического титрования).

6. Валентных состояний железа (<sup>57</sup>Мессбауэровская спектроскопия).

7. Термического поведения и количества остаточного углерода (термогравиметрический анализ с дифференциальной сканирующей калориметрией).

Электрохимические исследования образцов проводили методом гальваностатического циклирования в двухэлектродной ячейке относительно металлического лития в диапазоне потенциалов 2.2 – 4.5 В в коммерческом электролите (1M LiPF<sub>6</sub> в EC:DMC 1:1 по объему) и

8

высоковольтном сульфоновом электролите (1M LiBF<sub>4</sub> в диметилсульфолане). Катодную массу готовили смешением в ступке 75% активного компонента, 12.5% поливинилидендифторида (ПВдФ) в N-метилпирролидоне и 12.5% ацетиленовой сажи (Timcal Super-C). Гальваностатические измерения полученных катодных материалов проводили на потенциостате Biologic VMP–3 (программное обеспечение EC–Lab, Франция).

<u>Третья глава</u> (результаты и обсуждение) посвящена обсуждению полученных результатов.

Синтез LiFePO<sub>4</sub> и исследование процессов фазообразования в процессе гидротермальной обработки с помощью калориметрии Кальве.

Для достижения целей данной работы в качестве метода, позволяющего получить информацию о процессах, протекающих в ходе реакции образования LiFePO<sub>4</sub>, была выбрана калориметрия теплового потока (калориметрия Кальве). Этот метод исследования 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 <sup>[1]</sup>. По первой методике, включающей в себя стадию смешения реагентов без предварительного получения Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, были синтезированы четыре образца из растворов различных концентраций с одновременной регистрацией кривых теплопоглощения (рисунок 1). Концентрации исходных растворов составили 0.1, 0.2, 0.35, 0.65M для образцов LFP10, LFP20, LFP35, LFP65 соответственно.



Рисунок 1. Кривые теплопоглощения, зарегистрированные в ходе синтеза LiFePO<sub>4</sub> в гидротермальных условиях для образцов LFP10-LFP65, скорость нагрева составляла 0.75°С/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 (концентрация 0.1М) зарегистрирован один

эндотермический пик ~146°С, при этом увеличение концентрации исходного раствора приводит к смещению этого пика в низкотемпературную область (125-130°С). При этом обнаруживается также второй эндотермический пик. Ранее было установлено, что при нагревании автоклава с реакционной смесью кристаллизуется вивианит  $Fe_3(PO_4)_2 \times 8H_2O$  с последующей дегидратацией. Факт существенного смещения первого эндотермического пика при изменении соотношения вода:осадок для изученных образцов позволяет предположить, что первой стадией реакции является дегидратация  $Fe_3(PO_4)_2 \times 8H_2O$  с образованием аморфного  $Fe_3(PO_4)_2$ :

$$Fe_3(PO_4)_2 \times 8H_2O \rightarrow Fe_3(PO_4)_2 + 8H_2O$$

Продукт данной реакции, фосфат железа(II)  $Fe_3(PO_4)_2$  (минерал саркопсит) имеет близкую к трифилину кристаллическую структуру, в которой железо находится в обеих (M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>) позициях. На дифрактограммах всех ex-situ образцов был обнаружен основной рефлекс 100 саркопсита (d  $\approx 6.01$ Å), однако сама фаза не была зафиксирована в чистом виде вследствие наличия практически идентичной дифракционной картины с продуктом реакции – LiFePO<sub>4</sub>. Судя по полученным данным, последовательность фазовых превращений можно представить следующим образом:

- 1. Образование осадка Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*8H<sub>2</sub>O при комнатной температуре
- 2. Дегидратация Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*8H<sub>2</sub>O с образованием Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>
- 3. Образование LiFePO<sub>4</sub> в ходе гидротермальной реакции Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> с солью лития, содержащейся в растворе

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 2, дифрактограммы на рисунке 2.



