

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

УДК 544.643:076.2

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА – ЛИТИРОВАННОГО ФОСФАТА ЖЕЛЕЗА – ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Э. В. Панов¹, С. М. Малеваный¹, Ю. А. Тарасенко², Н. Т. Картель²

Показаны возможности регулирования электрохимических свойств катодного материала - LiFePO_4 - путем изменения методов и условий его синтеза. Обсуждаются оптимальные способы получения нанокompозита LiFePO_4 с проводящим углеродом (механическая смесь компонентов или покрытие на зернах LiFePO_4), а также методы улучшения обратимости электродного процесса (пики на ЦВА 3,3/3,5В), стабильности циклирования катода, достижения высоких зарядных характеристик (до 150 мАч/г) путем допирования композита LiFePO_4/C катионами переходных металлов Mn, Cr, Ni, Zn и др. и анионами Cl^- .

Ключевые слова: нанокompозит LiFePO_4/C , синтез и допирование катионами переходных металлов и Cl^- , свойства и характеристики катода.

Введение

Фосфаты металлов подгруппы железа - представители новой группы электродных материалов для перезаряжаемых литий-ионных источников тока [1], среди которых наиболее перспективен LiFePO_4 со структурой оливина [2]. Он обладает рядом важных особенностей: высокая теоретическая емкость (170 мАч/г), термическая устойчивость ($\leq 80^\circ\text{C}$), высокий потенциал заряда/разряда (3.4 В относительно литиевого электрода), приемлемая устойчивость в процессе заряда/разряда, низкая стоимость производства и высокая экологичность. Основные недостатки этого материала - низкая электронная проводимость при комнатной температуре (10^{-9} См·см⁻¹) и замедленная диффузия ионов лития ($1.8 \cdot 10^{-14}$ см²/с) [1-3].

При получении таких материалов обычно широко используются следующие методики [1-3]: твердофазный и гидротермальный синтезы, золь-гель - метод, спрей-пиролиз, осаждение из газовой фазы, темплатные и микроэмульсионные технологии, а также размалывание в планетарных мельницах.

Недостатки твердофазного синтеза: высокая температура (до 1300 °С), повышенное содержание примесей в получаемых продуктах, низкая гомогенность образцов и сложность формирования наноразмерных кристаллов.

Для получения кристаллических образцов заключительной стадией синтеза в остальных названных методах является термообработка (6-36 часов при 600-800 °С в Ar или N₂). При этом размеры частиц и морфология порошков изменяются в худшую сторону.

В настоящей работе на примере LiFePO_4 рассматриваются пути устранения указанных недостатков, в том числе за счет синтеза в солевых расплавах композитов - литированных фосфатов железа с углеродом.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Синтез LiFePO_4 со структурой оливина

Для характеристики синтезированных порошков на основе LiFePO_4 использовали методы: рентгенофазовый анализ (РФА: определение фазового состава и среднего размера частиц), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ: морфология, размер частиц, дисперсность), химический элементный анализ (содержание Fe, P и примесей в образцах), Раман-спектроскопия (содержание и форма введенного в порошки углерода). При изучении функциональных свойств катодов, полученных из синтезированных порошков по технологии толстых

¹ Институт общей и неограниченной химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, г. Киев

² Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины, г. Киев

пленок, применяли методы: циклическая вольтамперометрия (ЦВА: обратимость катодного процесса), гальваностатические заряд/разрядные кривые (определение циклической стабильности и зарядной емкости), импедансная спектроскопия (определение проводимости LiFePO_4 и коэффициента диффузии Li^+).

Традиционно порошки аморфных литированных фосфатов железа получают взаимодействием растворов солей Li_2CO_3 (или LiCl), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ (или FeC_2O_4), которые в химическом синтезе служат соответственно источниками Li, P и Fe. Примеры проведения синтезов приведены в табл. 1. Здесь же показаны условия термообработки, необходимые для получения кристаллических порошков. Перспективным методом формирования катодного материала LiFePO_4 является разработанный нами синтез его в нитратных расплавах при $400\text{ }^\circ\text{C}$ [5-7].

Таблица 1. Способы синтеза кристаллов LiFePO_4 [4].

