Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

Химический факультет

На правах рукописи

Apara la

Федотов Станислав Сергеевич

# НОВЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФТОРИДОФОСФАТОВ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

02.00.01 - неорганическая химия

02.00.21 – химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Хасанова Нелли Ракиповна;

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор Антипов Евгений Викторович

# Оглавление

Вв	веден	ие	4
1.	Обз	вор литературы	9
	1.1.	Типы аккумуляторов	9
1	1.2.	Устройство металл-ионного аккумулятора	. 12
	1.2.1.	Архитектура и принцип действия	. 12
	1.2.2.	Механизмы де/интеркаляции	. 13
	1.2.3.	Компоненты аккумулятора	15
1	1.3.	Оксидные катодные материалы	21
1	1.4.	Оксоанионные материалы	. 24
1	1.4.1.	Индуктивный эффект	. 25
	1.4.2.	Фосфаты со структурой оливина	. 26
	1.4.3.	Соединения с другими оксоанионными группами	31
-	1.5.	Смешанно-анионные катодные материалы: фторидофосфаты	33
-	1.5.1.	$A_2MPO_4F$	. 34
-	1.5.2.	LiMPO <sub>4</sub> F	41
	1.5.3.	$Na_3M_2(PO_4)_2F_3$	45
-	1.5.4.	KMPO <sub>4</sub> F	. 47
1	1.6.	Выбор объектов исследования	. 49
2.	Экс	спериментальная часть	50
4	2.1.	Реактивы и оборудование	50
4	2.2.	Синтез образцов	51
4	2.2.1.	Li <sub>2</sub> CoPO <sub>4</sub> F	51
4	2.2.2.	Твердые растворы Li <sub>2-у</sub> Na <sub>y</sub> Co <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> PO <sub>4</sub> F	52
4	2.2.3.	Криохимический синтез LiNaCo <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub> F	52
4	2.2.4.	KVPO <sub>4</sub> F	53
4	2.3.	Методы исследования	53
4	2.3.1.	Порошковая рентгеновская дифракция	53
2	2.3.2. микро	Растровая электронная микроскопия (РЭМ) и локальный рентгеноспектральный ранализ (РЭМ-ЛРСМА)	. 54
2 3 J	2.3.3. электј покал	Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), электронная дифракция (ЭД), ронная микроскопия высокого разрешения (ЭМВР), электронная томография (ЭТ) и ьный рентгеноспектральный микроанализ (ПЭМ-ЛРСМА)	. 54
	2.3.4.	Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП)	)55

2.3.5.	Спектроскопия характеристических потерь энергий электронами (СХПЭЭ)	55
2.3.6.	Порошковая нейтронная дифракция	55
2.3.7.	Термический анализ	55
2.3.8.	ИК-спектроскопия	55
2.3.9.	Мессбауэровская спектроскопия	55
2.3.10.	Уточнение кристаллической структуры	56
2.3.11.	Приготовление электролитов, электрохимические измерения	56
2.4. F	асчетные методы	58
2.4.1.	Метод полиэдров Вороного-Дирихле	58
2.4.2.	Методы валентных усилий связи (ВУС)	58
2.4.3.	Методы теории функционала плотности (DFT-NEB)	59
3. Резу.	льтаты и обсуждение	60
3.1. I	.i <sub>2</sub> CoPO <sub>4</sub> F	60
3.1.1.	Синтез и кристаллическая структура	60
3.1.2.	Диффузионная система Li	64
3.1.3.	Расчет электродных потенциалов в Li <sub>2</sub> CoPO <sub>4</sub> F	69
3.2. I	i2Co <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> PO <sub>4</sub> F	73
3.3. I	LiNaCo <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub> F	77
3.3.1.	Кристаллическая структура	77
3.3.2.	Электрохимические измерения	83
3.4. F	SVPO4F	87
3.4.1.	Синтез	87
3.4.2.	Кристаллическая структура	90
3.4.3.	Электрохимические свойства	96
3.4.4.	Кристаллическая структура электрохимически модифицированных материалов	98
3.4.5.	Электрохимическое исследование KVPO <sub>4</sub> F в Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> и K <sup>+</sup> электролитах	. 104
4. Закл	ючение	. 109
5. Выв	оды	. 113
Список л	итературы	. 114
Благодар	ности	. 133

## Введение

#### Актуальность темы исследования

В настоящее время металл-ионные аккумуляторы (МИА) находят широкое применение в самых разных областях: от обеспечения питанием электрических схем портативной электроники (единицы Вт·ч) до использования в системах энергоснабжения электротранспорта (десятки кВт·ч) и космических аппаратов, что обусловлено их высокой удельной энергоемкостью, устойчивостью к многократному циклированию (тысячи циклов при сохранении емкости более 80%), быстрым процессом заряда/разряда и отсутствием «эффекта памяти».

Однако новые технологии ужесточают требования к МИА, что в значительной мере стимулирует исследовательскую активность как по поиску новых перспективных материалов, составляющих МИА, так и по разработке способов улучшения характеристик имеющихся материалов за счет модификации состава, структуры, морфологии и т. д. Основные усилия направлены на увеличение удельной энергоемкости аккумулятора, что достигается двумя путями: повышением рабочего напряжения единичной ячейки (потенциала катодного элемента) и/или увеличение количества запасаемого электрического заряда (удельной емкости, которая также, в основном, ограничивается катодным материалом).

Катодные материалы на основе фторидофосфатов переходных металлов обладают высоким потенциалом, который объясняется синергизмом индуктивного эффекта фосфатной группы и высокой электроотрицательности фтора, что в совокупности с привлекательными значениями теоретической удельной емкости (выше 200 мАч/г) обеспечивает высокую энергоемкость данного класса материалов. Кроме того, для фторидофосфатов прогнозируются привлекательные кинетические характеристики ввиду меньшего сродства катионов щелочного металла к фтору, чем к кислороду. В зависимости от природы щелочного и переходного металлов во фторидофосфатах реализуются различные структурные типы, варьирование и модификация которых предоставляет широкие возможности для дизайна и тонкой настройки электрохимических характеристик катодных материалов на их основе.

Таким образом, поиск и комплексное исследование новых перспективных катодных материалов на основе фторидофосфатов щелочных и переходных металлов может внести вклад в создание следующего поколения более высокоэнергоемких и мощных металл-ионных аккумуляторов, что обуславливает актуальность данной работы.

<u>Целью</u> настоящей работы является создание новых катодных материалов на основе фторидофосфатов переходных и щелочных металлов.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1) Синтез новых катодных материалов на основе фторидофосфатов, относящихся к различным структурным типам:

a) Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F и NaLiCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F (структурный тип Li<sub>2</sub>NiPO<sub>4</sub>F)

б) КVPO<sub>4</sub>F (структурный тип КТіОРО<sub>4</sub>, КТФ);

 Определение кристаллической структуры фторидофосфатов с использованием комплекса дифракционных методов и изучение взаимосвязи химический состав – кристаллическая структура;

 Изучение диффузионной подсистемы и определение фундаментальных характеристик диффузии подвижного иона в исследуемых фторидофосфатах расчетными и экспериментальными методами;

4) Исследование электрохимических свойств полученных фторидофосфатов, установление взаимосвязи кристаллическая структура – электрохимические свойства.

<u>Научная новизна работы</u> формулируется в виде следующих положений, которые выносятся на защиту:

1) Впервые получены и охарактеризованы катодные материалы на основе фторидофосфатов щелочных и переходных металлов, относящихся к различным структурным типам:  $Li_2Co_{1-x}Fe_xPO_4F$  (x = 0.1 – 0.3) и LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F (структурный тип Li<sub>2</sub>NiPO<sub>4</sub>F); AVPO<sub>4</sub>F (A = K, Li; структурный тип KTiOPO<sub>4</sub>), выявлены закономерности процесса фазообразования, взаимосвязь химического состава, кристаллической структуры и электрохимических свойств.

2) Кристаллические структуры исследуемых фторидофосфатов и электрохимически модифицированных материалов определены впервые с использованием комплекса дифракционных методов: нейтронной дифракции (Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F и LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F), рентгеновской дифракции и электронной томографии (AVPO<sub>4</sub>F). Особенности и характер ионного транспорта, а также его взаимосвязь с кристаллической структурой в Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F впервые изучены методами теории функционала плотности. Методами электронной

микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа охарактеризованы химический состав и свойства продуктов электрохимической модификации AVPO<sub>4</sub>F.

3) Впервые показана возможность использования фторидофосфатов AVPO<sub>4</sub>F со структурным типом KTiOPO<sub>4</sub> в качестве катодных материалов для МИА, включая литий-, натрий- и калий-ионные аккумуляторы высокой мощности, что обусловлено сохранением более 75% от начальной удельной емкости при высокой скорости циклирования вплоть до 40С.

4) Определены диффузионные характеристики исследуемых материалов. Обнаружено уникальное свойство AVPO<sub>4</sub>F обеспечивать более быстрый транспорт ионов K<sup>+</sup>, по сравнению с меньшими по ионному радиусу Na<sup>+</sup> и Li<sup>+</sup>. При этом в ряду Li – Na – K коэффициенты диффузии увеличиваются на 2 порядка при переходе к K.

Результаты проделанной работы могут найти широкое применение в индустрии электрохимической энергетики, в частности при создании следующего поколения МИА. В рамках данной работы предложены новые катодные материалы на основе исследуемых фторидофосфатов для МИА. В результате анализа электрохимических характеристик выявлены наиболее перспективные кандидаты для практического использования. Кроме того, полученные в ходе работы закономерности фазообразования, особенности кристаллической структуры и взаимосвязи состав-структура-свойства фторидофосфатов открывают широкие возможности для поиска и кристаллохимического дизайна новых функциональных материалов.

Результаты определения и уточнения кристаллических структур и дифрактограммы поликристаллических образцов новых катодных материалов вошли в международные базы дифракционных (ICDD-PDF4) и структурных (COD, ICSD) данных для использования в качестве справочных материалов.

По результатам работы получен патент на изобретение РФ 2619600: «Электродный материал для металл-ионных аккумуляторов, способ его получения, электрод и аккумулятор на основе электродного материала».

*Работа выполнена при поддержке* Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 16-33-00-211, 13-03-00495) и Российского научного фонда (грант 16-19-00190).

Достоверность результатов работы обеспечивается использованием широкого спектра современного оборудования, включая рентгеновские и нейтронные дифрактометры, дифференциальный сканирующий калориметр, растровые и просвечивающие электронные микроскопы высокого разрешения, в т. ч. с коррекцией аберраций, высокоточные потенциостаты-гальваностаты с пикоамперным разрешением, надежных средств и методик проведения исследований, а также воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных в работе при изучении физико-химических свойств объектов исследования – фторидофосфатов переходных и щелочных металлов.

#### Публикации и апробация работы

По материалам диссертации опубликовано 25 работ, в том числе 6 статей в рецензируемых научных журналах, 1 патент РФ и 18 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Основные результаты работы представлены на следующих конференциях:

- 21<sup>st</sup> International Conference on Solid State Ionics (SSI-21), Padua, Italy, June, 18-23, 2017;
- XIV International Conference "Topical Problems of Energy Conversion in Lithium Electrochemical Systems", Suzdal, Russian Federation, September, 11-15, 2016;
- International meeting on lithium batteries 2016 (IMLB-2016), Chicago, USA, June, 19-24, 2016;
- International Battery Association meeting (IBA-2016), Nantes, France, March, 20-25, 2016;
- LiBD2015 "Lithium Battery Discussions" Electrode Materials. Arcachon, France, June, 21-26, 2015;
- XII International Conference on Nanostructured Materials, NANO-2014, Moscow, Russia, July, 13-18, 2014;
- International symposium on reactivity of solids 2014 (ISRS-2014), Saint-Petersburg, Russia, June, 9-15, 2014.

#### <u>Личный вклад автора</u>

В основу диссертации положены результаты научных исследований, полученные автором или при его непосредственном участии в период 2013-2017 гг. в лаборатории неорганической кристаллохимии кафедры неорганической химии и в лаборатории материалов для электрохимических процессов кафедры электрохимии химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач, планировании экспериментальной работы, выборе, систематизации и анализе литературных данных по теме работы. Им осуществлен синтез и проведена физико-химическая аттестация исследуемых материалов, свойств сборка электрохимических ячеек И проведение электрохимических измерений, обработка, обсуждение и интерпретация полученных научных результатов. Автор участвовал в подготовке и представлении устных и стендовых докладов на научных конференциях, написании публикаций для международных рецензируемых научных журналов.

Данные просвечивающей электронной микроскопии и электронной томографии получены на оборудовании лаборатории электронной микроскопии (EMAT) Университета г. Антверпен (Бельгия) при содействии О. М. Каракулиной, Д. Н. Батука, А. М. Абакумова. Эксперименты по нейтронной дифракции проведены в институте Поля-Шеррера (PSI) г Виллиген, Швейцария при содействии Д. В. Шептякова. Анализ и обсуждение полученных результатов выполнены при непосредственном участии автора диссертации.

Исследование материалов методами теории функционала плотности выполнены совместно с межуниверситетским научно-исследовательским центром по теоретическому материаловедению (МНИЦТМ, г. Самара) при участии А. А. Кабанова и В. А. Блатова, а также в сотрудничестве с А. Жугаевичем (Центр электрохимической энергетики Сколковского университета науки и технологий, г. Москва).

#### Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав (обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и обсуждение), заключения, выводов и списка цитируемой литературы, изложена на 133 страницах машинописного текста, содержит 63 рисунка и 25 таблиц. Список цитируемой литературы включает 209 наименований.

## 1. Обзор литературы

## 1.1. Типы аккумуляторов

Аккумулятор – устройство, в котором энергия химической реакции обратимо преобразуется в электрическую энергию [1] с возможностью многократного повторения данного процесса. Аккумулятор включает в себя одну или несколько последовательно или параллельно соединенных единичных электрохимических ячеек, состоящих из двух электродов (анод и катод) и электролита, обеспечивающего транспорт носителей заряда в межэлектродном пространстве [2, 3]. При заряде подвижные ионы перемещаются от катода к аноду, при разряде – в обратном направлении.

С технической точки зрения аккумуляторы оцениваются по следующим критериям [4, 5]:

• *рабочее напряжение единичной ячейки* (электродвижущая сила, ЭДС) – разница электродных потенциалов материалов катода и анода:  $V_{oc} = E_{\kappa} - E_a$ , измеряется в В.

• *емкость* – максимальное количество запасаемого электрического заряда, часто отнесенное к единице веса (удельная гравиметрическая емкость, Ач/кг) или объема (удельная волюметрическая емкость Ач/л) аккумулятора;

Максимальную теоретическую удельную емкость электродных материалов аккумулятора можно рассчитать по следующей формуле:

$$C = \frac{nF}{M} = \frac{26805n}{M} (MAu/z),$$

где *F* – постоянная Фарадея (96485 Кл/моль = 26805 мАч/моль), *n* – число электронов, участвующих в реакции, *M* – молярная масса, г/моль.

• энергоемкость – количество запасаемой энергии, рассчитываемое как произведение емкости на рабочее напряжение; также может быть отнесено к единице веса (Втч/кг) или объема (Втч/л) аккумулятора;

• *число рабочих циклов* – количество актов заряда-разряда при сохранении не менее 80% от начальной емкости;

• *максимальный ток разряда*, обозначается в единицах С, ток величиной 1С соответствует силе тока, при которой аккумулятор полностью разрядится (отдаст накопленный заряд) за 1 час;

• *величина саморазряда* – определяется наличием побочных электрохимических процессов, приводящих к расходованию активных масс и потере емкости аккумулятора; здесь же часто упоминают «эффект памяти» – необратимая потеря емкости, связанная с ненадлежащими условиями эксплуатации, а именно несоблюдением рекомендованной глубины разряда;

• *интервал рабочих температур* – диапазон температур, при которых аккумулятор сохраняет полноценную работоспособность (сохранение определенного количества емкости и числа рабочих циклов в сравнении с паспортными значениями);

Значимым экономическим критерием для аккумуляторов по-прежнему является цена, которая включает в себя как стоимость компонентов и расходных материалов аккумулятора, так и затраты на их производство и сборку коммерческого продукта. Также не менее важно, чтобы материалы, из которых изготавливается аккумулятор, были безопасными, доступными и нетоксичными.