Рисунок 2. Дифрактограммы образцов LFP10-LFP65 (выделенный рефлекс – (311)). Отмечены рефлексы, характерные для липскомбита (26-27°20). Приведена дифрактограмма LiFePO<sub>4</sub>. Таблица 1. Фазовый состав, параметры элементарной ячейки для образцов LFP10-LFP65.

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

Рост концентраций исходных растворов приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки и снижению доли примеси в образцах. Судя по данным калориметрии Кальве (рис. 1), в разбавленных растворах разложение  $Fe_3(PO_4)_2 \times 8H_2O$  и образование LiFePO4 протекает в одну достаточно быструю стадию, при этом наблюдается значительное увеличение параметров элементарной ячейки конечной фазы (существенное смещение пика 311 на увеличенной части дифрактограммы, рисунок 2). Это может свидетельствовать о недостаточно полном химическом обмене катионов Fe в позиции  $M_1$  в структуре  $Fe_3(PO_4)_2$  на катионы Li<sup>+</sup>, что должно приводить к образованию  $Fe_{Li}^+$  дефектов в LiFePO4. В случае более высокой концентрации процесс протекает в две отдельные стадии, и структура образующегося LiFePO4 становится менее дефектной, что выражается в уменьшении параметров элементарной ячейки.

Обнаружена существенная зависимость морфологии частиц полученных образцов LiFePO4 от концентрации исходных реагентов. Все образцы представлены кристаллами пластинчатой формы, при этом увеличение концентраций исходных растворов приводит к значительному уменьшению размера частиц (см рисунок 3).



Рисунок 3. Микрофотографии СЭМ для LFP10 (a), LFP 20 (б), LFP35 (в), LFP65 (г).

Подобную тенденцию обычно связывают с увеличением числа центров нуклеации частиц при увеличении концентрации исходного раствора, что приводит к уменьшению среднего размера полученного ансамбля частиц. В результате отжига с глюкозой при температуре 600°С объем элементарной ячейки полученных образцов существенно уменьшился. Этот факт для образцов с углеродным покрытием находится в полном соответствии с ранее опубликованными данными <sup>[2]</sup>.

Было обнаружено значимое отличие в электрохимических свойствах образцов, которое коррелирует с размером частиц и концентрацией исходных растворов. Так, LFP65 со средним размером частиц ~150-200 нм демонстрирует 140 мАч/г, когда как LFP10, представленный кристаллами микрометрового размера ~18 мАч/г (рисунок 4):



Рисунок 4. Зарядные и разрядные гальваностатические кривые, скорость циклирования С/5 для образцов LFP10-LFP65, покрытых слоем углерода.

Таким образом, с помощью калориметрии Кальве была установлена закономерность уменьшения объема элементарной ячейки трифилина и размера частиц с ростом концентрации исходных растворов, которые коррелируют с существенным отличием электрохимических характеристик полученных образцов LiFePO4. Полученные данные однозначно приводят к выводу о целесообразности синтеза LiFePO4 только из растворов высоких концентраций.

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 (<10-3M) образца комбинацией физико-химических методов (рентгеновская и нейтронная дифракция, <sup>57</sup>Fe Мессбауэровская спектроскопия, ИК спектроскопия, термогравиметрия, измерения магнитной восприимчивости). Исследование структуры полученных образцов позволило установить сильное уменьшение заселенности позиции фосфора для трифилинов, полученных из растворов низких концентраций. В этих структурах реализуется замещение фосфатной группы на O<sup>2-+4</sup>OH, вероятность которого повышается с уменьшением концентрации исходных реагентов. Необходимо отметить, что замещение PO<sub>4</sub><sup>3</sup>→ mO<sup>2</sup>+nOH<sup>-</sup> является причиной одновременного увеличения доли Fe по отношению к Li для компенсации избыточного отрицательного заряда, что приводит к блокированию литиевых каналов. "Гидротрифилины", будучи полученные в восстановительных условиях, содержат сравнительно малую долю катиона железа (III), и  $[(OH)_4]^{4-}$ осуществляется при снижении соотношения Li/Fe (см. рисунок 5). Термогравиметрический анализ образца, синтезированного ИЗ раствора наименьшей концентрации, показал потерю массы 2.9%, что соответствует потере 3.4 весовых % воды, предполагая формулу Li<sub>0.9</sub>Fe<sub>1.1</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>0.85</sub>(OH)<sub>0.6</sub>.