Исходные вещества	Источник P	Источник Fe	Условия термообработки
Источники Li	Источники P	Источники Fe	
Li_2CO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$	$800\text{ }^\circ\text{C}$, 24 часа в Ar
Li_3PO_4	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		$700\text{ }^\circ\text{C}$, 7 час в Ar
Li_2CO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$800\text{ }^\circ\text{C}$, 36 час в N_2
LiNO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$750\text{ }^\circ\text{C}$, 12 час в Ar
LiCl	H_3PO_4	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$700\text{ }^\circ\text{C}$, 12 час в N_2
Li_2CO_3	$\text{Fe}[(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$		$>600\text{ }^\circ\text{C}$, >16 час в N_2
$\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$	H_3PO_4	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	(золь-гель) $500\text{ }^\circ\text{C}$, 10 часов в N_2 , $600\text{ }^\circ\text{C}$, 10 часов в N_2
LiH_2PO_4		Fe_2O_3	$750\text{ }^\circ\text{C}$, 8 часов в Ar
Li_3PO_4	FePO_4 , Fe		$600\text{ }^\circ\text{C}$, 30 минут в Ar
Li_3PO_4	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		$550\text{ }^\circ\text{C}$, 15 минут в N_2

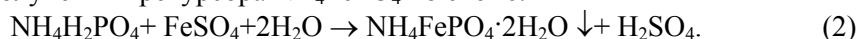
Такой синтез выполняется путем ионного обмена Li^+ (расплав) с катионом NH_4^+ прекурсора $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



Таблица 2. Результаты оптимизации условий получения прекурсора $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

№ пп	прекурсор Fe	Прекурсор P	pH	Содержание, %вес.		
				Fe	P	NH_4^+
1	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	6	41.27	14.08	8.33
2	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	4	33.52	18.04	10.51
3	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	2	25.60	28.37	9.12
4	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	6	43.05	13.71	8.17
5	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	4	34.22	17.98	10.82
6	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	6	42.86	13.89	8.45
7	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	4	35.14	17.92	10.78
8	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	2	27.78	26.07	9.31

После изучения различных возможных способов синтеза (см. табл. 2) нами разработана и оптимизирована методика получения прекурсора NH_4FePO_4 по схеме:



Реакция (2) протекает в присутствии ацетатного буфера.

Для получения композита LiFePO_4/C в расплав добавляли аскорбиновую кислоту в количестве, соответствующем 20 %-ному содержанию углерода в порошке. Синтезированные образцы идентифицированы методами РФА, ПЭМ и элементного анализа. Данные рентгенофазового анализа синтезированных в расплавах образцов LiFePO_4 (рис. 1) свидетельствуют, что полученные наноразмерные кристаллические порошки литированного фосфата железа.

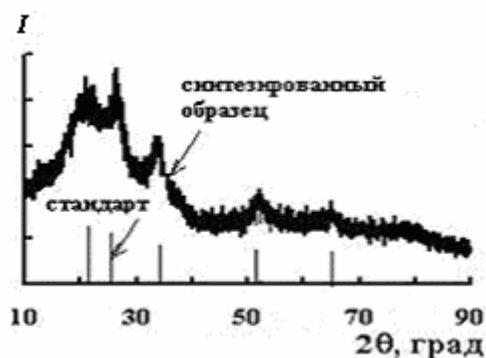


Рис. 1. Дифрактограмма образца LiFePO_4 , синтезированного в расплаве KNO_3 при 400°C .

Этим методом (без дополнительной термообработки) можно получать порошки с размерами зерен d в диапазоне 5-20 нм (величина d определена по формуле Шеррера из уширения рефлексов на дифрактограммах (рис. 1)) с допустимым содержанием примесей, выраженной кристаллическостью и нужной морфологией. Порошки, получаемые указанными выше традиционными методами (табл. 1), также наноразмерны, но после обязательной при этих методах термообработки они рекристаллизуются (укрупняются). При этом размытые максимумы на дифрактограммах переходят в острые пики, характерные для микрокристаллических порошков.

Макроэлектропроводность литированных фосфатов железа

Уже в первой работе [1], показавшей перспективность использования LiFePO_4 со структурой оливина в качестве катодного материала литий-ионного аккумулятора, было установлено, что введение в катодную массу углерода для увеличения электропроводности G улучшает его электрохимические свойства. Например [8], при увеличении содержания углерода с 3 до 7 % на циклической вольтамперограмме уменьшается сдвиг между анодным и катодным пиками (с 0.8 В до 0.5 В), пики сужаются и удлиняется горизонтальное плато на кривой «емкость - количество циклов заряд/разряд» (с 130 мА ч/г до 165 мА ч/г при скорости 0.1 С).