Существует огромное множество типов аккумуляторов, большинство которых создавались для выполнения узко специфических задач, в связи с чем не нашли массового применения. В наши дни наиболее широко распространены и коммерчески доступны свинцовые (Pb-PbO<sub>2</sub>), никель-кадмиевые (Ni-Cd), никель-металлгидридные (Ni-MH) и металл-ионные (Me-ion, MUA). Среди последних основную роль играют литий-ионные аккумуляторы (Li-ion, ЛИА). Для сравнения основных характеристик данных типов аккумуляторов обратимся к таблице 1.

Тип аккумулятора	Удельная энергоемкость, Втч/кг	Напряжение единичной ячейки, В	Число рабочих циклов	Диапазон температур, °С	Эффект памяти	Саморазряд, % в месяц при 20°С	Стоимость, \$/кВтч
Pb-PbO <sub>2</sub>	25-40	2.1	500-800	-40 +50	—	4-50	50-150
Ni-Cd	30-45	1.2	500-1500	-10 +45	+	5-20	180-240
Ni-MH	50-95	1.2	300-1500	-15 +30	+/	5-30	300
Li-ion	80-200	3.7	500-3000	-20 +45	—	< 2	300-600

Таблица 1. Характеристики коммерческих аккумуляторов [5-10].

Таким образом, среди представленных типов аккумуляторов ЛИА имеют наилучшие удельные энергетические характеристики, наибольшее число циклов заряда-разряда и наименьший саморазряд, при этом уступая лишь свинцово-кислотным аккумуляторам в ширине диапазона рабочих температур, что вызвано особенностями электролитных систем ЛИА (о чем будет сказано в следующем подразделе).

Высокая энергоемкость ЛИА во многом обеспечена широким окном потенциалов неводных электролитных систем. В дополнении к этому литий имеет наибольший по модулю отрицательный стандартный электродный потенциал (E(Li<sup>+</sup>/Li) = -3.04 B отн. H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>) и наименьшую молярную массу (6.94 г/моль) среди всех однозарядных ионов металлов s, p, d элементов периодической системы и, следовательно, наивысшую плотность энергии (таблица 2). Наибольшее число рабочих циклов ЛИА среди представленных типов аккумуляторов можно объяснить малым радиусом иона Li<sup>+</sup>, не вызывающим значительных объемных изменений при обратимых процессах де/интеркаляции в структуру материалов электродов, что минимизирует механическую деградацию компонентов электродов и, как следствие, увеличивает срок функционирования устройства.

Тем не менее, одной из основных проблем современных ЛИА считается их высокая стоимость. Несмотря на это, ЛИА стремительно завоевывают новые технологические ниши, например, в области малого электротранспорта. При этом мировое производство литий-ионных аккумуляторов оценивается в десятки миллиардов долларов. Замена лития на натрий или калий без существенного изменения архитектуры и принципа работы аккумулятора должна в первую очередь сократить экономические издержки производства ввиду значительного удешевления натрий/калийсодержащих процесса изготовления соответствующих компонентов, следовательно, стимулируя развитие, выпуск и распространение источников питания для крупногабаритных устройств [11], таких как электромобили, а также стационарных систем хранения энергии. Более того, как натрий, так и калий распространены в земной коре в значительно больших количествах и географически рассредоточены в отличие от лития, более 70% мировых запасов которого сконцентрированы в Южной Америке [12].

	Li	Na	K
Ионный радиус, Å	0.76 (КЧ 6)	1.02 (КЧ 6)	1.34 (КЧ 8)
Атомный вес, г/моль	6.9	23	39
Е <sup>0</sup> отн. Н <sup>+</sup> /Н <sub>2</sub> (вода), В	-3.04	-2.71	-2.94
Е <sup>0</sup> отн. Н <sup>+</sup> /Н <sub>2</sub> (пропиленкарбонат), В	-2.79	-2.56	-2.88
Температура плавления, °С	180	98	64
Распространенность в земной коре, г/кг	0.02	23.6	23.2
Рыночная цена А <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , €/кг	4.11-4.49	0.07-0.37	0.10-0.50

Таблица 2. Физико-химические и экономические характеристики Li, Na и K. [13, 14].

В настоящее время натрий-ионные аккумуляторы (НИА) уже выходят из стадии прототипирования и уверенно встают на коммерческие рельсы, однако работа в области калийионных аккумуляторов (КИА) только набирает обороты, и многие проблемы еще предстоит решить. Данная диссертация посвящена главным образом новым материалам для ЛИА, однако в процессе изложения и обсуждения результатов, будут проводиться сравнения с материалами для МИА (в частности НИА и КИА) и, в отдельных случаях, будут рассмотрены возможности и перспективы применения исследуемых материалов в НИА и КИА.

## 1.2. Устройство металл-ионного аккумулятора

#### 1.2.1. Архитектура и принцип действия

Строение и принцип действия металл-ионного аккумулятора можно проиллюстрировать на примере системы LiCoO<sub>2</sub>/C (рисунок 1). Носителями заряда в МИА являются ионы щелочного металла (в данном примере Li<sup>+</sup>), которые изначально (в разряженном состоянии аккумулятора) находятся в катодном материале (LiCoO<sub>2</sub>). При заряде приложенная извне разность потенциалов вызывает движение электронов по внешней цепи, в то же время ионы Li<sup>+</sup> переходят из материала катода в электролит, который обеспечивает диффузию ионов, и мигрируют к аноду с последующей интеркаляцией в материал анода и его восстановлением. Компенсация заряда на положительном электроде производится за счет окисления присутствующего в его составе переходного металла [15].



Рисунок 1. Схематическое представление устройства классического ЛИА [16, 17].

Описанные процессы можно представить с помощью следующих химических превращений:

 $LiCo^{3+}O_2 - \underline{x}Li^+ - x\bar{e} \rightarrow Li_{1-x}Co^{(3+x)+}O_2$  (на катоде)

 $6C + xLi^+ + x\bar{e} \rightarrow Li_xC_6$  (на аноде).

При разряде происходят обратные процессы [16].

#### 1.2.2. Механизмы де/интеркаляции

Как следует из описания процесса работы металл-ионного аккумулятора, электродные материалы должны обладать способностью к обратимой де/интеркаляции ионов-носителей заряда. Согласно принятой классификации, существуют два механизма де/интеркаляции ионов: однофазный (твердорастворный) и двухфазный (конверсионный). Де/интеркаляция по однофазному механизму сопровождается образованием ряда твердых растворов с постепенным изменением содержания подвижного иона. При де/интеркаляции по двухфазному механизму происходит формирование и движение межфазной границы с ростом и сегрегацией новой фазы. Для электродных материалов может быть характерен и смешанный механизм в случае, если при изменении содержания подвижного иона возникает несколько областей твердых растворов или фаз со строго определенным химическим составом.

Для пояснения сути механизмов на примере материала для ЛИА обратимся к фазовой диаграмме гипотетической бинарной системы LiA–A (рисунок 2, верх) [18].



Рисунок 2. Гипотетическая бинарная фазовая диаграмма AB при фиксированном внешнем давлении и зависимость электрохимического потенциала от состава. А – делитированное, LiA – литийсодержащее соединения, образующие области гомогенности (твердого раствора) α и β соответственно, Li<sub>γ</sub>A – литийсодержащее соединение с областью гомогенности, γ.

Согласно правилу фаз Гиббса для описанной системы, выполняется равенство:

$$C = K - \Phi + 2.$$

где *К* – число компонентов, *Ф* – число фаз, *С* – число степеней свободы (число интенсивных параметров, которые однозначно определяют систему: давление, температура, химический потенциал). В области твердого раствора ( $\Phi = 1, K = 2$ ) число степеней свободы равно трём. При фиксированных температуре и давлении, третья степень свободы отвечает химическому потенциалу,  $\mu$ , который напрямую связан с энергией Гиббса,  $\Delta G$ , и редокс-потенциалом, *E*. Таким образом, в зависимости от изменения химического состава, т.е. содержания Li в твердом растворе, должен изменяться редокс-потенциал реакции (рисунок 2, участки 1-2, 3-4, 5-6). В двухфазной области ( $\Phi = 2, K = 2$ ) число степеней свободы равно двум (температура и давление фиксированы). Редокс-потенциал в данной области имеет постоянное значение (рисунок 2, участки 2-3, 4-5). С точки зрения кинетики процесса переноса заряда, что определяет твердофазный мощностные свойства аккумулятора, механизм является более предпочтительным, поскольку в случае двухфазного механизма происходит образование

межфазного интерфейса, влекущее за собой дополнительные энергетические затраты на его движение.

#### 1.2.3. Компоненты аккумулятора

#### Электролит

Электролит является основой любого аккумулятора. В МИА электролит состоит из литийсодержащей соли и неводного растворителя [4, 15].

Идеальный электролит должен удовлетворять следующим критериям:

• *широкое «окно» устойчивости* – диапазон потенциалов, при которых не происходит побочных реакций с участием компонентов электролита: для термодинамической стабильности ЭДС аккумуляторной ячейки должен «попадать» в окно устойчивости электролита;

• высокая проводимость по ионам Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, (не менее 10<sup>-4</sup> См/см) и низкая электронная проводимость (менее 10<sup>-10</sup> См/см);

• *химическая стабильность* в интервале рабочих температур, в т. ч. по отношению к электродным материалам, включая возможность быстрого формирования пассивирующего слоя (SEI), обеспечивающего кинетическую стабильность процесса переноса заряда;

• безопасность, негорючесть и невоспламеняемость;

• малая токсичность и низкая стоимость.

В качестве источников ионов чаще всего используются соли сильных и сверхсильных кислот, (например, в ЛИА, таблица: LiClO<sub>4</sub>, различные соли с общей формулой LiMF<sub>n</sub> (M = B или P, As, n = 4 или 6 соответственно, сульфонаты (RSO<sub>3</sub>Li, где R = CF<sub>3</sub>-, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>- и др.), имиды (Li[N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] и др.), а также новые соли, с более сложным химическим составом анионной части) [19, 20]. В любом случае, выбор соли для электролита обусловлен высокой растворимостью в средах с относительно низкой диэлектрической проницаемостью, характерной для большинства неводных растворителей, а также отсутствием взаимодействия с составляющими частями аккумуляторной ячейки, главным образом, неводным растворителем, материалами токосъемников, корпуса.

Corr	T °C	T <sub>разл</sub> , °C	Коррозия	Проводимость 1М раствора	
Соль	Гпл, °С	в растворе	Al-токосъемника	в EC/DMC, мСм/см	
LiBF <sub>4</sub>	293	>100	нет	4.9	
LiPF <sub>6</sub>	200	~80 (EC/DMC)	нет	10.7	
LiAsF <sub>6</sub>	340	>100	нет	11.1	
LiClO <sub>4</sub>	236	>100	нет	8.4	
LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	>300	>100	да	1.7 (в РС)	

Таблица 3. Соли лития, используемые для приготовления электролитов в ЛИА [19].

Стоит упомянуть, что именно использование неводных растворителей с характерным для них широким окном стабильности (до 4 В) привело к существенному увеличению удельной энергоемкости ЛИА. Для сравнения, диапазон потенциалов стабильности воды более чем в 3 раза меньше, составляет всего 1.23 В. Наиболее распространенными и коммерчески доступными растворителями для ЛИА являются алкилкарбонаты, чаще всего в виде смеси. Этиленкарбонат (ЕС) присутствует практически в любом коммерческом электролите, так как он обладает высокой диэлектрической проницаемостью (таблица 4), повышающей растворимость литийсодержащих солей, и способствует образованию эффективного пассивирующего слоя (SEI) на поверхности анода, предотвращающего разложение электролита при низких потенциалах, а также исключающего возможность совместной интеркаляции молекул растворителя в межслоевое пространство распространенного анодного материала – графита [21]. При рабочих температурах аккумулятора ЕС находится в твердом агрегатном состоянии (таблица 3), поэтому на практике обычно используют различные комбинации алкилкарбонатов (в т. ч. содержащие пропиленкарбонат (PC), диэтилкарбонат (DEC), диметилкарбонат (DMC) и пр.), образующие гомогенную жидкость. Более того, смеси ЕС с линейными представителями демонстрируют более широкое окно устойчивости по потенциалам (вплоть до 4.6-5.0 В отн. Li<sup>+</sup>/Li), в то время как отдельные представители начинают претерпевать окисление при потенциалах выше 4.0-4.2 В [19].

Обозначение	EC	PC	DMC	DEC	TMS
Структурная формула					
Т <sub>плав.</sub> , °С	36.4	-48.8	4.6	-74.3	27.5
Т <sub>кип.</sub> , °С	248	242	91	126	285
Т <sub>возг.</sub> , °С	160	132	18	31	166
Диэлектрическая проницаемость	89.8	64.9	3.11	2.81	46.4
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1.321	1.190	1.071	0.975	1.261
Вязкость, сПз (25°С)	1.90 (40°C)	2.53	0.59	0.75	10.07 (30°C)

Таблица 3. Свойства типичных органических растворителей [19, 22].

К другому классу растворителей относятся сульфоны, большинство представителей которого имеют высокую температуру плавления за исключением циклического представителя – тетраметиленсульфона (TMS, также известного как сульфолан) [22], чья температура плавления составляет 27°С, а диэлектрическая проницаемость близка к таковой для PC. Из-за криоскопического эффекта электролит, полученный растворением соли в TMS, остается жидким при температурах около 0°С. Существенным преимуществом электролитов на основе сульфонов является высокая стабильность при потенциалах вплоть до 5.5 В отн. Li<sup>+</sup>/Li, в связи с чем они позиционируются как одни из основных кандидатов для использования в высоковольтных МИА [20], а также высокая температура кипения и возгорания. Однако, электролиты на основе сульфона испытывают значимую деградацию при средних (ниже 2.5 В) и, особенно, низких потенцилах (~1 В отн. Li<sup>+</sup>/Li). Помимо алкилкарбонатов и сульфонов в качестве растворителей для электролитов МИА достаточно долго и подробно изучаются ионные жидкости, для которых также характерны высокие значения потенциалов верхней границы окна устойчивости (до 5.5 В отн. Li<sup>+</sup>/Li), однако на практике применение ионных жидкостей ограничено лабораторными испытаниями ввиду их крайне высокой стоимости [20].

#### Анодные материалы

Несмотря на то, что металлический литий обладает крайне высокой удельной емкостью (3860 мАч/г), его использование в качестве анода нецелесообразно ввиду серьезных проблем с безопасностью, вызванных образованием высокореакционных литиевых дендритов, способных при определенных условиях вызвать короткое замыкание [2]. Наиболее распространенным анодным материалом в коммерческих ЛИА в настоящий момент является графит [23]. Графит обладает слоистой структурой и может принимать 1 ион Li<sup>+</sup> на 6 атомов углерода, образуя интеркаляционное соединение состава LiC<sub>6</sub>, что эквивалентно максимальной удельной емкости 372 мАч/г. К основным преимуществам материалов на основе графита относят низкий потенциал, привлекательную стоимость, доступность, относительную легкость получения. Однако, диффузия ионов Li<sup>+</sup> в межслоевом пространстве графита достаточно медленная, что существенно ограничивает мощностные характеристики аккумуляторов [24], более того, из-за значительной разницы в объемах элементарных ячеек графита и его литированного аналога в процессе длительного циклирования происходит накопление механических напряжений, приводящих в результате к деградации электрода и самого аккумулятора. В связи с этим, исследован широкий спектр альтернативных анодных материалов, демонстрирующих более высокие значения удельной емкости и мощности.

Ввиду незначительной интеркаляции ионов Na<sup>+</sup> в графитовую матрицу с образованием соединения состава NaC<sub>64</sub>, соответствующей крайне низкой удельной емкости ~35 мAч/г, одним из основных анодных материалов для НИА стал так называемый «жесткий» неграфитизируемый углерод (hard carbon), обеспечивающий удельную емкость свыше 200 мAч/г [25, 26]. Строение графита и жесткого углерода представлено на рисунке 3.