Рисунок 5. А) изменение содержания Fe в позиции M<sub>1</sub> как функция заселения позиции фосфора Б) зависимость объема элементарной ячейки от степени заселенности позиций фосфора.

Таким образом, данный тип замещения является основным фактором, приводящим к дефициту лития в структуре и увеличению заселенности Fe в позициях Li, которая, по нашим данным, может достигать 12% (рисунок 5, а). Это приводит к низким электрохимическим удельным характеристикам получаемых материалов (материал, полученный из раствора  $1.7*10^{-3}$  M, продемонстрировал <10 мАч/г при разряде на скорости C/5, что составляет около 5% от теоретической емкости LiFePO<sub>4</sub>).

#### Синтез LiFePO<sub>4</sub> комбинированным гидро-сольвотермальным методом.

Сильная зависимость электрохимических свойств LiFePO<sub>4</sub>, получаемого описанным выше методом синтеза, от концентрации исходных реагентов, а также высокая вероятность образования  $Fe_{Li}^+$  дефектов, стали причиной изучения альтернативной методики сольвотермального синтеза. Методика разрабатывалась на основе предположения о превращении  $\gamma - Li_3PO_4$  в LiFePO<sub>4</sub> в ходе реакции, которое следует из литературных данных <sup>[3]</sup>. Особенность данной методики заключалась в предварительном смешении H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и LiOH с образованием осадка Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, который подвергался выдержке при 80°C в течение нескольких часов.

С помощью данной методики был получен однофазный образец LiFePO<sub>4</sub>. Параметры элементарной ячейки **a**= 10.327(4)Å, **b**= 5.9929(2)Å, **c**= 4.6995(2)Å, **V** = 290.9(3)Å<sup>3</sup> соответствуют литературным данным. Данные СЭМ и гальваностатического циклирования полученного образца приведены на рисунке 6.



Рисунок 6.А) Микрофотография СЭМ образца LiFePO<sub>4</sub> Б) Гальваностатические кривые LiFePO<sub>4</sub> в режиме быстрого разряда на скоростях C/10-50C. Заряд производился на скорости C/10.

Микроструктура полученного образца представлена кристаллитами со средней толщиной 20-40 нм и линейными размерами 100-200 нм, при этом направление наименьшей толщины частиц, определенное с помощью электронной дифракции, совпадает с направлением [010] элементарной ячейки пространственной группы Pnma. Материал продемонстрировал высокие удельные электрохимические характеристики, в том числе в режиме высоких токовых нагрузок 10С - 50С (рисунок 7).



Рисунок 7.А) Гальваностатические (зарядные) кривые LiFePO<sub>4</sub> в режиме быстрого заряда C/10-50C Б) Гальваностатические (разрядные) кривые LiFePO<sub>4</sub> – разряд на скорости C/10 после быстрого заряда.

Для полученного образца LiFePO4 увеличение скорости заряда очень слабо 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.

#### Исследование фазовых превращений в процессе (де)интеркаляции лития в LiFePO4

Для понимания причин привлекательных электрохимических свойств LiFePO<sub>4</sub>, синтезированного по второй методике был проведен анализ фазовых превращений и изменения валентного состояния ионов железа в ходе циклирования. Для анализа фазовых превращений в ходе процесса интеркаляции/деинтеркаляции Li<sup>+</sup> был использован метод рентгеновской дифракции синхротронного излучения, примененный в режиме *operando*. Результаты обработки дифрактограмм (зависимость фазового состава и объема элементарных ячеек литированной и делитированной фаз) образца при различной концентрации лития представлены на рисунке 8.