Использовались два приема: введение углерода различных модификаций (ацетиленовая сажа, графиты) в катодную массу, либо формирование углеродного покрытия на уже полученных или синтезируемых кристаллах LiFePO_4 путем введения в реакцию смесь дополнительного источника углерода (глюкоза, этиленгликоль и др.). В итоге получается композитный материал типа LiFePO_4/C . Наличие в электродном материале углерода (в виде наполнителя или покрытия) подтверждено [9] Раман - спектрами (рис. 2) и данными просвечивающей электронной микроскопии ПЭМ [10] (рис. 3).

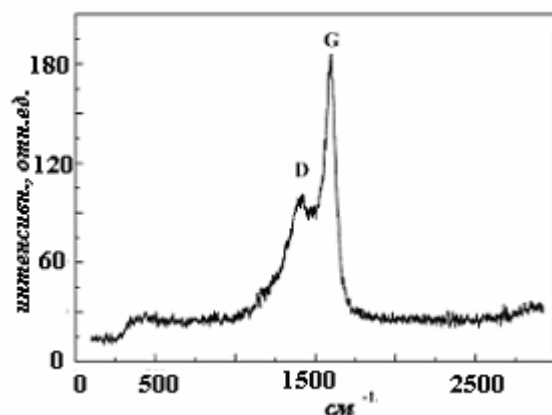


Рис. 2. Раман - спектр наночастиц LiFePO_4 с углеродным покрытием LiFePO_4/C : D-аморфный углерод, G - графит.

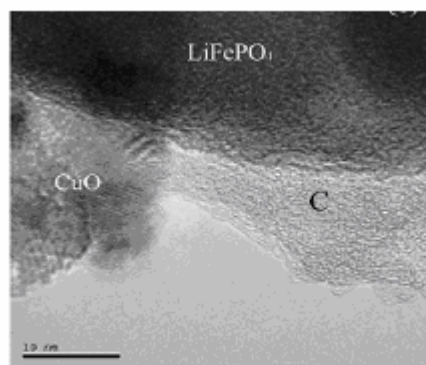


Рис. 3. ПЭМ - изображение зерна LiFePO_4 с комбинированным углеродным (C) и оксидным (CuO) покрытиями.

При сравнении таких носителей углерода как «graphite», «carbon black», «acetylen black» в случае композита LiFePO_4/C (смесь компонентов), лучшие показатели получены для graphite [11]. Критериями оценки качества катодного материала служат значения сопротивления омических потерь R_Ω и переноса заряда R_{ct} , которые минимальны для graphite. Общая электропроводность G в этом случае изменяется [11] от $10^{-9} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ для LiFePO_4 до 10^{-2} - $10^{-4} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ для LiFePO_4/C . Величины R_Ω и R_{ct} получены из данных импедансной спектроскопии [11].

Наиболее объективные данные об электронной проводимости и скорости диффузии Li^+ в LiFePO_4 дает импедансная спектроскопия. На рис. 4 приведено изменение формы графиков годографа импеданса Z'' , Z' за период 50-ти заряд - разрядных циклов для двух материалов одинаковой дисперсности ($\approx 50 \text{ нм}$) без и с комбинированным ($\text{CuO} + \text{C}$)-покрытием [10].

Видно, что транспортные свойства материала для частиц с покрытием стабилизируются после 10-и циклов, что отражается сближением точек пересечения дуг $Z'Z''$ с осью Z' (рис. 4).