Рисунок 3. Строение углеродных анодных материалов: а) графит, б) «жесткий» углерод.

В качестве оксидных анодных материалов широко рассматриваются Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [27] со структурой, построенной по типу шпинели, способной дополнительно интеркалировать до 3-х ионов лития на формульную единицу (теоретическая удельная емкость 175 мAч/г): Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> + 3Li<sup>+</sup> = Li<sub>7</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, а также различные формы TiO<sub>2</sub>, демонстрирующие удельную емкость до 330 мAч/г. Стоит отметить, что оксидные материалы образуют SEI крайне малого сопротивления и исключают восстановление электролита за счет относительно высокого потенциала (~1.5-2.0 В отн. Li<sup>+</sup>/Li), который, в свою очередь, значительно занижает общую энергоемкость аккумуляторной ячейки.

Типичные кривые заряда-разряда для графита [28], жесткого углерода [29] и шпинели Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [27] представлены на рисунке 4.



Рисунок 4. Кривые гальваностатического циклирования графита, «жёсткого» углерода и Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> отн. Li<sup>+</sup>/Li.

Отдельно стоит отметить большую группу неинтеркаляционных или так называемых конверсионных анодных материалов (таблица 5), например, кремний, алюминий, олово и др. При взаимодействии ионов Li<sup>+</sup> с данными материалами в процессе электрохимической реакции происходит обратимое образование нового соединения (сплава) с отличной от исходной кристаллической структурой. Главным недостатком таких превращений является гигантская разница в объемах элементарной ячейки исходной и конечной фаз, составляющая в случае Si более 300%.

Упомянутые выше и другие преимущества/недостатки, а также удельная емкость представителей основных классов материалов приведены в таблице 5 [23, 30].

Материал	Удельная емкость, мАч/г	Потенциал отн. Li <sup>+</sup> /Li, B	Преимущества	Недостатки			
			Углеродные материалы:				
«жесткий» углерод углеродные нанотрубки графит	200–400 200–500 340	0.3–0.5 0.1–0.5 0.1–0.3	Низкий электродный потенциал, относительно низкая стоимость, простота получения, безопасность, нетоксичность	Низкая кулоновская эффективность, высокая поляризация, высокая необратимая емкость на первых циклах			
	I		Оксидные материалы:				
Li4Ti5O12	175	1.55	Безопасность, малое изменение объема элементарной ячейки, ультрастабильное циклирование (до	Высокий потенциал и низкая			
TiO <sub>2</sub>	330	1.8–1.9	20000 циклов при 10С с сохранением 95% емкости), высокие токи заряда/разряда, отсутствие побочных реакций с электролитом	следствие невысокая энергоемкость аккумуляторов на их основе			
Сплавы:							
Si	4212 (Li <sub>4.4</sub> Si)	0.4		Крайне высокая необратимая			
Ge	1624 (Li <sub>4.4</sub> Ge)	0.6	Высокая теоретическая улельная	емкость, гигантское изменение			
Sn	993 (Li <sub>4.4</sub> Sn)	0.6	емкость, безопасность	объема (320% для Si, 96% для Al),			
Sb	660 (Li <sub>3</sub> Sb)	0.9		быстрое падение емкости при			
Al	993 (LiAl)	0.3		длительном циклировании			

Таблица 4. Классификация и представители различных типов анодных материалы для ЛИА [30-34].

#### Катодные материалы

Катодный материал определяет основные энергетические характеристики МИА, а именно, рабочее напряжение и электрохимическую емкость. К материалам, выполняющим функции катода в МИА, предъявляются следующие ключевые физико-химические требования [1, 4]:

- наличие в составе электрохимически активного иона, например, d-металла, проявляющего разные степени окисления (Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>, V<sup>4+</sup>/V<sup>3+</sup> и др.);
- *способность к де/интеркаляции* ионов-носителей заряда по однофазному или двухфазному механизму;
- высокая емкость (малая молярная масса);
- *высокий рабочий потенциал* (с учетом ограничений, вводимых существующими электролитами);
- высокая скорость диффузии подвижных ионов в объеме материала;
- высокая электропроводность (как в объеме, так и по межзерным границам);
- малые объемные изменения в процессе заряда-разряда.

## 1.3. Оксидные катодные материалы

Первым катодным материалом, ознаменовавшим, по сути, рождение литий-ионной индустрии, стал предложенный в 1980 году слоистый оксид лития кобальта, LiCoO<sub>2</sub> [35]. В настоящее время он является наиболее часто встречающимся катодным материалом в аккумуляторах, используемых, главным образом, в мобильных устройствах. LiCoO<sub>2</sub> кристаллизуется в структурном типе  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>, который является производным от структуры каменной соли, NaCl, в структуре которого катионы упорядочены в слоях, расположенных перпендикулярно направлению [111]. Данный тип упорядочения приводит к тригональной сингонии (пр. группа  $R \ \bar{3} m$ ). Литий занимает октаэдрические позиции между слоями соединенных по ребрам октаэдров CoO<sub>6</sub> (рисунок 5).



Рисунок 5. Кристаллическая структура LiMO<sub>2</sub> ( $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>) и кривые гальваностатического циклирования LiMn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> и Li<sub>1.20</sub>Mn<sub>0.54</sub>Co<sub>0.13</sub>Ni<sub>0.13</sub>O<sub>2</sub>.

Де/интеркаляция ионов лития в Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> происходит по механизму твердого раствора в интервале 1 < *x* < 0.5 (рисунок 5). При извлечении свыше половины ионов лития происходят трансформации сопровождающиеся необратимые структуры, резким изменением параметров элементарной ячейки, что может приводить к напряжениям и образованию микротрещин в частицах материала с последующей потерей емкости [36]. Более глубокий заряд может увеличить емкость, но и одновременно привести к разрушению материала ввиду  $Co^{4+}$ . восстановления неустойчивого Поэтому максимальное напряжение заряда немодифицированного LiCoO<sub>2</sub> ограничено значениями 4.2-4.3 В отн. Li<sup>+</sup>/Li, удельная емкость – 140-150 мАч/г (при теоретической емкости 274 мАч/г) [37, 38]. Другим минусом данного материала является растворение Co<sup>3+</sup> в классических электролитных системах, что обуславливает необратимую потерю емкости при многократном циклировании [39].

Использование замещений в катионной подрешетке с переходом на изоструктурные смешанные оксиды состава LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub> (x + y + z = 1, таблица 6) помогает не только нивелировать недостатки чистого LiCoO<sub>2</sub>, повышая удельную емкость вплоть до 180–200 мАч/г [40, 41] и стабильность, но и существенно снизить стоимость за счет менее дорогостоящих никеля и марганца. Была отмечена возможность создания литий-обогащенных слоистых оксидов, Li<sub>1+x</sub>M<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> [42] (таблица 6), в которых литий упорядоченно замещает переходные металлы в октаэдрических позициях. Удельная емкость Li<sub>1+x</sub>M<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> составляет 250-270 мАч/г при максимальной величине потенциала заряда 4.7-4.8 В отн. Li<sup>+</sup>/Li [43, 44], что достигается за счет участия анионной подрешетки в редокспроцессах, а именно частичного обратимого окисления ионов кислорода.

	LiCoO <sub>2</sub> [35]	LiMn <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Ni <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub> [41]	$Li_{1.20}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_2$ [43]
Потенциал заряда	4.2–4.3	4.8	4.8
Средний потенциал	3.9	4.0	3.7
Уд. емкость, мАч/г,	140 (C/10)	200 (C/10)	270 (C/20)
Заряд металлов	+3	+4, +3, +2	+4, +3, +2
Разупорядочение	_	1-6%	<1%
катионов, %		2 570	

Таблица 5. Свойства катодных материалов на основе слоистых оксидов.

Несмотря на довольно высокую удельную энергоемкость, катодные материалы на основе слоистых оксидов LiMO<sub>2</sub> находят применение в основном в сфере портативной электроники из-за проблем безопасности, усиливающихся при масштабировании. К минусам катодных материалов на основе слоистых оксидов также относят невысокие токонесущие характеристики.

Альтернативным оксидным катодным материалом, обладающим структурой нормальной шпинели, является LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ионы марганца занимают октаэдрические позиции, образуя прочный полиэдрический каркас, где литий занимает тетраэдрические пустоты [45] (рисунок 6). В этом случае диффузия лития протекает по трехмерной сети каналов, а не в плоскости, как в структуре α-NaFeO<sub>2</sub>.



Рисунок 6. Кристаллическая структура (слева) и гальваностатические кривые зарядаразряда (справа) для LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [46] и LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> [47].

Более того, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> считается более дешевым и безопасным материалом по сравнению со слоистыми оксидами [1], но демонстрирует меньшие емкости (теор. удельная емкость 152 мАч/г). LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> может проявлять электрохимические свойства как при извлечении лития, так и при его внедрении, однако обратимое циклирование возможно лишь при

деинтеркаляции одного моля лития в узком диапазоне потенциалов (3.2-4.3 В отн. Li<sup>+</sup>/Li), поскольку введение второго моля при потенциалах ~3 В и ниже влечет за собой полную необратимую структурную трансформацию с образованием электрохимически неактивной фазы Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с разупорядоченной структурой близкой к NaCl [48].

Изначально катодные материалы на основе LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> характеризовались значительной потерей емкости при циклировании, особенно при повышенных температурах, что связывали с эффектом Яна-Теллера (Mn<sup>3+</sup>), влекущим за собой возникновение механического стресса и напряжений в процессе циклирования, а также растворением Mn<sup>2+</sup> в электролите и пр. [48]. Многие проблемы удалось решить путем замещения Mn на другие d металлы. В частности, введение никеля с образованием соединения состава LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>, позволило создать привлекательный высоковольтный катодный материал [49, 50]. В настоящее время LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и его производные являются коммерциализированными катодными материалами для ЛИА, позиционирующимися для применения в гибридных автомобилях и электромобилях.

### 1.4. Оксоанионные материалы

Следующим шагом в развитии катодных материалов для МИА стали оксоанионные соединения – класс материалов, имеющих в своем составе полиэдрические анионные группировки  $XO_n^{m-}$  с сильным ковалентным связыванием атомов кислорода, например,  $BO_3^{3-}$ ,  $SiO_4^{4-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  и другие [51, 52].

Несмотря на больший вес, связанный с наличием в составе тяжелой оксоанионной группы, такие материалы обладают рядом полезных свойств:

- в отличие от оксидных, оксоанионные материалы обладают большей химической и термической устойчивостью, что обеспечивает надежное длительное электрохимическое циклирование и позволяет использовать их в аккумуляторах крупногабаритных устройств;
- богатое разнообразие кристаллических структур, позволяющих проводить замещения как в катионной, так и в анионной подрешетке;
- индуктивный эффект оксоанионной группы [4, 53], приводящий к значительному по сравнению с оксидными материалами увеличению окислительновосстановительного потенциала M<sup>n+</sup>/M<sup>(n-1)+</sup> отн. А<sup>+</sup>/А (А – щелочной металл).

#### 1.4.1. Индуктивный эффект

На примере фосфатов с общей формулой A<sub>x</sub>MM'(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, относящихся к структурному типу NASICON (Na-super-ionic-conductors), [54] была впервые продемонстрирована идея увеличения электродного потенциала материала за счет индуктивного эффекта оксоанионной группы.



Рисунок 7. Кристаллическая структура NaSICON и иллюстрация влияния индуктивного эффекта анионной группы на редокс-потенциал железосодержащих катодных материалов ЛИА.

Кристаллическая структура A<sub>x</sub>MM'(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> представляет собой весьма гибкий трехмерный полиэдрический каркас, состоящий из октаэдров МО<sub>6</sub> и М'О<sub>6</sub>, связанных между собой тетраэдрами РО<sub>4</sub> по вершинам (рисунок 7). Два октаэдра, соединенных по вершинам тремя тетраэдрами, образуют основную структурную единицу, так называемый «японский фонарь». Сочетание таких структурных единиц приводит к формированию значительных по размеру протяженных полостей, которые заняты ионами щелочного металла, причем, в случае лития возможно вплоть до 5 эквивалентов на формульную единицу. Данный класс фосфатов ввиду структурной «гибкости» полиэдрического каркаса охватывает большое число соединений с широким спектром химических составов [55, 56]. Важно отметить, что число ионов щелочного металла может варьироваться в интервале от 0 до 5 (в случае NbTi(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [57] и Li<sub>5</sub>M<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (M = Fe, V) [58] соответственно), что позволяет сочетать разнообразных переходные металлы В самых степенях окисления. Обратимая электрохимическая де/интеркаляция ионов щелочных металлов в соединениях со структурой Nasicon была впервые продемонстрирована на примере (Li,Na)Ti<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> [59, 60].

Для железосодержащих соединений с общей формулой  $A_nFe_2(XO_4)_3$  величина потенциала редокс пары  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  варьируется в зависимости от X: P (2.8 B отн. Li<sup>+</sup>/Li), Mo (3.0 B отн. Li<sup>+</sup>/Li), W (3.0 B отн. Li<sup>+</sup>/Li) и S (3.6 B отн Li<sup>+</sup>/Li) (рисунок 7). Таким образом, разница потенциалов де/интеркаляции Li для изоструктурных Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> составляет 0.8 B и связана с бо́льшим индуктивным эффектом SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> группы по сравнению с PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, в то время как для смешанного сульфата-фосфата LiFe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>), редокс-потенциал Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> находится на уровне ~3.3 B [61], что является промежуточным значением и свидетельствует об аддитивности индуктивного эффекта. В результате проявления индуктивного эффекта XO<sub>4</sub> группы, тесно связанного с величиной электроотрицательности X, происходит изменение ионности/ковалентности связи Fe–O, что в свою очередь является причиной изменения потенциала. Чем более ионная связь, тем выше потенциал, и наоборот. Для вышеописанной системы замещение S в XO<sub>4</sub> на менее электроотрицательный P повышает ковалентность связей Fe–O, следствием чего становится снижение редокспотенциала Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>.

Таким образом, благодаря индуктивному эффекту, присущему всем полианионным соединениям, удается не только значительно повысить рабочий потенциал по сравнению с оксидными материалами, но и проводить «тонкую настройку» его величины без замены электрохимически активного металла.

#### 1.4.2. Фосфаты со структурой оливина

Интерес к оксоанионным соединениям как электродным материалам резко возрос на фоне сообщения о возможности электрохимической де/интеркаляции в фосфате железалития, LiFePO<sub>4</sub> [62]. LiFePO<sub>4</sub> относится к семейству оливина (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, кристаллизуется в орторомбической сингонии (пр. группа *Pnma*). Кристаллическая структура представляет собой искаженную гексагональную плотнейшую упаковку атомов кислорода, 1/8тетраэдрических пустот которой занята атомами P, 1/2 октаэдрических пустот – атомами металла. Li и Fe упорядоченно занимают две кристаллографически независимые позиции M1 и M2 соответственно, хотя среди природных оливинов нередко встречается небольшое разупорядочение атомов металла между данными позициями. Слои сочлененных по вершинам октаэдров FeO<sub>6</sub> в плоскости *bc* связаны тетраэдрами PO<sub>4</sub> по ребрам и вершинам в устойчивый трехмерный каркас, в котором визуализируются два типа протяженных каналов: вдоль направлений [010] и [001] (рисунок 8, А, Б соответственно). Методами молекулярной динамики было показано, что барьер диффузии ионов Li<sup>+</sup> вдоль направления [010] в несколько раз меньше, чем вдоль [001] [63, 64]. Позже с помощью метода максимальной энтропии по данным нейтронной дифракции было подтверждено, что диффузия ионов Li<sup>+</sup> происходит по искривленному пути вдоль направления *b* элементарной ячейки [65].

Стоит отметить, что сочленение тетраэдра  $PO_4$  с октаэдром  $FeO_6$  по ребру провоцирует значительное удлинение соответствующих связей Fe–O, приводя к увеличению среднего значения длины связи, что является причиной столь нетипично высокого редокс-потенциала  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  в LiFePO<sub>4</sub> по сравнению с другими ортофосфатами железа [66].