Рисунок 8. Результаты последовательного уточнения по методу Ритвельда набора дифрактограмм, зарегистрированных при циклировании на скорости С/3: А) объем элементарной

ячейки Б) массовая доля каждой присутствующей фазы для образца LiFePO<sub>4</sub> (LFP – литированная, FP – делитированная фаза).

Результаты, полученные в результате последовательного уточнения методом Ритвельда экспериментальных данных, подтвердили, что Li<sub>1-x</sub>FePO<sub>4</sub> ( $0 \le x \le 1$ ) демонстрирует двухфазный механизм (де)интеркаляции лития Li<sup>+</sup>, что соответствует литературным данным. Однако параметры элементарных ячеек обеих фаз, Li<sub>1-α</sub>FePO<sub>4</sub> и гетероцита Li<sub>β</sub>FePO<sub>4</sub> ( $\alpha,\beta$ <<1) существенно изменяются на всем протяжении области *x*. Отношение трифилин/гетероцит в Li<sub>1-x</sub>FePO<sub>4</sub> изменяется нелинейно в зависимости от степени извлечения/внедрения лития x. На заряде для состава "Li<sub>0.5</sub>FePO<sub>4</sub>" это отношение равно ~75:25 масс.%. На разряде это отношение изменяется и становится равным 60:40 масс.%. Такая нелинейность также является нетипичной для LiFePO<sub>4</sub> и может служить дополнительным подтверждением наличия yвеличенной области твердого раствора. Для выяснения причин описанного поведения LiFePO<sub>4</sub> мы провели исследования методом Мессбауэровской спектроскопии.

Мессбауэровский спектр, полученный для исходного материала, содержит в себе квадрупольный дублет Fe(1) в качестве основной компоненты (рисунок 9, а). Изомерный сдвиг данного дублета ( $\delta_1$ ) и значение квадрупольного расщепления ( $\Delta_1$ ) находятся в соответствии с литературными данными ( $\delta \approx 1.22$  мм/с и  $\Delta \approx 2.94$  мм/с) для Fe<sup>2+</sup> в LiFePO<sub>4</sub> со структурой трифилина. Дополнительно, нами был отмечен другой парамагнитный дублет Fe(2) (рисунок 9, а) с асимметричными и расширенными компонентами, указывающими на неоднородное окружение железа в кристаллической решетке. Изомерный сдвиг данной компоненты (~0.42 мм/с) соответствует ионам железа со степенью окисления "+3". Общая доля этой компоненты составляет ~10%. Чтобы объяснить субспектр Fe(2), мы реконструировали функции распределения  $p(\Delta)$  квадрупольного расщепления, предполагая линейную корреляцию  $\delta$  и  $\Delta$ . Полученное распределение  $p(\Delta)$  имеет бимодальный профиль (рисунок 9, 6) с максимумами Fe(2)<sub>A</sub> и Fe(2)<sub>B</sub> на  $\Delta_A \approx 0.4$  мм/с и  $\Delta_B \approx 1.0$  мм/с, соответственно.



Рисунок 9. а) <sup>57</sup>Fe Мессбауэровский спектр синтезированного LiFePO<sub>4</sub> б) распределение квадрупольного расщепления  $p(\Delta)$ : Fe(2)<sub>A</sub> соответствует Fe<sup>3+</sup> в поверхностном слое, Fe(2)<sub>B</sub> соответствует Fe<sup>3+</sup> в объеме кристаллита.

Детальное изучение эволюции данной компоненты спектра в ходе циклирования материала было приведено с помощью operando <sup>57</sup>Fe Мессбауэровского спектроскопии. Ниже приведен график зависимости вкладов различных компонент железа, рассчитанных из полученных данных operando <sup>57</sup>Fe Мессбауэровского спектра (рисунок 10):



Рисунок 10. Эволюция относительных интенсивностей  $I_{Fe(i)}$  для Fe(I) -  $Fe^{2+}$ ,  $Fe(2) - Fe^{3+}$ , и Fe(3) Fe<sup>3+</sup> компонент <sup>57</sup>Fe Мессбауэровских спектров, зарегистрированных в ходе *оperando* экспериментов на электродах Li<sub>1-x</sub>FePO<sub>4</sub>. Скорость циклирования – C/20, регистрация каждого спектра проводилась в течение 1 часа.