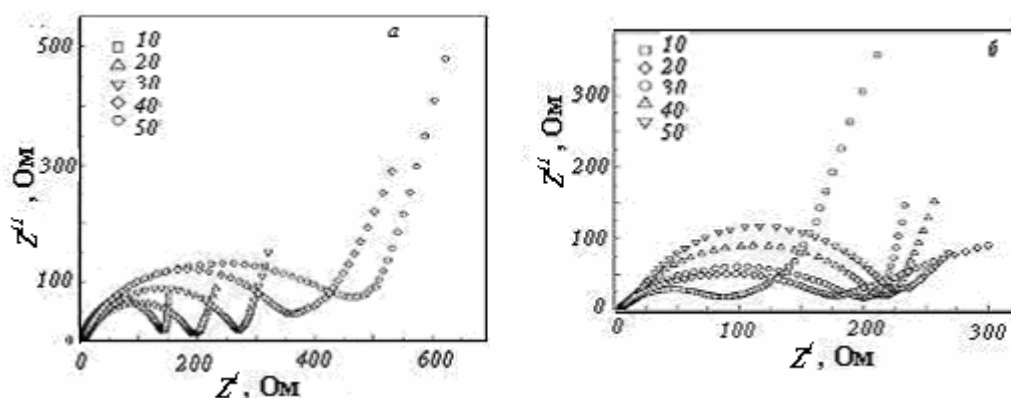


Рис. 4. Спектр импеданса Z катода (графики Z' , Z'') при 2.5 В для материалов: LiFePO_4/C (а), $\text{CuO}:\text{LiFePO}_4/\text{C}$ (б), полученные после n -го цикла заряд-разряд (значения n указаны над кривыми Z' , Z'').

Допированные структуры литированных фосфатов железа

Для увеличения быстродействия и стабильности циклирования катодного материала на основе LiFePO_4 обычно применяют его допирование ионами переходных металлов Mn, Cr, Ti, V, W, Ni, Co, Cu и анионами Cl. Рассмотрим более подробно механизм допирования LiFePO_4 и влияние допанта на свойства катодного материала.

Замещение Fe^{2+} в кристаллической решетке LiFePO_4 катионами переходных металлов и некоторыми анионами создает в решетке дефекты, которые способствуют улучшению как проводимости, так и диффузионных процессов в катодном материале на основе LiFePO_4 . Примеры наблюдаемых эффектов для катионов цинка и никеля [12, 13] приводятся ниже. На рис. 5 показано соотношение между активной составляющей импеданса Z' для электродов из LiFePO_4 (1) и $\text{LiZn}_{0,01}\text{Fe}_{0,99}\text{PO}_4$ (2) и обратным квадратным корнем из частоты ($\omega^{-1/2}$) в низкочастотном диапазоне.

По этим графикам были рассчитаны коэффициенты диффузии недопированного и допированного цинком LiFePO_4 . Они оказались равными $9.98 \cdot 10^{-14}$ и $1.58 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$, соответственно, т. е. допирование несколько увеличивает коэффициент диффузии ионов лития за счет так называемого «pillar»-эффекта в кристаллической решетке. Коэффициенты диффузии лития в LiFePO_4 с углеродным покрытием заметно возрастают, поскольку интеркаляция и деинтеркаляция - также Red/Ox-процессы [14]. Этот вывод подтверждается данными рис. 6, где приведена обработка в виде зависимости пика тока от скорости сканирования потенциала.

На заряд-разрядных кривых электрода LiFePO_4/C после допирования его ионами Cl существенно возрастает зарядная емкость. Вольтамперограммы имеют острые пики окисления - восстановления; после допирования хлором пики тока восстановления увеличиваются от 0.412 до 0.692 А/г. Разность потенциалов между пиками окисления и восстановления уменьшаются от 0.214 до 0.174 В, что свидетельствует об улучшении обратимости процесса. Отмеченное улучшение электродной кинетики согласуется с направлением изменения скорости процессов переноса тока и лития после допирования хлором: электропроводность LiFePO_4 увеличивается с

$8.51 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ до $1.01 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, коэффициент диффузии ионов Li^+ увеличивается с $5.55 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ до $1.05 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$.

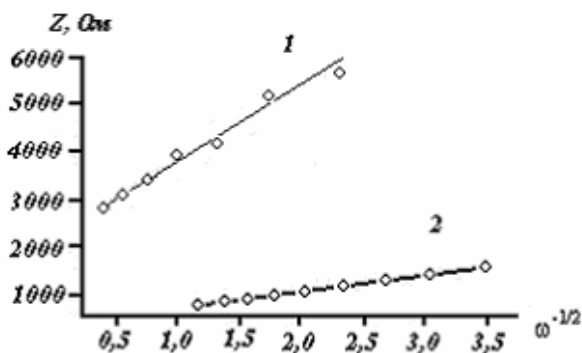


Рис. 5. Зависимости активной составляющей импеданса Z от частоты $\omega^{-1/2}$ для электродов из LiFePO_4 (1) и $\text{LiZn}_{0,01}\text{Fe}_{0,99}\text{PO}_4$ (2).