Рисунок 8. Кристаллическая структура фосфатов LiMPO<sub>4</sub> вдоль осей *b* (А) и *c* (Б). Механизм интеркаляции ионов Li<sup>+</sup> в ходе электрохимической реакции (В).

В начале разряда (рисунок 8, В) ионы Li<sup>+</sup> попадают на поверхность FePO<sub>4</sub> и диффундируют внутрь частицы, что приводит к образованию твердого раствора Li<sub>y</sub>FePO<sub>4</sub> ( $\alpha$ фаза) и далее процесс продолжается до тех пор, пока не достигнет предела растворимости C<sub> $\alpha\beta$ </sub> (Li<sub> $\alpha\beta$ </sub>FePO<sub>4</sub>). Этот процесс сопровождается падением первоначального потенциала на кривой разряда (участок a-б). Дальнейшая интеркаляция Li<sup>+</sup> в решетку ведет к зарождению фазы Li<sub> $\beta\alpha$ </sub>FePO<sub>4</sub>

(β-фаза). Таким образом, мы имеем межфазовую границу между α и β фазами, движущуюся по направлению к центру частицы при последующем введении Li<sup>+</sup> (участок б-в), до полного образования Li<sub>βα</sub>FePO<sub>4</sub> (β-фаза). При финальном разряде Li<sup>+</sup> будет продолжать диффундировать и в конечном счете β-фаза перейдет в LiFePO<sub>4</sub> (участок в-г) [67, 68].

К основным минусам данного материала причисляют относительно невысокую энергоемкость с довольно большим изменением объема в процессе циклирования (~7%) [69], низкие мощностные показателями, обусловленные низкой электропроводностью ~10<sup>-9</sup> См/см [70], низкими коэффициентами диффузии ~10<sup>-15</sup> см<sup>2</sup>/с [71] и двухфазным механизмом де/интеркаляции ионов Li<sup>+</sup>.

Существуют несколько способов улучшения электрохимических характеристик катодного материала на основе LiFePO<sub>4</sub>. Во-первых, проводить направленный синтез

наноструктурированного LiFePO<sub>4</sub> с уменьшенным размером частиц, главным образом вдоль направления b, что позволяет уменьшить диффузионные пути, тем самым, улучшая транспортные характеристики материала, а также избежать консервации полезного объема циклирования, активного материала в процессе так называемого эффекта «инкапсулирования» [72, 73]. Кроме того, было показано, что при уменьшении линейных размеров частиц LiFePO<sub>4</sub> резко возрастает доля однофазного механизма ввиду уширения областей граничных твердых растворов: для материала, размер частиц которого не превышает 40 нм, де/интеркаляция может полностью протекать по механизму твердого раствора [74]. Во-вторых, создавать покрытия на поверхности частиц материала, например, на основе углерода или проводящих полимеров [75], которые значительно повышают проводимость материала. В то же время, введение углеродсодержащих добавок непосредственно в процессе синтеза влияет на размер частиц активного вещества, препятствуя кристаллитов предотвращая агломерацию [76]. росту И их В-третьих, проводить изовалентное или гетеровалентное допирование как в объеме, так и на поверхности с целью увеличения электропроводности LiFePO<sub>4</sub> [70]. Согласно литературным данным, кристаллическая структура LiFePO4 позволяет реализовать твердые растворы с большинством двухзарядных катионов металлов 3d ряда, а также Mg<sup>2+</sup> с замещением в позиции М2. Однако, легирование в позицию М1 осуществимо не более, чем на 3% до состава  $Li_{1-zx}M^{z+}$  FePO<sub>4</sub>, x < 0.03. При большей концентрации  $M^{z+}$  наблюдается появление детектируемых с помощью РФА примесей. Увеличение проводимости объясняется модификацией поверхности за счет образования проводящих примесей (преимущественно фосфидов, Fe<sub>2</sub>P, Fe<sub>75</sub>P<sub>15</sub>C<sub>10</sub>, с электропроводностью до  $10^{-2}$  См/см [77]). Однако большие количества таких примесей могут препятствовать проникновению ионов Li<sup>+</sup> через межфазную границу.

Применение обозначенных выше подходов способствовало значительному улучшению электрохимических показателей LiFePO<sub>4</sub>, в частности, удельной емкости, достигающей теоретических значений, без значительных потерь в процессе длительного циклирования [76]. В настоящее время, данные подходы успешно распространяются на большинство оксоанионных катодных материалов. Перспектива использования LiFePO<sub>4</sub> в качестве безопасного материала для крупногабаритных устройств подтолкнула к бурным дискуссиям по поводу природы ионной и электронной проводимостей в оксоанионных материалах, влияния механизма де/интеркаляции, размерного эффекта, покрытий и пр.

Среди изоструктурных литийсодержащих фосфатов переходных металлов, LiMPO<sub>4</sub> (M = Mn, Fe, Co, Ni), фосфат железа лития, LiFePO<sub>4</sub>, обладает наименьшим рабочим потенциалом (3.43 В отн. Li<sup>+</sup>/Li, рисунок 9), что определяет его относительно невысокую теоретическую энергоемкость (585 Вт·ч/кг). Другие соединения ряда LiMPO<sub>4</sub> имеют примерно такую же теоретическую удельную емкость, как у LiFePO<sub>4</sub>, но более высокий потенциал, что существенно повышает их энергетические возможности [78]. Например, де/интеркаляция Li<sup>+</sup> в LiMnPO<sub>4</sub> происходит при 4.1 В отн. Li<sup>+</sup>/Li по двухфазному механизму (рисунок 9) [62, 79, 80]. Проблемы, препятствующие использованию немодифицированного LiMnPO<sub>4</sub> в качестве катодного материала, заключаются в крайне низкой электронной проводимости [81], диспропорционировании заряженной фазы MnPO<sub>4</sub> с образованием Mn<sup>2+</sup> и их последующим растворением в электролите, а также структурных искажениях при извлечении ионов Li<sup>+</sup>, связанных с эффектом Яна-Теллера для Mn<sup>3+</sup> [82, 83]. Изменение объема элементарных ячеек при переходе от LiMnPO<sub>4</sub> к MnPO<sub>4</sub> составляет 9.5% [81], что является наибольшим среди изоструктурных LiMPO<sub>4</sub> и вызывает существенную механическую деградацию материала в процессе продолжительного циклирования. Изовалентное замещение Mn на (Ni<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> и др), как было показано, позволяет уменьшить  $\Delta V/V$  (например, до 7.8% в случае LiMn<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>PO<sub>4</sub>), при одновременном снижении величины удельной емкости. Более того, превращение MnPO<sub>4</sub> в Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> при весьма низких температурах поднимает проблему безопасного использования данного материала.

Фосфат лития кобальта, относящийся к классу высоковольтных материалов (потенциал Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup> составляет 4.8 В отн. Li<sup>+</sup>/Li), привлекал внимание многих научных групп ввиду крайне привлекательной теоретической энергоемкости свыше 800 Вт·ч/кг [84-86]. Де/интеркаляция ионов Li<sup>+</sup> в LiCoPO<sub>4</sub> также протекает по двухфазному механизму, однако экспериментально обнаружено образование промежуточной фазы Li<sub>0.7</sub>CoPO<sub>4</sub>, ввиду чего на гальваностатических кривых наблюдаются два последовательных плато (рисунок 9) [87]. Полностью делитированная (заряженная) фаза CoPO<sub>4</sub>, как было выяснено, является малоустойчивой и в значительной степени аморфизуется, и кроме того, катализирует окисление электролита на высоких потенциалах.



Рисунок 9. Вид кривых гальваностатического циклирования для LiMPO<sub>4</sub> (M = Mn, Fe, Co) [80, 88, 89].

О крайнем представителе ряда, LiNiPO<sub>4</sub>, как катодном материале известно чрезвычайно мало, что обусловлено трудностями детального изучения его электрохимических свойств, вызванными значительной деградацией коммерческих электролитов при рабочих потенциалах данного материала. Ввиду индуктивного эффекта фосфатного окружения редокс-потенциал пары Ni<sup>3+</sup>/Ni<sup>2+</sup> составляет ~5.2 В отн. Li<sup>+</sup>/Li [90].

Изоструктурность соединений LiMPO<sub>4</sub> позволяет получать неограниченные по степени замещения твердые растворы общей формулой LiM<sub>1-x</sub>M'<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> (M, M' = Mg, Mn, Fe, Co, Ni), что дает широкие возможности для сочетания преимуществ, вносимых каждым металлом в отдельности, а также для наблюдения и изучения совместных свойств, проявляющихся только в твердых растворах конкретного состава.

По причине коммерческого успеха материалов на основе чистого LiFePO<sub>4</sub>, а также ввиду возможности модифицировать характеристики последнего за счет других металлов [91], огромное число исследований было сфокусировано на материалах на основе твердых растворов LiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> ввиду нескольких причин [92-95]. Во-первых, замещение Fe на Mn, обладающего бо́льшим редокс-потенциалом пары  $M^{3+}/M^{2+}$ , приводит к увеличению среднего потенциала и, как следствие, энергоемкости получаемого катодного материала, при этом не выходя за пределы окна устойчивости большинства коммерческих электролитов [96]. Вовторых, смешение металлов в катионной подрешетке, как было обнаружено, изменяет механизм де/интеркаляции Li<sup>+</sup>, увеличивая долю однофазного механизма соразмерно степени замещения, что способствует более высоким мощностным показателям [92, 96, 97]. В-третьих, соединения марганца (по сравнению с никелем и, особенно, кобальтом) относительно недорогие и экологически безопасные.

Несмотря на то, что катодные материалы на основе твердых растворов LiFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> теоретически являются более перспективными для целенаправленного повышения удельной энергоемкости, им посвящено в десятки, а то и сотни раз меньшее количество работ, что, прежде всего, диктуется экономическим и экологическим факторами [98, 99].

Отдельно стоит отметить, что в твердых растворах LiFe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> наблюдается относительное изменение редокс потенциалов каждого из металлов в зависимости от степени замещения: Fe – в сторону увеличения, Mn и Co – снижения, что вызвано изменением ионности/ковалентности в системе связей Fe–O–M до и в процессе электрохимической де/интеркаляции [94, 100].

#### 1.4.3. Соединения с другими оксоанионными группами

Успех катодных материалов на основе фосфатов LiMPO<sub>4</sub> дал толчок к исследованию других оксоанионных соединений, в частности сульфатов [101], пирофосфатов [102], боратов [103] и силикатов [104]. Установлено, что некоторые из них обладают весьма привлекательными электрохимическими свойствами [51].

Катодные материалы на основе сульфатов приковали внимание мировых научных групп сравнительно недавно в связи с открытием семейства катодных материалов с общей формулой Na<sub>2+x</sub>M<sub>2-x</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, кристаллизующихся в структурном типе аллуаудита [105], который обеспечивает быстрый транспорт ионов Na<sup>+</sup> [106]. Привлекательные транспортные характеристики, а также высокий рабочий потенциал (3.8 В отн. Na<sup>+</sup>/Na), ставший следствием особенностей кристаллической структуры и крайне высокого индуктивного эффекта сульфатной группы, выступают в роли основной движущей силы исследований сульфатсодержащих материалов. В настоящее время опубликованы десятки работ, посвященные модификации химического состава аллуаудитов с целью повышения удельной емкости и минимизации образования так называемых антиструктурных дефектов – обмена кристаллографических позиций щелочного и переходного металлов [107, 108]. Среди литийсодержащих сульфатов переходных металлов известны соединения состава Li<sub>2</sub>M(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, не относящиеся к типу аллуаудита, однако также демонстрирующие довольно высокие значения электродного потенциала (3.8 В отн. Li<sup>+</sup>/Li в случае M = Fe, моноклинная модификация [109] (таблица 6) и отсутствие разупорядочения Li/M [101, 110].

æ	Потенциал	Удельная емкость	Теор. удельная	Коэффициенты
Формула	отн. Li <sup>+</sup> /Li, B	практ./теор., мАч/г	энергоемкость, Втч/кг	диффузии, см <sup>2</sup> /с
LiFePO <sub>4</sub>	3.43	170/170	583	
LiMnPO <sub>4</sub>	4.1	150/171	700	$10^{-14} - 10^{-15}$
LiCoPO <sub>4</sub>	4.8	100/169	811	
$Li_2Fe(SO_4)_2$	3.83	88/102 (1 Li)	387	_
Li <sub>2</sub> FeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3.5	107/110 (1 Li)	385	$10^{-13} - 10^{-16}$
Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	2.8	150/166 (1 Li)	465	$6.5 \cdot 10^{-14}$
LiFeBO <sub>3</sub>	2.9	200/219	635	$10^{-13} - 10^{-14}$

Таблица 6. Электрохимические характеристики литийсодержащих оксоанионных соединений как катодных материалов для ЛИА [71, 109, 111-113].

Пирофосфатные соединения, демонстрирующие широкий спектр структурных типов, можно объединить в несколько семейств с общими формулами AMP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, A<sub>2</sub>MP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, a также выделить отдельных представителей, таких как LiFe<sub>1.5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [114]. По сравнению с ортофосфатной группой, пирофосфатная анионная группа обеспечивает еще бо́льшую термическую стабильность [115] и более высокий потенциал [111, 116], однако, ввиду большей массы, приводит к значительному уменьшению удельной емкости при расчете на 1 эквивалент извлекаемого иона (таблица 6). Вопрос о возможности использования двухэлектронного перехода  $M^{2+} \rightarrow M^{4+}$  в системе  $A_2MP_2O_7$  остается открытым.

Изучение силикатов также связано с теоретической возможностью извлечения более одного атома лития на формульную единицу, а выбор  $BO_3^{3-}$  в качестве оксоаниона обусловлен наименьшей массой среди возможных  $XO_n^{m-}$ , что обеспечивает высокую теоретическую удельную емкость, в среднем 220 мАч/г. Материалы на основе боратов и силикатов обладают общими недостатками, препятствующими их использованию в МИА, а именно весьма низким рабочим потенциалом (таблица 6), низкой электропроводностью, трудностями при синтезе (стеклование, заметное «отравление» поверхности материала при контакте с влажным воздухом, способствующее его последующей деградации [117], и аморфизацией при циклировании катодного материала, что наиболее характерно для Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>, поскольку делитированная фаза, LiFeSiO<sub>4</sub>, является термодинамически неустойчивой [118]. Коэффициенты диффузии в рассмотренных соединениях на 1-2 порядка в среднем выше, чем в LiFePO<sub>4</sub> (таблица 6).

## 1.5. Смешанно-анионные катодные материалы: фторидофосфаты

Дальнейшим развитием этого направления стало сочетание в координационной сфере переходного металла различных анионов \_ были получены фторидофосфаты, фторидосульфаты, фосфатопирофосфаты, карбонатофосфаты и другие. Одновременное присутствие двух и более различных по химическому составу, формальному заряду и строению анионных группировок позволяет варьировать степень окисления переходного металла, а также соотношение щелочной металл/переходный металл, тем самым «управляя» удельной энергоемкостью электродного материала, а также оказывает влияние на механизм интеркаляционных процессов и, соответственно, мощностные характеристики. В ряде случаев (фторидофосфаты  $A_xMPO_4F$ , карбонатофосфаты  $A_3MPO_4CO_3$ ; x = 1, 2; A = Li, Na, K; M = V, Mn, Fe, Co) принципиально возможным становится извлечение более, чем одного иона щелочного металла на формульную единицу, что должно приводить к росту емкости в области высоких потенциалов [119, 120]. Разработка материалов, в которых реализуются многоэлектронные редокс-переходы позволяет рассчитывать на существенное увеличение энергоемкости [120]. Эти подходы в настоящее время активно реализуются при исследованиях электродных материалов для НИА.

Замещение кислорода на фтор в координационном окружении переходного металла в катодном материале теоретически может повысить потенциал перехода пары M<sup>n+</sup>/M<sup>(n-1)+</sup> за счет большей электроотрицательности фтора и, как следствие, большей ионности связи M–F [121], что в конечном счете приведет к росту удельной энергоемкости материала.