Все спектры образца Li<sub>1-x</sub>FePO<sub>4</sub> можно разделить на две области на гальваностатической кривой. В первой области (0≤x≤0.2), на старте процесса заряда, соответствующий спектр

описывается с использованием Fe(1) и Fe(2) компонент. Согласно этим данным, спектральная компонента Fe<sup>2+</sup> постепенно переходит в Fe<sup>3+</sup> 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<sup>3+</sup> в гетероците FePO<sub>4</sub>. Было установлено, что Fe(2) – это Fe<sup>3+</sup> 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<sup>3+</sup> 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<sup>3+</sup> (соответствующих компоненте Fe(2)<sub>B</sub>) в исходной структуре, которая составила ≈4%, состав образца при этом соответствует Li<sub>1.03</sub>Fe<sub>0.96</sub>PO<sub>4</sub>. Уточнение данных синхротронной порошковой рентгеновской дифракции, снятой с исходного материала методом Ритвельда приводит к аналогичному составу Li<sub>1.039(2)</sub>Fe<sub>0.961(2)</sub>PO<sub>4</sub>. Катионный состав образца, определенный методом ICP AES соответствует Li:Fe:P = 1.02:0.95:1.

На основании этой совокупности данных, мы можем заключить, что избыток лития (дефекты  $Li_{Fe}$ ) в структуре трифилина приводят к появлению дефектов в позициях 3*d* катионов, которые детектируются <sup>57</sup>Fe Мессбауэровской спектроскопией. Вторая координационная сфера катионов Fe<sup>3+</sup> (Fe(2)<sub>B</sub>) содержит Li<sup>+</sup> в позиции M<sub>2</sub> (формируя кластеры Fe<sup>+</sup><sub>Fe</sub> - Li<sup>-</sup><sub>Fe</sub>), приводя к искажению симметрии окружения и вследствие этого снижая квадрупольное расщепление. Увеличение доли Fe(2)<sub>B</sub> в процессе делитирования происходит вследствие формирования вакансии Li в фазе трифилита, таким образом увеличивая количество ионов железа с искаженной второй координационной сферой.

Таким образом, образование трифилина из Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 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<sub>1+δ</sub>Fe<sub>1-</sub>  $_{\delta}$ PO<sub>4</sub> ( $\delta$ <0.05). Данный дефект структуры осуществляет положительное влияние на электрохимические свойства получаемых материалов. Присутствие Li в позициях Fe в Li<sub>1+δ</sub>Fe<sub>1-</sub>  $_{\delta}$ PO<sub>4</sub> приводит к уменьшению барьера диффузии Li<sup>+</sup> вдоль направления [010], согласно литературным данным<sup>[4]</sup>. Кроме этого, направление диффузии [101] становится значительно более доступным для транспорта лития, чем в идеальной структуре LiFePO<sub>4</sub>, приводя к появлению 2D типа диффузии Li<sup>+</sup> в решетке трифилина<sup>[4]</sup>, что и улучшает электрохимические характеристики этих материалов, обогащенных литием.

#### Влияние замещения Fe на Mn на структуру и электрохимические свойства LiFePO4

Влияние замещения Fe на Mn в структуре LiFePO<sub>4</sub> исследовалось на базе образцов, полученных по двум методикам синтеза, приведенным ранее (в которых интермедиатом выступал вивианит Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>×8H<sub>2</sub>O и  $\gamma$  –Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, соответственно). По первой методике (из растворов высоких концентраций) был синтезирован ряд однофазных образцов твердых растворов LiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> ( $x = 0.1 \div 0.5$ ). Параметры элементарных ячеек соответствовали литературным данным, морфология частиц была представлена пластинами толщиной 100-200нм. Электрохимические свойства образцов были охарактеризованы с помощью гальваностатического циклирования (рисунок 11). Механизм (де)интеркаляции лития был изучен с помощью метода прерывистого потенциостатического титрования (рисунок 12).