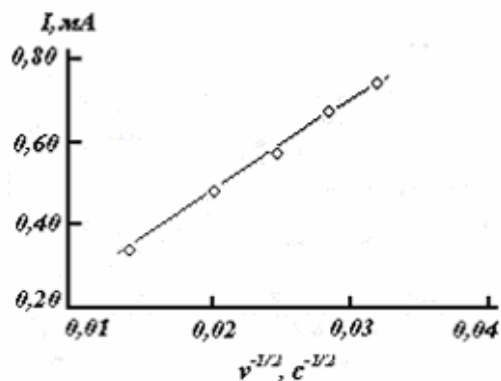


Рис. 6. Зависимость высоты пика анодного тока от скорости сканирования (ν , В/с) потенциала для электрода из $\text{LiNi}_{0,02}\text{Fe}_{0,98}\text{PO}_4/\text{C}$.

Важным преимуществом получаемого катодного материала (LiFePO_4) перед коммерческим (LiCoO_2) является безопасность его работы при высоких температурах. На рис. 7 приведено сравнение электрохимических характеристик электрода при температурах, отличающихся от комнатной [15].

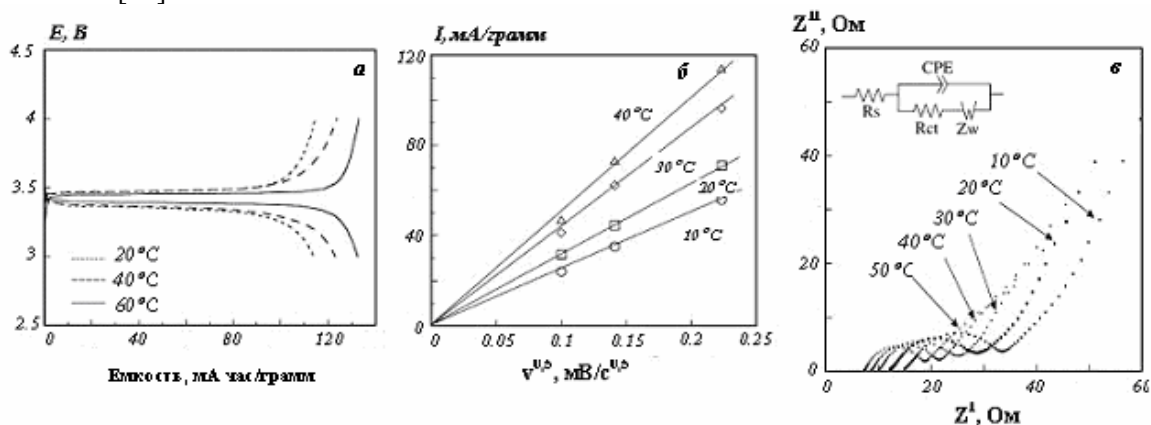


Рис. 7. Влияние температуры (10-60 °С) на процессы заряда-разряда электрода на основе нанокристаллического LiFePO_4 : заряд-разрядные кривые C , E (а); зависимости пика катодного тока от скорости сканирования потенциала I_k , $\nu^{0,5}$ (б) и спектры электрохимического импеданса Z^I , Z^{II} (в).

Видно (рис. 7 а), что до 60 °С заряд-разрядные характеристики не искажены и показывают рост емкости электрода. Из анализа катодных пиков ЦВА (рис. 7, б) и годографа импеданса (рис. 7, в) следуют важные выводы: скорости межфазного переноса электрона и диффузии лития увеличиваются с ростом температуры. Увеличение зарядной емкости с температурой свидетельствует, что можно более рационально использовать объем электродного материала для диффузии лития (вблизи центра частиц LiFePO_4). С ростом температуры увеличивается электронная проводимость электродного материала, что видно на рис. 7,в по сдвигу годографа импеданса.

Электродный материал, получаемый в расплаве LiNO_3 - композит с углеродом и частично замещенным железом на хром в решетке оливина, имеет также хорошие и стабильные электрохимические характеристики.

Так, на кривой ЦВА (рис. 8, а) видны острые анодный и катодный пики, почти совпадающие с пиками окисления и восстановления. Емкость электрода (рис. 8, б) характеризуется постоянством и воспроизводимостью при длительном циклировании.