Среди смешанно анионных соединений наиболее активно в качестве катодных материалов изучаются фторидофосфаты переходных металлов (Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni). В сравнении с металл-оксидами, данный класс материалов демонстрирует существенное повышение рабочих потенциалов, что объясняется синергизмом индуктивного эффекта фосфатного оксоаниона и высокой электроотрицательности фтора. Катодные материалы на химической термической основе фторидофосфатов обладают И стабильностью, обеспеченной наличием в структуре фосфат-аниона, негигроскопичны, в большинстве случаев устойчивы во влажном воздухе. Более слабые ионные взаимодействия ионов Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> и К<sup>+</sup> с фторид-анионом по сравнению с оксид-анионом позволяют ожидать более высокие кинетические характеристики данных материалов. Более того, многообразные варианты сочленения структурных единиц (полиэдров) d-металлов в совокупности с наличием двух анионов объясняет богатый полиморфизм и разнообразие структурных типов фторидофосфатов.

Таким образом, фторидофосфаты представляются привлекательным классом катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов. В настоящее время ведется активный поиск и исследование новых представителей фторидофосфатных катодных материалов.

Фторидофосфатные соединения насчитывают несколько семейств.

### 1.5.1. A<sub>2</sub>MPO<sub>4</sub>F

В последнее время в качестве катодных материалов для МИА широко изучаются фторидофосфаты с общей формулой  $A_2$ MPO<sub>4</sub>F (M = Mn, Fe, Co, Ni; A = Li, Na), которые в зависимости от радиуса переходного и щелочного металла кристаллизуются в трех структурных типах: слоистом Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F и каркасных Na<sub>2</sub>MnPO<sub>4</sub>F, а также Li<sub>2</sub>NiPO<sub>4</sub>F [122]. Их объединяет наличие цепочек из связанных по вершинам, ребрам или граням октаэдров MO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, формирующих совместно с тетраэдрами PO<sub>4</sub> структуру с протяженными каналами и полостями, в которых находятся ионы щелочных металлов. Катодные материалы на основе обозначенных выше фторидофосфатов обладают высокой теоретической удельной емкостью (вплоть до ~290 мAч/г для Li<sub>2</sub>MPO<sub>4</sub>F), при условии обратимой интеркаляции двух ионов щелочного металла. Остановимся на каждом структурном типе подробнее.

### Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F

Первым представителем фторидофосфатов семейства  $A_2MPO_4F$ , изученном в качестве катодного материала для МИА стал  $Na_2FePO_4F$ , кристаллизующийся в орторомбической сингонии (пространственная группа *Pbcn*,) [123]. Структура  $Na_2FePO_4F$  представляет собой квази-двумерные слои из цепочек соединенных по вершинам биоктаэдров  $Fe_2O_6F_3$  вдоль направления [100], связанных тетраэдрами PO<sub>4</sub> по направлению [001] (рисунок 10). Натрий занимает в решетке две позиции (Na1 и Na2), имеющие координацию [6+1], включающую 2 атома фтора и 4 атома кислорода, а также 1 отдаленный атом кислорода.



Рисунок 10. Кристаллическая структура Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F вдоль направлений *b* и *a*.

Ионы натрия могут диффундировать в пространстве между слоями, в то же время, межслоевая диффузия (перпендикулярно плоскости *ac*) согласно квантово-химическим расчетам, гораздо менее вероятна [124].

Катодный материал на основе Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F демонстрирует обратимую экспериментальную емкость ~120 и ~110 мАч/г в ЛИА и НИА соответственно, устойчивое циклирование и малое изменение объема при (де)интеркаляиции ~ 4%.

На рисунке 11 представлен вид гальваностатических кривых Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F в ячейке с Li анодом. По мере циклирования ионы Na<sup>+</sup> постепенно замещаются на ионы Li<sup>+</sup> с образованием слоистого (Li,Na)<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F. В то время как ионы Na<sup>+</sup> в позиции Na2 полностью обмениваются на ионы Li<sup>+</sup> при малой скорости циклирования уже после первого цикла, ионы Na<sup>+</sup> в позиции Na1 являются менее подвижными: после 50 циклов в составе остается 20% ионов Na<sup>+</sup> в позиции Na1.



Рисунок 11. А) Первый (серый цвет) и второй (черный цвет) цикл гальваностатического циклирования Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F в ячейке с литиевым анодом при скорости C/10 [123].
Б) Кривые гальваностатического циклирования Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F в ячейке с металлическим натрием [125, 126].

Средний рабочий потенциал катодного материала на основе слоистого (Li,Na)<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F составляет 3.3 В отн. Li<sup>+</sup>/Li. Теоретическая удельная емкость при расчете на одноэлектронный процесс составляет 146 мАч/г. Судя по форме и наклону кривых, де/интеркаляции в литиевой ячейке протекает по однофазному механизму, способствующему более быстрому транспорту ионов.

В ячейке с натриевым анодом, вид гальваностатических кривых кардинально меняется (рисунок 11): можно наблюдать два близкорасположенных плато при 2.92 и 3.07 В отн. Na<sup>+</sup>/Na, характерных для двухфазного механизма де/интеркаляции, который был позднее подтвержден методом ex-situ рентгеновской дифракции и дополнен результатами ЯМР на ядрах <sup>23</sup>Na [126].

С точки зрения перспективности применения данного материала в промышленных НИА, главным недостатком является низкий рабочий потенциал – 3 В отн. Na<sup>+</sup>/Na и, как следствие, – недостаточно высокая удельная энергоемкость.

Среди представителей семейства Na<sub>2</sub>MPO<sub>4</sub>F также можно выделить Na<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F изоструктурный Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F, и никельсодержащий аналог Na<sub>2</sub>NiPO<sub>4</sub>F, имеющий близкую, но несколько отличную кристаллическую структуру, в которой также присутствуют цепочки из биоктаэдрических единиц Ni<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F<sub>3</sub>, но ориентированные попарно в противоположном направлении [127]. Как материал для НИА Na<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F демонстрирует более высокие удельные емкости вплоть до 100 мАч/г на первом цикле, при среднем потенциале ~4.3 В отн. Na<sup>+</sup>/Na, что является наибольшим значением среди Na<sub>2</sub>MPO<sub>4</sub>F (M = Mn, Fe, Co) [128]. При этом теоретическая удельная энергоемкость материала достигает крайне привлекательной величины в 407 Втч/кг. Недостатком данного материала является очень быстрая деградация при многократном циклировании, связанная как с растворением ионов Co<sup>2+</sup> в электролите, так и окислением компонентов самого электролита при высоких потенциалах. Данных об электрохимических характеристиках никельсодержащего Na<sub>2</sub>NiPO<sub>4</sub>F не найдено.

#### Na<sub>2</sub>MnPO<sub>4</sub>F

Отдельно следует описать фторидофосфат натрия и марганца, кристаллизующийся в пространственной группе  $P2_1/n$  моноклинной сингонии [129]. Кристаллическая структура Na<sub>2</sub>MnPO<sub>4</sub>F представляет собой цепочки октаэдров MnO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, соединенных вершинами через атомы фтора, простирающиеся вдоль направления *b*, связанные тетраэдрами PO<sub>4</sub> в трехмерный каркас. Атомы натрия координированы 2 атомами фтора и 4 атомами кислорода, занимают две неэквивалентных кристаллографических позиции (рисунок 12). С точки зрения полиэдрического представления структуры, Na<sub>2</sub>MnPO<sub>4</sub>F значительно выделяется из ряда фторидофосфатов с общей формулой Na<sub>2</sub>MPO<sub>4</sub>F (M = Mn, Fe, Co, Ni) способом сочленения октаэдров MnO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, однако в рамках топологии, кристаллические структуры Na<sub>2</sub>MPO<sub>4</sub>F (M = Mn, Fe, Co, Ni) очень близки. Если рассмотреть 4 неэквивалентных позиции металлов, то кристаллическую структуру Na<sub>2</sub>MnPO<sub>4</sub>F можно получить из таковой для Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F путем взаимообмена позиций щелочного и переходного металлов, например, 1/2Na1  $\leftrightarrow$  1/2M1 (рисунок 12) [129].


Рисунок 12. Кристаллическая структура Na<sub>2</sub>MnPO<sub>4</sub>F и взаимосвязь с Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F.

В работе [129] также исследована система Na<sub>2</sub>Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>F. Основная идея замещения Fe на Mn сводится к увеличению энергоемкости катодного материала за счет более высокого потенциала пары Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>. Однако из-за различия кристаллических структур имеет место образование двух протяженных твердых растворов на основе крайних соединений ряда и двухфазной области. Переход от слоистой к каркасной структуре наблюдается при  $x \approx 0.2$ .

Для твердого раствора Na<sub>2</sub>Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>F по мере замещения Fe на Mn, происходит падение емкостных характеристик [129]. Катодный материал на основе каркасного Na<sub>2</sub>MnPO<sub>4</sub>F изначально показал отсутствие электрохимической активности, однако создание наноструктурированного углеродсодержащего композита Na<sub>2</sub>MnPO<sub>4</sub>F/C привело к получению электрохимически активного материала. Несмотря на невысокие значения разрядных емкостей, в очередной раз было доказано, что для активации катодного материала целесообразно использовать методы наноструктурирования с формированием проводящего покрытия.

Изоструктурный Li<sub>2</sub>MnPO<sub>4</sub>F может быть получен из Na<sub>2</sub>MnPO<sub>4</sub>F путем химического ионного обмена [130], при котором наблюдается значительное уменьшение объема элементарной ячейки на 11%. Вид гальваностатических кривых циклирования Li<sub>2</sub>MnPO<sub>4</sub>F и Na<sub>2</sub>MnPO<sub>4</sub>F представлен на рисунке 13.

Экспериментально полученные значения среднего рабочего потенциала составляют 3.45 В отн. Na<sup>+</sup>/Na и 3.85 В отн. Li<sup>+</sup>/Li. Согласно результатам компьютерного моделирования методом ТФП, извлечение второго иона щелочного металла из A<sub>2</sub>MnPO<sub>4</sub>F должно происходить при потенциалах ~4.8 В отн. A<sup>+</sup>/A, при этом переход от A<sub>2</sub>MnPO<sub>4</sub>F к MnPO<sub>4</sub>F будет сопровождаться 20% сжатием элементарной ячейки, что может повлиять на устойчивость кристаллической структуры [131].

37



Рисунок 13. Кривые гальваностатического циклирования  $Na_2MnPO_4F$  в ячейке с натриевым анодом (A) и  $Li_2MnPO_4F$  в ячейке с литиевым анодом (Б) при скорости C/20.

### $Li_2MPO_4F$ (M = Co, Ni)

Li<sub>2</sub>NiPO<sub>4</sub>F, полученный в 1999 году, исторически был первым представителем литийсодержащих фторидофосфатов 3d-переходного металла [132], однако изначально не привлек интереса в качестве электродного материала для ЛИА. Кристаллическая структура Li<sub>2</sub>NiPO<sub>4</sub>F представляет собой полиэдрический каркас, состоящий из цепочек соединенных по ребрам O–F октаэдров *транс*-NiO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, распространяющихся вдоль направления *b*, которые связаны тетраэдрами PO<sub>4</sub> (пр. группа Pnma). Атомы лития занимают три неэквивалентных позиции: в каналах вдоль направлений [010] и [011] и в пустотах параллельно направлению [100] (рисунок 14).



Рисунок 14. Крист. структура Li<sub>2</sub>NiPO<sub>4</sub>F, представленная вдоль направлений [010] и [011].

Долгое время не удавалось изучить электрохимическое поведение Li<sub>2</sub>NiPO<sub>4</sub>F, обладающего потенциалом выше 5.5 В отн. Li<sup>+</sup>/Li [133] ввиду отсутствия электролита, способного стабильно работать при столь высоких потенциалах. По этой причине, логичным решением стало бы замещение никеля на менее высоковольтный металл, например, кобальт.

Кобальтсодержащий аналог, Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F, был синтезирован гораздо позже, в 2005 году, и исследован в качестве катодного материала для ЛИА [119]. Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F изоструктурен Li<sub>2</sub>NiPO<sub>4</sub>F, кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа *Pnma*. Замещение Ni на Co приводит к небольшому (порядка 1.5%) увеличению объема элементарной ячейки ввиду бо́льшего ионного радиуса Co<sup>2+</sup> в октаэдрическом окружении по сравнению с Ni<sup>2+</sup> (0.745 Å и 0.69 Å соответственно [134, 135]. Кристаллическая структура также подтверждена методом электронной дифракции с прецессией пучка [136]. Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F, вероятно, является метастабильной фазой, о чем свидетельствуют in-situ исследования процесса синтеза и протекающих при нем фазовых превращений [137].

Катодный материал на основе Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F обладает обратимой электрохимической активностью при высоких потенциалах (около 5 В отн. Li<sup>+</sup>/Li). Использование различных методик синтеза позволило получить материал, демонстрирующий на первых циклах удельную емкость порядка 80-110 мАч/г (рисунок 15, примерно 60-80 % от теор. при извлечении 1 экв. Li) [138-140]. При этом при длительном циклировании наблюдается довольно резкое падение разрядной удельной емкости, что объясняют сопутствующей деградацией как самого материала (из-за растворения Co<sup>3+</sup> с поверхности частиц материала при заряжении), так и компонентов электролита на высоких потенциалах.

Вышеобозначенные проблемы были частично решены путем создания защитных покрытий (например, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [141-143]) на поверхности частиц материала и использованием более высоковольтных электролитов, поскольку большинство коммерческих электролитов характеризуется протеканием побочных реакций при потенциалах выше 4.8 В отн. Li<sup>+</sup>/Li [19]. В результате применения данных решений удалось достичь гораздо более высокой разрядной емкости вплоть до 140 мАч/г [144, 145]. Наилучшие электрохимические свойства (разрядная емкость близкая к теоретической – 144 мАч/г) были достигнуты в полных ячейках с анодом из оксида титана [146].

Наклонный вид кривых заряда и разряда Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F (рисунок 15) свидетельствует о твердорастворном механизме интеркаляции, который был подтвержден методом ex-situ P $\Phi$ A электродных материалов, заряженных до определенных потенциалов [138]. Средний рабочий потенциал Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F (~4.9 B отн. Li<sup>+</sup>/Li) находится в более высоковольтной области по сравнению с LiCoPO<sub>4</sub> (4.8 B отн. Li<sup>+</sup>/Li), что свидетельствует об индуктивном эффекте более электроотрицательного фторид-аниона.



Рисунок 15. Кривые циклической вольтамперометрии (слева) и гальваностатического циклирования Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F в разных интервалах потенциалов (справа) [139, 140].

Частичное извлечение ионов Li<sup>+</sup> при первом заряде (или при химической деинтеркаляции с использованием сильных окислительных агентов) сопровождается необратимым структурным переходом, в результате которого происходит увеличение объема элементарной ячейки за счет кооперативного поворота октаэдров. Данная трансформация является уникальной особенностью Li<sub>2</sub>MPO<sub>4</sub>F и свидетельствует об «эластичности» трехмерного каркаса [147].