Рисунок 11. А) Разрядные кривые LiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> (x = 0.1, 0.5) и LiFePO<sub>4</sub>, измеренные на скорости С/20 Б) Нормированная зависимость достигнутой емкости от скорости циклирования (С/20-20С) для LiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> (x = 0.1, 0.5) и LiFePO<sub>4</sub>.



Рисунок 12. А) Экспериментальные данные PITT (E-t, I-t) для образцов LiFePO<sub>4</sub>, LiFe<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>PO<sub>4</sub>, LiFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> Б) Графики зависимости доли заряда, прошедшего через систему по

диффузионному механизму от степени извлечения лития (f~x) для образцов LiFePO<sub>4</sub>, LiFe<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>PO<sub>4</sub>, LiFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>.

Обработка данных РІТТ для образцов LiFePO4, LiFe0.9Mn0.1PO4, LiFe0.5Mn0.5PO4 с использованием модели <sup>[5]</sup> позволили сделать вывод, что доля заряда, прошедшая по диффузионному механизму в ходе (де)интеркаляции лития в указанных трифилинах увеличивается с содержанием Mn в составе.

По данным operando рентгеновской дифракции, в незамещенном LiFePO<sub>4</sub> извлечение и внедрение происходит преимущественно по двухфазному механизму. В Mn-замещенных трифилинах наблюдается протяженная область твердого раствора, причем процессы заряда и разряда ассиметричны. По данным электронной томографии, при изменении состава от LiFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> к Li<sub>0.1</sub>Fe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>, параметр искажения октаэдра изменяется незначительно ( $\Delta d = 1.7 \times 10^3$  and  $1.6 \times 10^3$ , соответственно), что существенно отличается от данных, известных для составов с высоким содержанием марганца.

С помощью второй методики, интермедиатом в рамках которой являлся у -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> был получен олнофазный образец LiFe<sub>0,5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>. Параметры элементарной ячейки (пространственная группа *Pnma*) **a**= 10.3871(2)Å, **b**= 6.0531(1)Å, **c**= 4.7193(1)Å, **V** = 296.7(1)Å<sup>3</sup> соответствуют литературным. Морфология частиц полученного материала представлена пластинами со средним размером 100нм. По результатам анализа частиц методом РСЛМА можно сделать вывод о высокой гомогенности распределения d-катионов в частицах LiFe0.5Mn0.5PO4. катионов составило Fe:Mn=0.49:0.51(±0.02). Характеристики Численное соотношение LiFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> несколько ниже на низких скоростях циклирования, чем в случае LiFePO<sub>4</sub>, полученном по данной методике в аналогичных условиях. Однако, на высоких скоростях разряда (20С, 50С) они значительно превосходят показатели, продемонстрированные LiFePO<sub>4</sub>. Одним из объяснений может служить существенное отличие в механизмах (де)интеркаляции данных материалов. В режиме быстрого заряда материал также продемонстрировал привлекательные удельные характеристики (рисунок 13).



Рисунок 13. А) Гальваностатические кривые LiFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>, снятые в режиме быстрого разряда. Скорость заряда составляла C/10, скорость разряда C/10-50C, предел потенциала 4.3B. Б) Значения разрядной емкости LiFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>, полученные в режиме быстрого заряда с

переменным верхним пределом потенциала. Скорость заряда составляла C/10-50C, скорость разряда C/10, предел потенциала варьировали от 4.5B до 6.5B.

Для полученного образца был исследован механизм (де)интеркаляции лития с помощью *operando* синхротронной рентгеновской дифракции и <sup>57</sup>Fe Мессбауэровской спектроскопии. Результаты обработки полученных данных приведены на рисунке 14.