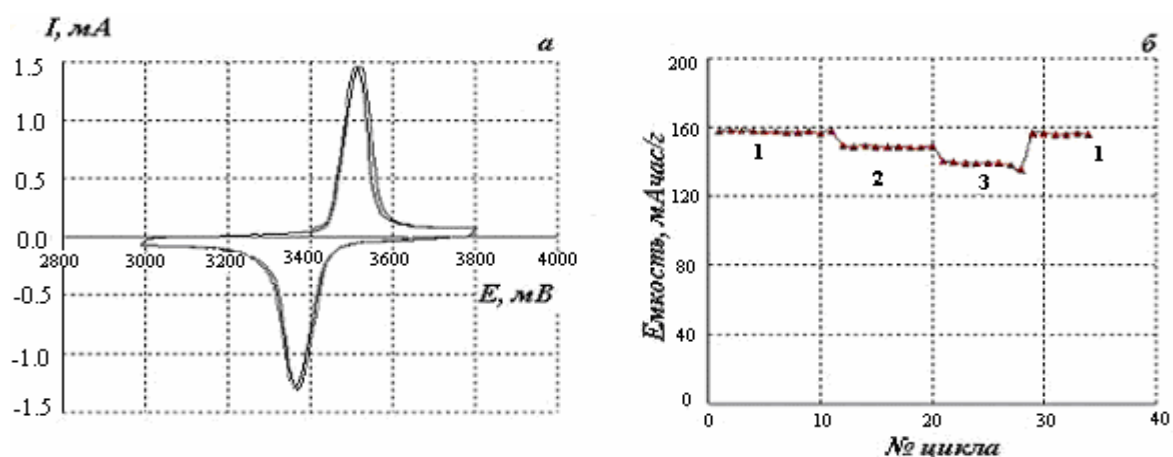


Рис. 8. Циклическая вольтамперограмма (а) катода на основе синтезированного в нитратном расплаве композита $\text{LiCr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ (содержание хрома 0,6 мол %), 0,1 мВ/с; зависимость емкости (б) этого же катода от продолжительности циклирования при гальваностатическом разряде токами со скоростью $C/5$ (1), $1C$ (2), $3C$ (3).

Заключение

Существующие методы синтеза LiFePO_4 , исключая твердофазный, близки по сложности и трудоемкости, содержанию примесей в конечном продукте и ограниченности выбора прекурсоров. С их помощью может быть получен только аморфный нанодисперсный порошок LiFePO_4 с широкой гистограммой распределения частиц по размерам. Микроэмульсионный метод (синтез в среде высших спиртов при $t < 200$ °С) предпочтителен при получении осадков сложной формы и преимущественно монодисперсных. Перспективен также среднетемпературный синтез (до 400 °С) в расплаве LiNO_3 . В этом случае возможно получение в одну стадию нанодисперсных кристаллических осадков (10 - 50 нм) без мешающих примесей оксидных и фосфидных фаз; при этом удастся избежать дополнительной операции - высокотемпературной термообработки. Этим же методом можно получать замещенные (Fe на Cr или Mn) формы оливина $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ и их композиты с углеродным материалом.

Формирование композита LiFePO_4/C путем введения в порошки LiFePO_4 углеродсодержащего компонента или нанесения углеродного покрытия на зерно LiFePO_4 увеличивает макроэлектропроводность G композита, его разрядную емкость и обратимость электродного процесса. При этом необходимо найти компромисс, поскольку добавление углерода не только увеличивает G , но и уменьшает долю электроактивного вещества.

Литература

1. Jeffrey W. Fergus. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries.// Journal of Power Sources.- 2010.-V.195.-P. 939–954.
2. A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough. Phospho olivines as Positive Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries.// J. Electrochem. Soc. - 1997.-144.-P. 1188-1194.
3. Kinetic study on low-temperature synthesis of LiFePO_4 via solid-state reaction.// Hao-Hsun Chang, Chun-Chih Chang, Hung-Chun Wu, Zheng-Zhao Guo, and others- Journal of Power Sources.- 2006.-V. 158.-P. 550–556.
4. W. Ojczyk, J. Marzec, K. Swierczek, W. Zajac, M. Molenda, R. Dziembaj, J. Molenda. Studies of selected synthesis procedures of the conducting LiFePO_4 -based composite cathode materials for Li-ion Batteries.// Journal of Power Sources. - 2007 - V. 173 - P. 700–706
5. С. М. Малеваный, П. Г. Нагорный, Э. В. Панов. Синтез в солевых расплавах проводящих структур фосфатов подгруппы железа и их электродные свойства.// Тези доповідей XVIII Української конференції з неорганічної хімії, м. Харків, 27 червня - 1 липня 2011 року.-С. 47.
6. С. М. Малеваный, Э. В. Панов. Синтез у сольових розплавах та електрохімічні властивості нанопорошку LiFePO_4 .// Вопросы химии и химической технологии.-2011.-№4, том 2.-С. 47-49.