Железо- и, особенно, марганецсодержащие фторидофосфаты представляют больший интерес ввиду потенциалов пары Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> и Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>, находящихся внутри окна стабильности коммерческих электролитов. С помощью компьютерного моделирования методами ТФП было показано, что замещение Со на Fe с получением твердых растворов Li<sub>2</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>F должно привести к понижению среднего потенциала материала в системе [148]. Известно, что полностью замещенные соединения состава Li<sub>2</sub>MPO<sub>4</sub>F (M = Fe, Mn), изоструктурные Li<sub>2</sub>NiPO<sub>4</sub>F, нельзя получить по аналогии с Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F ввиду термодинамической неустойчивости структуры, возникающей из-за сильного увеличения радиуса переходного металла:  $r(Fe^{2+}) = 0.78$  Å,  $r(Mn^{2+}) = 0.83$  Å по сравнению с  $r(Co^{2+}) =$ 0.745 Å) [149]. Замена ионов Li<sup>+</sup> на бо́льшие по радиусу ионы Na<sup>+</sup> способствует стабилизации данного структурного типа для железосодержащего аналога. В результате, удалось получить соединение состава NaLiFePO<sub>4</sub>F, изоструктурное Li<sub>2</sub>NiPO<sub>4</sub>F. Ионы Na<sup>+</sup> полностью занимают позишию Na1 (Li1) в каналах вдоль направления [010]. При циклировании в электрохимической ячейке происходит постепенное замещение ионов Na<sup>+</sup> на ионы Li<sup>+</sup>, что сопровождается уменьшением параметров элементарной ячейки. После 6 циклов зарядаразряда ионы Na<sup>+</sup> полностью замещаются на Li<sup>+</sup>, что было подтверждено методом локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА). Полученное таким образом новое соединение Li<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F, также изоструктурное Li<sub>2</sub>NiPO<sub>4</sub>F, проявляет электрохимическую активность при потенциале ~3.4 В отн. Li<sup>+</sup>/Li, демонстрирующий удельную емкость 113 мАч/г (~84% от теор.

для одного эквивалента Li) при скорости циклирования C/50 [149]. Минусом данного материала является вероятное образование антиструктурных дефектов, при которых происходит практически необратимый обмен позициями щелочного и переходного металлов в процессе заряда разряда [150]. В результате данного разупорядочения ионы  $Fe^{2+}$ , оказавшиеся в каналах вдоль направления *b*, могут создать препятствия для диффузии ионов Li, ухудшая транспортные свойства материала.

### **1.5.2.** LiMPO<sub>4</sub>F

Исторически, первыми катодными материалами, представляющими класс фторидофосфатов, стали LiMPO<sub>4</sub>F (M = V, Fe, Ti), кристаллизующиеся в структурном типе таворита, LiFePO<sub>4</sub>(OH), триклинной сингонии (пр. группа *P*1) [151]. Атомы F занимают позиции в координационном окружении переходного металла с образованием октаэдров *транс*-МО<sub>4</sub>F<sub>2</sub>. Одномерные цепочки сочлененных по атомам фтора октаэдров МО<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, связанные тетраэдрами РО<sub>4</sub> образуют трехмерный каркас с протяженными каналами вдоль направлений [100], [010], [001] и [111] (рисунок 16). Атомы Li находятся в двух близкорасположенных позициях, причем заселенности этих позиций могут варьироваться в зависимости как от природы M, так и от метода синтеза. Для LiVPO4F и LiAlPO4F соотношение заселенностей между двумя позициями Li составляет 82:18 и 50:50 соответственно [152, 153]. Согласно квантово-химическим расчетам методом теории функционала плотности основной путь диффузии ионов Li<sup>+</sup> проходит по каналам вдоль кристаллографического направления [111] [154].



Рисунок 16. Проекции кристаллической структуры LiMPO<sub>4</sub>X (таворит).

На примере LiVPO<sub>4</sub>F была впервые подтверждена концепция повышения потенциала за счет введения атомов фтора в координационную сферу переходного металла. По сравнению с фосфатом лития ванадия, Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, в котором ванадий окружен 6 атомами кислорода, потенциал редокс-перехода V<sup>4+</sup>/V<sup>3+</sup> в LiVPO<sub>4</sub>F выше на ~0.4 В и составляет 4.2 В отн. Li<sup>+</sup>/Li. Де/интеркаляция Li<sup>+</sup> в LiVPO<sub>4</sub>F протекает по двухфазному механизму, но имеет

несимметричный характер: во время процесса заряда происходит образование промежуточной фазы состава Li<sub>0.67</sub>VPO<sub>4</sub>F, в то время как при разряде промежуточные фазы отсутствуют (рисунок 17), что также подтверждено данными in-situ рентгеновской дифракции [155].



Рисунок 17. Кривые гальваностатического циклирования LiVPO<sub>4</sub>F [155] и LiVPO<sub>4</sub>O [156] в диапазоне потенциалов 1.4-4.6 В отн. Li<sup>+</sup>/Li.

Происходящие фазовые превращения можно описать следующими уравнениями реакций:

$$\begin{split} LiVPO_4F &\rightarrow Li_{0.67}VPO_4F + 0.33 \ Li^+ + 0.33 \ e^-, E = 4.24 \ B \ \text{oth. Li^+/Li} \\ Li_{0.67}VPO_4F &\rightarrow VPO_4F + 0.67 \ Li^+ + 0.67 \ e^-, E = 4.28 \ B \ \text{oth. Li^+/Li} \\ VPO_4F + Li^+ + e^- &\rightarrow LiVPO_4F + Li^+ + e^-, E = 4.16 \ B \ \text{oth. Li^+/Li} \end{split}$$

Относительное изменение объема элементарной ячейки при деинтеркаляции одного эквивалента Li<sup>+</sup> насчитывает 8.5%. Столь значительное удельное изменение объема долгое время являлось причиной постепенной деградации катодных материалов на основе LiVPO<sub>4</sub>F при длительной эксплуатации, однако наноструктурирование, модификация химического состава и оптимизация состава электродного композита, включая подбор связующего, позволили найти частичное решение проблему устойчивого циклирования [157, 158].

Для LiVPO<sub>4</sub>F также характерна интеркаляция дополнительного эквивалента Li<sup>+</sup> с образованием Li<sub>2</sub>VPO<sub>4</sub>F,  $E(V^{3+}/V^{2+}) = 1.8$  B отн. Li<sup>+</sup>/Li (рисунок 17). Что примечательно, каркас кристаллической структуры при интеркаляции также сохраняется (рисунок 18). Таким образом, фторидофосфат лития ванадия стал первым представителем оксоанионных материалов, для которых реализуются двухэлектронные редокс-переходы, благодаря чему появляется возможность не только существенно увеличить величину достигаемой удельной

емкости (вплоть до 312 мАч/г), но и создать т.н. симметричный аккумулятор, в котором и в роли анода, и в роли катода может выступать одно и то же вещество – LiVPO<sub>4</sub>F [152, 159, 160]. Также известны работы, посвященные активности LiVPO<sub>4</sub>F в качестве анодного материала [161, 162].

В процессе исследования электрохимических свойств LiVPO<sub>4</sub>F разными научными группами была отмечена ключевая роль дефектов кристаллической решетки [163, 164], степени окисления ванадия [165], а также фазовой чистоты материала [157].



Рисунок 18. Кристаллические структуры Li<sub>2</sub>VPO<sub>4</sub>F, LiVPO<sub>4</sub>F и VPO<sub>4</sub>F.

Помимо LiVPO<sub>4</sub>F в системе соединений с общей формулой LiVPO<sub>4</sub>X, кристаллизующихся в структурном типе таворита, где X представляет собой атом или группу атомов, входящих в координационное окружение ванадия, также известны LiVPO<sub>4</sub>O и LiVPO<sub>4</sub>OH. Замещение фтора на кислород или OH-группу влечет за собой резкое изменение электрохимических свойств материала, в частности, значительное понижение величины рабочего потенциала, связанное с меньшей электроотрицательностью кислорода. LiVPO<sub>4</sub>O может проявлять обратимую электрохимическую активность как при извлечении Li с образованием VPO<sub>4</sub>O (редокс-переход V<sup>5+</sup>/V<sup>4+</sup>, 3.95 В отн. Li<sup>+</sup>/Li), так и при внедрении дополнительного иона Li<sup>+</sup> (редокс-переход V<sup>4+</sup>/V<sup>3+</sup>, ~2.30 В отн. Li<sup>+</sup>/Li), достигая состава Li<sub>2</sub>VPO<sub>4</sub>O [166] (рисунок 17).

В случае LiVPO<sub>4</sub>OH при заряде до 4.4 В отн. Li<sup>+</sup>/Li одновременно происходит как деинтеркаляция Li, так и отщепление и экстракция H<sup>+</sup> из OH-группы, с образованием гомеотипного VPO<sub>4</sub>O. В то же время, LiVPO<sub>4</sub>OH электрохимически активен в области низких потенциалов, может принять дополнительно 1 эквивалент Li<sup>+</sup> при потенциале 1.35 В отн. Li<sup>+</sup>/Li [167].

Таким образом, замещение в анионной подрешетке позволяет существенным образом варьировать редокс-потенциалы V<sup>(n+1)+</sup>/V<sup>n+</sup>. При этом реализация двухэлектронных редокспереходов в диапазоне потенциалов, не выходящих за пределы окна стабильности электролитов, позволит значительно увеличить величину удельной емкости вплоть до 320 мАч/г (в случае LiVPO4O). По этой причине ванадийсодержащие соединения с общей формулой LiMPO4X изучаются наиболее активно.

Извлечение ионов Li<sup>+</sup> из железосодержащих LiFePO<sub>4</sub>X (X = F, OH) в отличие от LiVPO<sub>4</sub>X осуществить так и не удалось ввиду крайне высокого редокс-потенциала пары  $Fe^{4+}/Fe^{3+}$ , однако интеркаляция Li<sup>+</sup> с последующим образованием соединений состава Li<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>X, изоструктурных Li<sub>2</sub>VPO<sub>4</sub>F, протекает при потенциале ~2.75 и 2.6 В отн. Li<sup>+</sup>/Li для X = F и OH соответственно, и в первом случае сопровождается изменением объема элементарной ячейки, равным 7.9% [168, 169].

Помимо материалов с ванадием и железом среди семейства соединений состава LiMPO<sub>4</sub>X также исследовались изоструктурные титан и марганецсодержащие аналоги. Выбор переходного металла сказывается прежде всего на положении электродного потенциала материала в относительной шкале потенциалов отн. Li<sup>+</sup>/Li (рисунок 19). В данном случае, материалы на основе титана позиционируются, прежде всего, как анодные материалы ввиду низких значений потенциалов перехода  $Ti^{3+}/Ti^{2+}$  [170]. Материалы, содержащие марганец, напротив, могут выступать в роли катодных. Однако структурные искажения в процессе обратимой де/интеркаляции, вызванные эффектом Яна-Теллера, характерного для иона  $Mn^{3+}$ , являются причиной деградации материала и достаточно резкого падения удельной емкости при длительном циклировании [171].



Рисунок 19. Сравнение редокс-потенциалов материалов семейства таворита с общей формулой Li<sub>n</sub>MPO<sub>4</sub>X (n = 0 – 2; M = Ti, V, Mn, Fe) [51].

### 1.5.3. $Na_3M_2(PO_4)_2F_3$

В последнее время другое семейство фторидофосфатов с общей формулой  $Na_3M_2(PO_4)_2F_3$  (M = Al, V, Cr, Fe, Ga) [172] приковало пристальное внимание ученых в связи с близкой перспективой коммерциализации НИА на основе  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ .

Кристаллическая структура фторидофосфата ванадия натрия,  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ представлена трехмерным полиэдрическим каркасом, состоящим из соединенных через атом фтора октаэдров транс-VO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, образующих биоктаэдрические единицы V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>F<sub>3</sub>, связанные тетраэдрами РО<sub>4</sub> по вершинам [173] (рисунок 20). Ионы Na<sup>+</sup> занимают лве кристаллографические позиции, однако ввиду их высокой подвижности авторами работ [172, 174, 175] предложено несколько моделей упорядочения и заселенности. Данное соединение долгое время относили к тетрагональной сингонии (пр. группа P4<sub>2</sub>/mnm) пока в результате индицирования по данным высокоточного синхротронного эксперимента не было обнаружено наличие небольшого ромбического искажения, проявляющегося в расщеплении рефлексов (200) и (400). Таким образом, фторидофосфату Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> была присвоена пространственная группа Атат.



Рисунок 20. Кристаллическая структура Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub>.

Католный материал основе  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ показывает обратимую на электрохимическую активность в ячейках с литиевым и натриевым анодами (рисунок 21). Удельная емкость в литиевой системе стабильно достигает 120 мАч/г при циклировании до 4.5 В отн. Li<sup>+</sup>/Li, что соответствует де/интеркаляции двух эквивалентов Li на формульную единицу при 3.8 и 4.3 В отн. Li<sup>+</sup>/Li (редокс-переход V<sup>4+</sup>/V<sup>3+</sup>). Извлечение третьего эквивалента лития протекает необратимо при ~4.9 В отн. Li<sup>+</sup>/Li [173]. В натриевой ячейке материал демонстрирует схожее электрохимическое поведение [176]. Де/интеркаляции двух атомов натрия проходит при потенциалах 3.7 и 4.2 В отн. Na<sup>+</sup>/Na по сложному механизму, включающему в себя чередования однофазных и двухфазных участков и ряд промежуточных соединений установленного состава [177] и сопровождается крайне малым изменением

объема порядка 2% [178]. Извлечение третьего атома Na при заряжении до 4.5 В отн. Na<sup>+</sup>/Na реализовать не удалось.



Рисунок 21. Вид кривых гальваностатического циклирования Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> отн. Na<sup>+</sup>/Na

### [176].

Стоит отметить, что оптимизация морфологии частиц, углеродного покрытия  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$  и состава электролита позволила достичь крайне привлекательных электрохимических характеристик, в том числе устойчивого циклирования при больших токах заряда-разряда с сохранением высоких емкостных показателей [176]. В настоящий момент на основе  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$  активно изготавливают прототипы натрий-ионного аккумулятора с довольно высокой энергоемкостью (до 90 Втч/кг [179]) и длительным сроком службы (более 2000 циклов заряда/разряда).

Изоструктурные фторидофосфаты с общей формулой Na<sub>3</sub>M<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> (M = Ti, Fe) также исследовались в качестве электродных материалов [180], однако не продемонстрировали значимых электрохимических свойств.

### 1.5.4. KMPO<sub>4</sub>F

Известно, что некоторые литийсодержащие катодные материалы, например, упорядоченный слоистый LiFeO<sub>2</sub> или Li<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F со слоистой или каркасной структурой, не могут быть получены путем прямого синтеза. В таких случаях сначала синтезируют более термодинамически устойчивые натрийсодержащие изоструктурные аналоги, которые в процессе химического или электрохимического обмена Na на Li превращаются в материалы с желаемой кристаллической структурой и составом [181]. Развивая описанный метод, отдельные группы предложили использовать калий в качестве элемента, формирующего и стабилизирующего определенную кристаллическую структуру, и, тем самым, еще более расширить круг исследуемых структурных типов при поиске новых катодных материалов [182-184]. Действительно, ввиду гораздо бо́льшего ионного радиуса и более высоких координационных чисел K по сравнению с Li и Na, для калийсодержащих соединений характерны принципиально иные структурные типы, обладающие, как правило, значительным объемом свободного пространства, доступного для диффузии подвижных ионов.

Калийсодержащие фторидофосфаты с общей формулой КМРО<sub>4</sub>F (M = Al, Cr, Fe) [185] кристаллизуются в структурном типе калий-титанил фосфата (КТіОРО<sub>4</sub>, КТФ, ромбическая сингония, пр. группа *Pna*2<sub>1</sub>) [186]. Их структура построена из цепочек связанных по атомам фтора октаэдров *mpaнc-* и *цис*-MO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, соединенных тетраэдрами PO<sub>4</sub> в трехмерный каркас, пустоты и каналы которого заняты атомами калия (рисунок 22). Для такого построения нельзя выделить центр инверсии, поэтому, структурный тип относится к нецентросимметричным.



Рисунок 22. Проекции кристаллической структуры КМРО<sub>4</sub>F вдоль направлений [100], [010], [001].

В кристаллической структуре КМРО<sub>4</sub>F визуализируются три типа протяженных каналов вдоль направлений *a*, *b* и *c* элементарной ячейки. Согласно экспериментальным данным, величина ионной проводимости для изоструктурного КТіОРО<sub>4</sub> вдоль направления *c* на несколько порядков больше, чем вдоль направлений *a* и *b* ( $10^{-4}$ - $10^{-6}$  См/см вдоль *c* против  $10^{-7}$ - $10^{-10}$  См/см вдоль *a* и *b*) [187, 188], что позволяет предположить анизотропию ионной проводимости в КМРО<sub>4</sub>F с предпочтительным направлением диффузии [001].