Рисунок 14. Результаты последовательного уточнения по методу Ритвельда набора дифрактограмм, зарегистрированных при циклировании на скорости C/3: параметры элементарной ячейки и массовая доля каждой присутствующей фазы для образца–LiFe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>PO<sub>4</sub> (LFPM – литированная, L<sub>δ</sub>FMP – промежуточная, FMP – делитированная фаза).

По данным *operando* дифракции, образец LiFe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>PO<sub>4</sub> претерпевает два двухфазных перехода в ходе процесса заряда-разряда. Кроме того, важно отметить протяженные области твердых ратворов для всех фаз. Параметры элементарной ячейки литированной фазе (LFMP) практически неизменны, в отличие от промежуточной (L<sub>6</sub>FMP) и делитированной (FMP) фаз. Фаза L<sub>6</sub>FMP существует практически в полном диапазоне значений х в Li<sub>1-x</sub>Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>PO<sub>4</sub>, достигая практически 100% доли для x ~ 0.4-0.5. Исследование заряда-разряда материала с помощью operando <sup>57</sup>Fe Мессбауэровской спектроскопии показало наличие компоненты Fe(2), аналогично ранее изученному LiFePO<sub>4</sub>. Эволюция данной компоненты в процессе заряда-разряда происходит аналогично эволюции компоненты Fe(2) в случае LiFePO<sub>4</sub>.

Таким образом, частичное замещение железа на марганец в структуре LiFePO<sub>4</sub> приводит к существенному увеличению области твердого раствора в процессе (де)интеркаляции лития, что является одной из причин демонстрируемых характеристик при циклировании в режиме высоких токовых нагрузок. Кроме того, необходимо отметить, что аналогично с ранее изученным LiFePO<sub>4</sub>, при синтезе LiFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> с использованием Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в качестве прекурсора 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 обсуславливают привлекательные энергетические и мощностные характеристики полученного LiFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>.

#### выводы

- Установлена последовательность фазовых превращений, происходящих в процессе гидротермального синтеза LiFePO4 методом operando калориметрии Кальве. В выбранных экспериментальных условиях образование LiFePO4 протекает с промежуточной стадией дегидратации Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>×8H<sub>2</sub>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 LiFePO4.
- 3. Разработана методика синтеза Li(Fe,Mn)PO₄ с улучшенными мощностными и емкостными характеристиками с предварительным осаждением Li<sub>3</sub>PO₄ в качестве прекурсора. Этот метод синтеза приводит к образованию литий-обогащенных трифилинов Li<sub>1+δ</sub>Fe<sub>1-δ</sub>PO₄ (0<δ<0.05), что было установлено на основании operando <sup>57</sup>Fe Meccбayэpoвской 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 <sup>57</sup>Мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции выявлена последовательность фазовых превращений при (де)интеркаляции лития в LiFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>, 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<sub>4</sub>.

#### Список цитируемой литературы:

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

2. 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<sub>4</sub> and LiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> nanoparticles // J. Appl. Crystallogr. - 2011. - T. 44. -  $N_{2}$  2. - C. 287–294.

3. Ou X., Gu H., Wu Y., Lu J., Zheng Y. Chemical and morphological transformation through hydrothermal process for LiFePO<sub>4</sub> preparation in organic-free system // Electrochim. Acta. - 2013. - T. 96. - C. 230–236.

4. Zheng J., Teng G., Gu Y., Zeng H., Pan F., Liu Y. Ab initio identification of the Li-rich phase in LiFePO<sub>4</sub> // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2018. - T. 20. - № 25. - C. 17497–17503.

5. 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.