7. Электрохимические свойства проводящих структур фосфатов подгруппы железа/ Э. В. Панов, С. М. Малеваный, Ю. А. Тарасенко, Н. Т. Картель.// Вопросы химии и химической технологии.-2011.-№4, том 2.-С. 111-115.
8. Synthesis and characterization of high-density LiFePO₄/C composites as cathode materials for lithium-ion Batteries.// Zhao-Rong Chang, Hao-Jie Lv, Hong-Wei Tang and others - *Electrochimica Acta*. - 2009.-V. 54 -P. 4595 – 4599.
9. Jing Liu, Jiawei Wang, Xuedong Yan, Xianfa Zhang, Guiling Yang, Abraham F. Jalbout, Rongshun Wang. Long-term cyclability of LiFePO₄/carbon composite cathode material for lithium-ion battery applications.// *Electrochimica Acta*. - 2009. - V. 54. - P. 5656–5659.
10. Yan Cui, Xiaoli Zhao, Ruisong Guo. Enhanced electrochemical properties of LiFePO₄ cathode material by CuO and carbon co-coating.// *Journal of Alloys and Compounds*. - 2010. - V. 490. - P. 236–240.
11. Ho Chul Shin, Won Il Cho, Ho Jang. Electrochemical properties of carbon-coated LiFePO₄ cathode using graphite, carbon black, and acetylene black. // *Electrochimica Acta*. - 2006.- V.52 - P.1472–1476
12. H. Liu, Q. Cao, L.J. Fu, C. Li, Y.P. Wu, H.Q. Wu. Doping effects of zinc on LiFePO₄ cathode material for lithium ion batteries.// *Electrochemistry Communications*. - 2006. - V. 8. - P. 1553–1557
13. Yang Lu, Jichen Shi, Zaiping Guo, Qingsong Tong, Weijing Huang, Bianyun Li. Synthesis of LiFe_{1-x}NixPO₄/C composites and their electrochemical performance.// *Journal of Power Sources*. - 2009. - V. 194. - P. 786–793.
14. Synthesis of LiFePO₄ with fine particle by co-precipitation method.// K. S. Park, K. T. Kang, S. B. Lee and others. *Materials Research Bulletin*.- 2004.-V. 39.-P. 1803-1810.
15. Masaya Takahashi, Shin-ichi Tobishima, Koji Takei, Yoji Sakurai. Reaction behavior of LiFePO₄ as a cathode material for rechargeable lithium batteries.// *Solid State Ionics*. - 2002. - V. 148. - P. 283– 289.

References

1. Jeffrey W. Fergus. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries.// *Journal of Power Sources*.- 2010.-V.195.-P. 939–954.
2. A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough. Phospho olivines as Positive Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries.// *J. Electrochem. Soc.* - 1997.-144.-P. 1188-1194.
3. Kinetic study on low-temperature synthesis of LiFePO₄ via solid-state reaction.// Hao-Hsun Chang, Chun-Chih Chang, Hung-Chun Wu, Zheng-Zhao Guo, and others- *Journal of Power Sources*.- 2006.-V. 158.-P. 550–556.
4. W. Ojczyk, J. Marzec, K. Swierczek, W. Zajac, M. Molenda, R. Dziembaj, J. Molenda. Studies of selected synthesis procedures of the conducting LiFePO₄-based composite cathode materials for Li-ion Batteries.// *Journal of Power Sources*. - 2007 - V. 173 - P. 700–706
5. S. M. Malyovaniy, P. G. Nagorny, E. V. Panov. Sintez u solyovuch rozplavach provodyashich struktur fosfatov podgruppyi jeleza i ich electrodnyie svoistva // Teziy dopovidey XVIII Ukrainskoyi konferencii z neorganichnoiy khimii, m. Charkiv, 27 chervnya - 1 lyipnya 2011 roku.-С. 47.
6. S. M. Malyovaniy, E. V. Panov. Sintez u solyovuch rozplavach ta electrochimichni vlastuvosti nanoporoshku LiFePO₄. // *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii*.-2011.-№4, tom 2.-С. 47-49.
7. Elektrochemicheskie svoistva provodyashich struktur fosfatov podgruppyi jeleza./ E. V. Panov, S. M. Malyovanyii, Yu. A. Tarasenko, N. T. Kartel.// *Voprosy khimii i khimicheskoi technologii*.-2011.-№4, tom 2.-С.111-115.
8. Synthesis and characterization of high-density LiFePO₄/C composites as cathode materials for lithium-ion Batteries.// Zhao-Rong Chang, Hao-Jie Lv, Hong-Wei Tang and others - *Electrochimica Acta*. - 2009.-V. 54 -P. 4595 – 4599.
9. Jing Liu, Jiawei Wang, Xuedong Yan, Xianfa Zhang, Guiling Yang, Abraham F. Jalbout, Rongshun Wang. Long-term cyclability of LiFePO₄/carbon composite cathode material for lithium-ion battery applications.// *Electrochimica Acta*. - 2009. - V. 54. - P. 5656–5659.