На данный момент в литературе нет информации об электрохимических свойствах фторидофосфатов с общей формулой КМРО4F. Однако синтезированный в 2012 году фторидосульфат KFeSO4F [184], также кристаллизующийся в структурном типе КТФ, продемонстрировал уникальные электрохимические свойства. FeSO4F, полученный после электрохимического извлечения ионов K<sup>+</sup>, показал способность к обратимой де/интеркаляции трех катионов щелочных металлов: Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> (рисунок 23), что характерно для весьма ограниченного числа структурных типов.



Рисунок 23. Кривые гальваностатического циклирования FeSO<sub>4</sub>F в Li (а), Na (б) и K (в) ячейках.

### 1.6. Выбор объектов исследования

Обзор литературных данных показал, что в настоящее время в качестве катодных материалов для МИА в зависимости от сферы применения используются различные материалы на основе слоистых оксидов LiMO<sub>2</sub>, шпинелей LiM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и фосфатов LiMPO<sub>4</sub>, которые имеют ряд преимуществ и недостатков. В свою очередь, материалы на основе фторидофосфатов переходных позиционируются металлов как перспективные высокоэнергоемкие катодные материалы для направленного увеличения энергоемкости МИА благодаря высоким теоретическим показателям удельной емкости и рабочего потенциала. Немалую роль играют многоэлектронные переходы, которые теоретически ожидаются во фторидофосфатных системах с общей формулой A<sub>2</sub>MPO<sub>4</sub>F (A = Na, Li; M = Mn, Fe, Co, Ni), среди которых наиболее интересным представляется Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F, обладающий трехмерной каркасной структурой. Многоэлектронные переходы также характерны для катодных материалов на основе оксо- и фторидофосфатов ванадия, что описано в рамках данного обзора литературы. При этом фторидофосфатные системы с совместным заселением позиций переходных металлов представляют интерес с точки зрения направленного изменения функциональных свойств, в т. ч. электрохимических, путем варьирования химического состава и тонкой настройки кристаллической структуры.

Для успешной разработки нового поколения МИА с повышенными удельными характеристиками требуется как детальное исследование существующих фторидофосфатных систем для ответа на вопрос о возможности реализации двухэлектронных переходов, так и поиск альтернативных материалов на основе фторидофосфатов, кристаллизующихся в принципиально новых или еще неизученных структурных типах, таких как КТФ, обеспечивающих привлекательные электрохимические свойства, присущие материалам на их основе.

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

- Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F с трехмерным каркасом
- LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F
- AVPO<sub>4</sub>F (A = Li, K) со структурой  $KT\Phi$ .

### 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Реактивы и оборудование

В данной работе использовали следующие реактивы:

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (>99%, Сигма-Алдрич), К<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (>99%, Сигма-Алдрич), FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>×2H<sub>2</sub>O (>99%, Сигма-Алдрич), Fe (металл. порошок, 99.9%, Реахим), Zr (металл. порошок, 99.9%, Реахим), Ti (металл. порошок, 99.9%, Реахим), Li (металл., фольга, 99.9%, Сигма-Алдрич), Na (металл., брусок, 99.9%, Сигма-Алдрич), Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>×3.19H<sub>2</sub>O (99%, Лабтех), Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×5.62H<sub>2</sub>O (99%, Лабтех), NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (>98%, Сигма-Алдрич), LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (>99%, Сигма-Алдрич), KOH (>90%, Сигма-Алдрич), KNO<sub>3</sub> (99.99%, Сигма-Алдрич), LiF (>99%, Сигма-Алдрич), NaF (>99%, Сигма-Алдрич), KHF<sub>2</sub> (>99%, Акрос), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (>99.5%, Сигма-Алдрич), NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (99%, Сигма-Алдрич), LiPF<sub>6</sub> (99.95%, Сигма-Алдрич), NaClO<sub>4</sub> (99.5%, Сигма-Алдрич), KPF<sub>6</sub> (99.9%, Сигма-Алдрич), H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (98%, Сигма-Алдрич), C<sub>1</sub><sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>11</sub>, сахароза (99.5%, Сигма-Алдрич), C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, аскорбиновая кислота (99.5%, Сигма-Алдрич)

Указанный фазовый состав и весовые формы реактивов подтверждены методами РФА и термического анализа.

Кислоты и вспомогательные химические реактивы: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (~85%, ИРЕА), CH<sub>3</sub>COOH (конц, ИРЕА), HNO<sub>3</sub> (конц, ИРЕА), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%, ИРЕА), CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> (техн.)

Органические растворители для приготовления электролитов: этиленкарбонат, ЕС (безводный, 99.9%, Сигма-Алдрич), пропиленкарбонат, РС (безводный, 99.9%, Сигма-Алдрич), диэтилкарбонат, DMC (безводный, 99.9%, Сигма-Алдрич), диэтилкарбонат, DEC (безводный, 99.9%, Сигма-Алдрич).

Коммерческий электролит: 1М LiPF<sub>6</sub> в EC:DMC 1:1 по объему (Сигма-Алдрич).

В ходе работы использовали следующее оборудование:

• весы Sartorius GMBH Туре YDP02-OD (взвешивание проводилось с точностью до четвертого знака);

• шаровая планетарная мельница FRITSCH pulverisette 6, барабан WC/сталь, объем 80 мл, шары для помола ZrO<sub>2</sub>, диаметр 6 мм, скорость вращения не более 150 об/мин, среднее время помола 2 часа;

• пресс Emmevi SPA Badia Polesine (прессование проводилось при давлении 2 бар);

• нагревательные плитки с магнитным перемешиванием и контролем температуры IKA C-MAG HS4 и HS7

• печи производства ООО «Технотерм» и Nabertherm B-2804 (Германия).

- центрифуга ELMI CM-6М
- микропипетка GILSON Pipetman
- аппликатор Doctor Blade® NEURTEK 1110008

• pH-метр Amtast AMT10 COMBO (определение pH среды производилось с точностью до второго знака).

• вакуумный сублиматор Labconco Freezone 7948030 (США)

• сухой инертный перчаточный бокс MBraun (атмосфера Ar,  $H_2O < 0.1$  ppm,  $O_2 < 30$  ppm, Германия).

### 2.2. Синтез образцов

### 2.2.1. Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F

Около 4 г мелкокристаллического порошка Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F получали по двухстадийной схеме. На первом шаге, синтезировали LiCoPO<sub>4</sub> с привлечением метода сублимационной сушки. Для этого стехиометрические количества Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5.6H<sub>2</sub>O и LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> растворяли в дистиллированной воде до образования прозрачного розового раствора, который затем распыляли через форсунку в жидкий азот при постоянном перемешивании. Образовавшийся криогранулят помещали в вакуумный сублиматор, где подвергали сублимационной сушке при давлении 0.2-0.5 мбар и постепенном повышении температуры от -40 до  $+30^{\circ}$ C в течение 72 часов. Итоговый порошок отжигали при 380°C в течение 10 часов для удаления летучих продуктов, затем измельчали в планетарно-шаровой мельнице в течение 2 часов, и отжигали при 600°C в потоке Ar в течение 10 часов до образования финального продукта.

Полученный LiCoPO<sub>4</sub> смешивали с LiF в мольном соотношении 1:1.03 (3% избыток) и измельчали в планетарной шаровой мельнице, прессовали в таблетки и отжигали в потоке Ar при 670°C в течение 1 часа с последующей закалкой до комнатной температуры.

### 2.2.2. Твердые растворы Li<sub>2-у</sub>Na<sub>у</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>F

Синтез образцов Li<sub>2-y</sub>Na<sub>y</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>F (x = 0.1-0.5, y = 0.0-1.0) проводили в две стадии. На первой стадии получали твердые растворы LiCo<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> (x = 0.1-0.5) путем двухстадийного отжига в проточной атмосфере аргона. Навески Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O и Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·3.19H<sub>2</sub>O в строго стехиометрических соотношениях смешивали и измельчали в шаровой планетарной мельнице под слоем ацетона. Полученную после высыхания на воздухе массу прессовали в таблетки и отжигали в токе Ar при 350-380°C в течение 8-15 часов. После медленного остывания до комнатной температуры вещество повторно перемалывали, прессовали в таблетки и отжигали в потоке Ar при 600°C в течение 10 часов.

Затем порошок фосфата LiCo<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> смешивали в ступке с LiF и NaF в требуемом стехиометрическом соотношении, измельчали, прессовали в таблетки и подвергали отжигу при температуре 600-750°C (в зависимости от состава) в течение 1-2 часов в потоке Ar с последующей закалкой до комнатной температуры. LiF предварительно высушивали на воздухе при 150°C в течение 15 часов для удаления адсорбированной воды.

### 2.2.3. Криохимический синтез LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F

Навески  $Li_2CO_3$ ,  $Co(NO_3)_2$ ·5.6H<sub>2</sub>O и NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> растворяли в дистиллированной воде до образования прозрачного раствора. Порошок металлического железа растворяли в 10% избытке HNO<sub>3</sub> (15% масс.) при 80°С. Полученный светло-коричневый раствор охлаждали до комнатной температуры и добавляли аскорбиновую кислоту, выступающую одновременно органической углеродсодержащей добавкой и мягким восстановителем. Для поддержания значения pH в диапазоне 3÷3.5 использовали 1М CH<sub>3</sub>COOH. Третий раствор готовили путем растворения эквимолярных количеств NaF and NH<sub>4</sub>F (99%) так, чтобы мольное соотношение Na:Co:F составляло 1:1:2. Далее, все три раствора сливали и взбалтывали до образования прозрачного раствора, затем диспергировали через форсунку в жидкий азот при постоянном перемешивании. После испарения азота полученный криогранулят помещали в сублиматор, где подвергали сублимационной сушке при давлении 0.2-0.5 мбар и постепенном повышении температуры от -40 до +30°C в течение 72 часов. Итоговый продукт формовали в таблетки и отжигали сначала при 350°C в течение 5 часов в высокочистом аргоне для удаления летучих компонентов и разложения органической составляющей. Продукт измельчали в шаровой мельнице и отжигали 600°С в потоке Ar в течение 1 часа с последующей закалкой до комнатной температуры.

#### 2.2.4. KVPO<sub>4</sub>F

Для синтеза KVPO<sub>4</sub>F на первом этапе в качестве прекурсора получали фосфат ванадия VPO4 двумя способами. В процессе керамического синтеза навески NH4VO3, NH4H2PO4, а также сахарозу в количестве 10-20% масс по отношению к конечному продукту смешивали и измельчали в шаровой планетарной мельнице под слоем ацетона. Полученную после высыхания на воздухе массу прессовали в таблетки и отжигали в токе Ar при 350-380°C в течение 7-15 часов. После медленного остывания до комнатной температуры вещество повторно перемалывали и прессовали в таблетки. Температуру отжига на второй стадии варьировали от 750 до 850°C, время – от 5 до 15 часов. Для криохимического синтеза стехиометрические количества NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> и NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, а также аскорбиновую кислоту в количестве 10-20% масс по отношению к конечному продукту растворяли в минимальном количестве дистиллированной воде при нагревании, полученные растворы сливали, тщательно перемешивали и доводили до объема 500 мл. Растворы диспергировали через форсунку в жидкий азот при постоянном перемешивании. После испарения азота полученный продукт помещали в сублиматор, где подвергали сублимационной сушке при давлении 0.2-0.5 мбар и постепенном повышении температуры от -40 до +30°C в течение 72 часов. Образовавшийся криогранулят отжигали в токе аргона при 800-850°С в течение 7-15 часов.

Полученный VPO<sub>4</sub> смешивали с эквимолярным количеством KHF<sub>2</sub> (количество остаточной сажи в фосфате VPO<sub>4</sub> определяли химически или методами термогравиметрии) и отжигали в потоке аргона при 600-650°C в течение 90 минут с последующей закалкой до комнатной температуры.

### 2.3. Методы исследования

### 2.3.1. Порошковая рентгеновская дифракция

Рентгенофазовый анализ образцов (РФА), а также уточнение кристаллической структуры проводили с использованием данных, полученных со следующих дифрактометров: камеры Гинье высокого разрешения IMAGE FOIL 670 фирмы Huber (геометрия на пропускание, позиционно-чувствительный детектор, монохроматор – Ge(111), CuKa<sub>1</sub> излучение ( $\lambda = 1.5406$  Å), интервал съемки 3-100° 20, Image Plate детектор), D8-advance фирмы Bruker (геометрия на отражение, CuKa излучение,  $\lambda = 1.5418$  Å), LynxEye детектор, интервал съемки 10-100° 20, скорость сканирования 0.2-1°/мин). Для обработки полученных дифрактограмм и проведения рентгенофазового анализа (РФА) образцов

53

использовали базы данных ICDD PDF2 и PDF4 (далее PDF) и программные пакеты WinXPow фирмы "STOE", Crystallographica и Origin 8.1.

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

Исследование морфологии образцов проводили с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6490LV (W-катод, 30 кВ), снабженного приставкой для микроанализа INCA Energy+ (Oxford, Si-(Li)-детектор), РЭМ высокого разрешения Supra 50 VP LEO (LaB<sub>6</sub>-катод с полевой эмиссией, In-Lens-детектор, 10÷20 кВ) с системой микроанализа INCA Energy 350X-Max 80 (Oxford, Si-(Li)-детектор), а также РЭМ CarlZeissNVision 40 (LaB<sub>6</sub>-катод с полевой эмиссией, In-Lens-детектор, 30 кВ) с системой микроанализа INCA Energy 350X-Max 80 (Oxford, Si-(Li)-детектор, 30 кВ) с системой микроанализа INCA Energy 350X-Max 80 (Oxford, Si-(Li)-детектор). Образцы помещали на проводящую углеродную ленту, приклеенную на алюминиевый держатель.

Для лучшего оттока электронов на поверхность образцов непосредственно перед изучением наносили слой металлического Cr или W толщиной 10 нм путем магнетронного напыления в Ar-плазме на установке Quorum Technologies Q150T Turbo-Pumped Sputter Coater / Carbon Coater.

# 2.3.3. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), электронная дифракция (ЭД), электронная микроскопия высокого разрешения (ЭМВР), электронная томография (ЭТ) и локальный рентгеноспектральный микроанализ (ПЭМ-ЛРСМА)

Образцы для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) готовили в сухом боксе в атмосфере Ar, путем диспергирования веществ в безводном гексане с последующим нанесением нескольких капель на медную сетку с углеродным покрытием. Чтобы предотвратить контакт с воздухом, образцы размещали внутри специализированного переносного вакуумного держателя (Gatan double tilt). Изображения ЭД и данные ЭТ получены с использованием просвечивающего микроскопа FEI Tecnai G<sup>2</sup> при напряжении 200 кВ. Темнопольная микроскопия в неупруго рассеянных электронах в сканирующем режиме, а также рентгеноспектральный микроанализ по 30 точкам выполнены на ПЭМ FEI Titan3 60-300 с коррекцией аберрации на напряжении 300 кВ Исследования проводились в лаборатории электронной микроскопии (ЕМАТ) Университета г. Антверпен (Бельгия).

54

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

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

# 2.3.5. Спектроскопия характеристических потерь энергий электронами (СХПЭЭ)

Монохроматические спектры характеристических потерь энергии электронами получены с использованием просвечивающего микроскопа FEI Titan3 60-300 с коррекцией аберрации на напряжении 120 кВ (разрешение по энергиям 0.175 эВ).

### 2.3.6. Порошковая нейтронная дифракция

Данные нейтронной порошковой дифракции получены с использованием порошкового дифрактометра высокого разрешения на тепловых нейтронах HRPT на источнике нейтронов SINQ (Swiss Spallation Neutron Source) на базе института Пауля Шеррера (Paul Scherrer Institute, PSI), Швейцария) на длине волны 1.494 Å при комнатной температуре.

### 2.3.7. Термический анализ

Термический анализ образцов проводили на термическом анализаторе (TG-DSC) STA-449 (Netzsch, Germany) в потоке высокочистого Ar или смеси Ar:O<sub>2</sub> (80:20), скорость нагрева 5-10 К/мин, выдержка 15-30 минут.