#### Основное содержание диссертации изложено в работах:

- O. A. Drozhzhin, <u>V. D. Sumanov</u>, O. M. Karakulina, A. M. Abakumov, J. Hadermann, A. N. Baranov, K. J. Stevenson, E. V. Antipov. Switching between solid solution and two-phase regimes in the Li<sub>1-x</sub>Fe<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>PO<sub>4</sub> cathode materials during lithium (de)insertion: combined PITT, in situ XRPD and electron diffraction tomography study // Electrochimica Acta. 2016. Vol. 191. P. 149–157. IF: 5.38
- F. Y. Sharikov, O. A. Drozhzhin, <u>V. D. Sumanov</u>, A. N. Baranov, A. M. Abakumov, and E. V. Antipov. Exploring the peculiarities of LiFePO<sub>4</sub> hydrothermal synthesis using in situ calvet calorimetry // Crystal Growth and Design. 2018. Vol. 18, no. 2. P. 879–882. IF: 4.15.
- <u>V. D. Sumanov</u>, D. A. Aksyonov, O. A. Drozhzhin, I. Presniakov, A. V. Sobolev, I. Glazkova, A. A. Tsirlin, D. Rupasov, A. Senyshyn, I. V. Kolesnik, K. J. Stevenson, E. Antipov, A. M. Abakumov. "Hydrotriphylites" Li<sub>1-x</sub>Fe<sub>1+x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>1-y</sub>(OH)<sub>4y</sub> as cathode materials for li-ion batteries // Chemistry of Materials. 2019. Vol. 31, no. 14. P. 5035–5046. IF:10.16
- O. A. Drozhzhin, A. V. Sobolev, <u>V. D. Sumanov</u>, I. S. Glazkova, D. A. Aksyonov, A. D. Grebenshchikova, O. A. Tyablikov, A. M. Alekseeva, I. V. Mikheev, I. Dovgaliuk, D. Chernyshov, K. J. Stevenson, I. A. Presniakov, A. M. Abakumov, E. V. Antipov. Exploring the origin of the superior electrochemical performance of hydrothermally prepared li-rich lithium iron phosphate Li<sub>1+δ</sub>Fe<sub>1-δ</sub>PO<sub>4</sub> / // Journal of Physical Chemistry C. 2020. Vol. 124, no. 1. P. 126–134. IF: 4.31
- А.М. Абакумов, О.А. Дрожжин, Кит Стивенсон, Е.В. Антипов, <u>В.Д. Суманов</u>. Способ получения высокомощного катодного материала на основе твердого раствора LiFe<sub>1-х-</sub> <sub>у</sub>Mn<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>PO<sub>4</sub> со структурой оливина для литий-ионных аккумуляторов. Патент РФ 2684895, получен 16.04.2019.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Автор диссертации выражает искреннюю благодарность и глубокую признательность коллегам, друзьям и членам семьи, без участия которых выполнение данной работы было бы невозможно: научным руководителям, чл.-корр. РАН, д. х. н. Е.В. Антипову и к. х. н. О.А. Дрожжину за постановку стратегических и оперативных задач, помощь в организации технически сложных экспериментов, обсуждении результатов, подготовке текста диссертации и всестороннюю поддержку, сотрудникам лаборатории неорганической кристаллохимии: к. х. н. Н. Р. Хасановой, к. х. н. Ю. А. Великодному, к. х. н. С. Я. Истомину, к. х. н. С. М. Казакову, к. х. н. А. М. Алексеевой, к. х. н. О. А. Тябликову, доценту Р.В. Панину, к.х.н. С.С. Федотову, аспирантам И. В. Терещенко и М. Ю. Захаркину, а также сотрудникам кафедры электрохимии д. х. н. Г. А. Цирлиной, к. х. н. В.А.Никитиной. Автор выражает благодарность Ф.Ю. Шарикову и А.Н. Баранову за помощь с проведением operando калориметрических экспериментов и их детальной интерпретацией. Отдельную благодарность автор выражает к.х.н. А. М. Абакумову за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований и интерпретации полученных результатов, и неоценимую поддержку и советы при подготовке текстов совместных публикаций. Автор признателен сотрудникам химического факультета МГУ за помощь при проведении синтезов и выполнении инструментальных анализов на оборудовании центра коллективного пользования МГУ, а именно, д.х.н. О. А Шляхтину, д.х.н. И.В.Морозову, к.х.н. Д. М. Иткису, к. х. н. Д. И. Петухову, к. х. н. Д. С. Филимонову, к.х.н И.В. Колесник, к. х. н. В. Ю. Верченко.