10. Yan Cui, Xiaoli Zhao, Ruisong Guo. Enhanced electrochemical properties of LiFePO_4 cathode material by CuO and carbon co-coating. // Journal of Alloys and Compounds. - 2010. - V. 490. - P. 236–240.
11. Ho Chul Shin, Won Il Cho, Ho Jang. Electrochemical properties of carbon-coated LiFePO_4 cathode using graphite, carbon black, and acetylene black. // Electrochimica Acta. - 2006.- V.52 - P.1472–1476
12. H. Liu, Q. Cao, L.J. Fu, C. Li, Y.P. Wu, H.Q. Wu. Doping effects of zinc on LiFePO_4 cathode material for lithium ion batteries.// Electrochemistry Communications. - 2006. - V. 8. - P. 1553–1557
13. Yang Lu, Jichen Shi, Zaiping Guo, Qingsong Tong, Weijing Huang, Bianyun Li. Synthesis of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4/\text{C}$ composites and their electrochemical performance// Journal of Power Sources. - 2009. - V. 194. - P. 786–793.
14. Synthesis of LiFePO_4 with fine particle by co-precipitation method.// K. S. Park, K. T. Kang, S. B. Lee and others. Materials Research Bulletin.- 2004.-V. 39.-P. 1803-1810.
15. Masaya Takahashi, Shin-ichi Tobishima, Koji Takei, Yoji Sakurai. Reaction behavior of LiFePO_4 as a cathode material for rechargeable lithium batteries.// Solid State Ionics. - 2002. - V. 148. - P. 283–289.

Поступила в редакцию 15 июня 2012 г.

Е. В. Панов, С. М. Мальований, Ю. О. Тарасенко, М. Т. Картель. Синтез та властивості катодного матеріалу – літійованого фосфату заліза для літій-іонного акумулятора.

Показані можливості регулювання електрохімічних властивостей катодного матеріалу - LiFePO_4 - шляхом вибору нових методів та умов його синтезу. Обговорюються оптимальні способи отримання нанокompозиту LiFePO_4 з вуглецем, який краще проводить струм (механічна суміш компонентів або покриття на зернах LiFePO_4), а також методи покращення зворотності електродного процесу (піки на ЦВА 3,3/3,5В), стабільності циклювання катоду, досягнення високих зарядних характеристик (до 150 мАч/г) шляхом допування композиту LiFePO_4/C катіонами перехідних металів Mn, Cr, Ni, Zn та ін., та аніонами Cl^- .

Ключові слова: нанокompозит LiFePO_4/C , синтез і допування катіонами перехідних металів та Cl^- , властивості і характеристики катоду.

E. V. Panov, S. M. Malyovanyi, Yu. A. Tarasenko, N. T. Kartel. Synthesis and properties of cathode material, lithiated iron phosphate, for lithium-ion batteries.

Possibilities of changing the electrochemical properties of a cathode material (LiFePO_4) by changing methods and conditions for its synthesis are shown. The optimal methods for the preparation of the nanocomposite LiFePO_4 with conducting carbon (mechanical mixture of ingredients or coating on LiFePO_4 grains) and ways of improving the reversibility of the electrode process (peaks on cyclic voltammograms 3,3/3,5 V) and cathode cycling stability, achieving good charge characteristics (up to 150 mAh/g) by doping LiFePO_4/C composite with transition metal (Mn, Cr, Ni, Zn) cations and Cl^- anions are discussed.

Key words: LiFePO_4/C nanocomposite, synthesis and doping with transition metal cations and Cl^- anions, properties and cathode characteristics.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).