### 2.3.8. ИК-спектроскопия

ИК-спектры (650-4000 см<sup>-1</sup>) получали с использованием ИК-спектрометре Agilent Carry 630 FT-IR в режиме нарушенного полного внутреннего отражения.

### 2.3.9. Мессбауэровская спектроскопия

Железосодержащие образцы изучали методом ядерного гамма-резонанса (Мессбауэровской спектроскопии) на ядрах <sup>57</sup>Fe при комнатной температуре. В качестве источника γ-квантов использовали <sup>57</sup>Co в матрице родия (<sup>57</sup>Co/Rh). Изомерные сдвиги приводили относительно высокочистого α-Fe-стандарта. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программного пакета "UnivemMS". Измерения проводились на кафедре радиохимии химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова.

### 2.3.10. Уточнение кристаллической структуры

Уточнение кристаллических структур соединений методом Ритвельда проводили с помощью программного пакет JANA2006 [189] по данным нейтронной дифракции (Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F и NaLiCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F, для корректного уточнения позиций легких элементов), рентгеновской дифракции (KVPO<sub>4</sub>F) и электронной томографии (ЭТ) с электродных материалов (AVPO<sub>4</sub>F, A = K<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>), ввиду особенностей получения и малого количества образцов). В качестве исходных структурных моделей использовали Li<sub>2</sub>NiPO<sub>4</sub>F (Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F и NaLiCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F) и КFeSO<sub>4</sub>F (KVPO<sub>4</sub>F). Примесные фазы также включали в уточнение. Фон аппроксимировали полиномами Чебышева, для описания профиля использовали функцию псевдо-Войта. Выбор пространственные группы подтверждали анализом данных электронной дифракции. При уточнении с данных рентгеновской дифракции и томографии тепловые параметры приравнивали для атомов, занимающих эквивалентные позиции в структуре.

При уточнении кристаллической структуры электрохимически модифицированных материалов (Li,K)VPO<sub>4</sub>F по данным ЭТ участки обратной решетки получали путем отклонения гониометра в ручном режиме с шагом 1°. Обработка данных, а именно анализ разностного векторного пространства, индицирование и интегрирование интенсивностей рефлексов, проводили с помощью программного пакета JANA2006 [189]. По причине остаточных динамических эффектов, свойственных электронной дифракции, несколько рефлексов демонстрировали существенно отклоняющиеся значения интенсивностей. Таким образом, все рефлексы, для которых выполнялось неравенство |Fobs-Fcalc| > 35σ(F) (2.0%-3.9% от всех рефлексов) исключали из уточнения.

#### 2.3.11. Приготовление электролитов, электрохимические измерения

Необходимые количества этиленкарбоната растворяли в диэтилкарбонате в объемном соотношении 1:1. После полного растворения этиленкарбоната, смесь сушили над активированными молекулярныи ситами (диаметр пор не более 3 Å) в течение 12 часов. КРF<sub>6</sub> (0.6 М K<sup>+</sup> электролит) или NaClO<sub>4</sub> (1 M Na<sup>+</sup> электролит) сушили при комнатной температуре под вакуумом ( $p(O_2) < 10^{-2}$  атм.) в течение 12-16 часов, затем растворяли в приготовленном смеси карбонатов в инертной атмосфере. В качестве Li электролита использовали коммерческий 1 M LiPF<sub>6</sub> в EC/DEC.

Электродный материал готовили путем тщательного смешивания в ступке 70-75% масс. активного компонента, 10-15% ацетиленовой сажи (CarbonSuper-C) и 10-15% связующего

56

(поливинилидендифторид, пВдФ, в N-метил пирролидоне). Полученную пасту наносили на Al-фольгу по технологии DoctorBlade®. Из полученной после испарения растворителя фольги с нанесенным композитом вырезали электроды диаметром 10 и 16 мм, взвешивали и высушивали при 110°C в течение 8 часов под вакуумом ( $p(O_2) < 10^{-2}$  атм) для удаления адсорбированной воды и остатков N-метил пирролидона.

Измерения проводили в двухэлектродных прижимных ячейках (Swagelok®) или трехэлектродных стеклянных ячейках, которые собирали в сухом инертном боксе MBraun. В качестве противоэлектрода (анода) использовали металлические литий, натрий и калий или стеклоуглерод. Электродный потенциал измеряли относительно пары A<sup>+</sup>/A (A = Li, Na, K) или пары Ag<sup>+</sup>/Ag. В качестве сепаратора применяли боросиликатное стекловолокно.

Электрохимические измерения в Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> электролитах проводили в трехэлектродных стеклянных ячейках с рабочим объемом ~5 мл (цилиндрическая ячейка, диаметр 3 см). Противоэлектрод и электрод сравнения приготовлены путем нанесения металлического Li или Na на медную подложку (~1 см<sup>2</sup>). В случае K<sup>+</sup> электролита ввиду высокой реактивности металлического калия, использовали Ag<sup>+</sup>/Ag электрод сравнения, отделенного от пространства рабочего электрода и противоэлектрода, и графитовый противоэлектрод. Рабочий материал наносили на Pt фольгу (~0.5 см<sup>2</sup>), электрод располагали напротив противоэлектрода на расстоянии ~0.7-1 см для обеспечения оптимального линейного распределения тока. Электрод сравнения находился на расстоянии ~1 мм от рабочего электрода для минимизации омического сопротивления раствора электролита.

Циклические вольтамперограммы снимали во время третьего цикла (после стабилизации электрохимического отклика электрода). Коэффициенты диффузии определяли методом потенциостатического прерывистого титрования (potentiostatic intermittent titration technique, PITT) с шагом 10 мВ. В конце каждого шага, величина остаточного тока не превышала фонового значения (обычно, 1-3 мкА). Вычисление коэффициентов диффузии проводили в приближении, что размер частиц материала составляет 200 нм.

Электрохимические ячейки собирали в перчаточном инертном боксе, заполненном аргоном (MBraun,  $c(H_2O) < 0.1$  ppm,  $c(O_2) < 50$  ppm). Гальваностатические и потенциостатические измерения полученных катодных материалов проводили на потенциостате Biologic VMP-300 (программное обеспечение EC-Lab 10.44) при комнатной температуре.

57

### 2.4. Расчетные методы

### 2.4.1. Метод полиэдров Вороного-Дирихле

Анализ пространства в кристаллической структуре, доступного для катионов щелочных металлов, проводили методом разбиения на полиэдры Вороного-Дирихле (ПВД) с помощью программного пакета TOPOSPRO [190]. Методология анализа подробно описана в работах [191], [192]. Пустоты и каналы, подходящие для миграции катионов щелочных металлов, отбирали согласно геометрическим критериям:  $R_{SD}$  – радиус сферического домена пустоты, отвечающий радиусу сферы эквивалентного объема и  $R_{ch}$  – радиус канала,  $R_{ch} = R_{A+} + \langle R_{anion} \rangle$ .

### 2.4.2. Методы валентных усилий связи (ВУС)

Суммы валентных усилий связи (BVS, bond valence sum) рассчитывали согласно следующей формуле [193]:

$$BVS(A) = \sum_{X} s_{A-X} = \sum_{j} e^{\frac{R_0 - d_j}{b}}$$

где  $d_j$  – длина связи,  $R_0$  и b – табулированные константы.

Построение трехмерных карт сумм валентностей связи проводили с помощью программы 3DBVSMAPPER program (алгоритм BVSM) [194] с пространственным разрешением 0.2 Å. Ключевая характеристика такого построения – отклонение значений сумм BVC для рассматриваемого иона. Чем выше это отклонение в конкретной области пространства, тем меньше вероятность нахождения иона в данной области или прохождения через нее. Обычно отклонение BVC иона не должно превышать 10-15% от его валентности (формальной степени окисления, взятой по модулю). Следует отметить, что данный метод не учитывает кулоновское отталкивание между одноименно заряженными ионами, поэтому в процессе работы 3DBVSMAPPER генерирует ограничительные сферы вокруг атомов, чтобы избежать расчета и дальнейшего построения лишенных физического смысла участков карт.

Значения отклонений ВУС можно перевести в энергетическую шкалу согласно следующей формуле [195]:

$$E(A) = D_0 \left| \sum_{X} s_{A-X} - V_{id}(A) \right|^g + E_{asym} + E_{rep}$$

где E(A) – энергия иона A в данной точке пространства,  $E_{asym}$  – добавка к энергии за счет асимметрии координационного окружения рассматриваемого иона,  $E_{rep}$  определяет энергию

кулоновского отталкивания,  $V_{id}(A)$  – значение «идеальной» валентности иона A, соответствующая модулю его заряда, например, 1 для Li. Коэффициенты  $D_0$  и g и подходящее выражение для  $E_{asym}$  могут быть получены эмпирически из потенциала Морзе [196]. Данный подход также реализован в программе 3DBVSMAPPER (алгоритм BVEL). В рамках алгоритма BVEL, энергию активации диффузии ( $E_a$ ), определяли, как разницу между энергией E(A), при которой доступные для миграции участки кристаллического пространства становятся протяженными, и минимальной энергией  $E_{min}$  по всему объему кристалла. Стоит отметить, что величины энергии активации хорошо коррелируют с результатами высокоточных расчетных методов на основе ТФП [197].

### 2.4.3. Методы теории функционала плотности (DFT-NEB)

Энергетические барьеры диффузии для Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F рассчитывали с помощью теории функционала плотности (DFT-NEB, density functional theory nudged elastic bands) [198] в приближении обобщенного градиента (generalized gradient approximation, GGA) с Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) обменно-корреляционном функционалом в базисе плоских волн [199], реализованном в программном пакете VASP (Vienna ab-initio simulation package). Во всех расчетах использовали  $4 \times 4 \times 4$  массив k-точек, пороговая энергия была установлена на 600 эВ, вычисления проводили в ячейке размером  $1 \times 2 \times 1$  (a = 10.288 Å, b = 12.810 Å, c = 10.688 Å, V = 1408.56 Å<sup>3</sup>) состава Li<sub>32</sub>Co<sub>16</sub>P<sub>16</sub>O<sub>64</sub>F<sub>16</sub> без коррекции Хаббарда (U). Геометрическую форму и объем ячейки фиксировали. Для визуализации диффузионных путей использовали программный пакет VESTA [200].

Средний электродный потенциал рассчитывали согласно следующей формуле:

$$eV = \frac{E(x_1) - E(x_2)}{x_1 - x_2} - E(Li),$$

где E(x) – энергия Li<sub>2-x</sub>CoPO<sub>4</sub>F на формульную единицу, E(Li) – энергия кристаллического лития на атом. Расчеты проводили для x = 0, 1, 1.5 и 2 в приближении обобщенного градиента с поправкой Хаббарда (GGA+U). Значение параметра U для Co установили на уровне 5.7 эВ [154], отсечка по энергии – 400 эВ (3×5×3 система k-точек для оптимизации, 9×15×9 для вычислений в заданной точке). По умолчанию предполагалось ферромагнитное спиновое упорядочение. Равновесную геометрию элементарной ячейки находили путем сканирования по объему с последующей аппроксимацией параметров ячейки полиномом 4 степени.

### 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F

### 3.1.1. Синтез и кристаллическая структура

Для получения фторидофосфата лития и кобальта был выбран твердофазный метод синтеза с предварительной гомогенизацией исходных реагентов с использованием криохимического подхода (сублимационной сушки), что гарантирует однородность фазового состава и, как следствие, минимизацию числа и количества примесных фаз, а также снижение температуры синтеза. Из-за крайне малой растворимости LiF, синтез конечного продукта проводили в две стадии. На первом этапе, гомогенный раствор, содержащий Li:Co:P в соотношении 1:1:1 по молям, получали криогранулят для LiCoPO4, который впоследствии отжигали согласно методике, описанной в экспериментальной части. Затем, полученный однофазный LiCoPO4 смешивали с LiF для получения Li<sub>2</sub>CoPO4F. Одна из основных проблем при синтезе Li<sub>2</sub>CoPO4F заключается в метастабильности данной фазы, поэтому возникает необходимость тщательного соблюдения температурного режима и времени отжига, а также использования закалки, поскольку при медленном остывании искомая фаза разрушается [137, 147].

С использованием данного метода было получено ~5 г Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F для проведения нейтронографических исследований кристаллической структуры. Применение нейтронной дифракции обусловлено наличием в составе легких атомов, таких как литий, положение которых не может быть с большой степенью достоверности определено методами дифракции рентгеновского излучения. Надежное определение позиций Li позволит сделать качественные выводы об их структурной доступности, участии в процессе диффузии.

Нейтронограмма порошка Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F, а также уточнённые параметры элементарной ячейки приведены на рисунке 24. Координаты атомов и параметры теплового смещения представлены в таблице 8, нумерация позиций приведена в соответствие со структурной моделью [136] для последующего сравнения, межатомные расстояния указаны в таблице 9.



Рисунок 24. Экспериментальная, рассчитанная и разностная нейтронограммы Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F. Вертикальными линиями отмечены позиции рефлексов примесей LiF (1.6 % масс.) и Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (3.5 % масс.), а также основной фазы Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F, обозначена как LCPOF; *Pnma*, a = 10.4528(2) Å, b = 6.38667(10) Å, c = 10.8764(2) Å, V = 726.10(2) Å<sup>3</sup>,  $R_{\rm F} = 0.0145$ ,  $R_{\rm p} = 0.0257$ ,  $R_{\rm wp} = 0.0321$ , GOF = 1.76.

Кристаллическая структура Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F изображена на рисунке 25. Атомы Со занимают две кристаллографически независимые позиции, образуя искаженные октаэдры CoO<sub>4</sub>F<sub>2</sub> с *транс*-конфигурацией атомов F и более длинными расстояниями Co–F в сравнении с Co–O. Цепочки связанных по ребрам O–F октаэдров CoO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, простирающиеся вдоль направления *b*, связаны между собой тетраэдрами PO<sub>4</sub> по вершинам в трехмерный полиэдрический каркас, формирующий полости и пустоты, в которых находятся атомы Li.

Атомы Li занимают три неэквивалентные позиции Li1, Li2 и Li3, координированные атомами O и F (рисунок 25). Li1 имеет квадратно-пирамидальное окружение из 4 атомов кислорода и одного атома фтора, который находится в плоскости основания пирамиды на значительно большем расстоянии Li1–F2 (2.336 Å). Атом F1, отдаленный на 2.621 Å также может быть включен в координационное окружение, приводя к [5+1] координации позиции Li1. Окружение Li2 представляет собой довольно искаженный октаэдр с *транс*расположением атомов фтора, находящихся на 1.913 Å (F1) и 2.361 Å (F2), что представляет собой наименьшее и наибольшее расстояния среди всех Li2–X. Координационная сфера атома Li3 включает 4 атома кислорода и один атом фтора, находящийся на ближайшем расстоянии (длина связи Li3–F2 составляет 1.866 Å). Атомы Li в позиции Li1 обладают

примерно вдвое большим тепловым параметром по сравнению с Li2 и Li3, что косвенно свидетельствует об их большей подвижности в структуре.



Рисунок 25. Полиэдрическое представление кристаллической структуры Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F (слева) и координационное окружение позиций атомов лития: Li2 (октаэдр), Li1 (квадратная пирамида/искаженный октаэдр), Li3 (квадратная пирамида) (справа).

Одной из характерных особенностей фторсодержащих неорганических систем является возможное замещение фтора атомами кислорода или ОН-группами. Для исследования замещения F/OH был проведен анализ методом Фурье ИК-спектроскопии (рисунок 26). Полос поглощения в области 2500-4000 см<sup>-1</sup>, характерных для кристаллических ОН-групп, а также адсорбированной или кристаллизационной воды, обнаружено не было. Группа полос поглощения в диапазоне 950-1150 см<sup>-1</sup> относится к асимметрическим валентным колебаниям PO<sub>4</sub> группы.



Атом	Позиция	x/a	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U <sub>iso</sub> , Å <sup>2</sup>
Li1	8 <i>d</i>	0.7590(8)	0.9845(11)	0.6627(7)	0.029(2)
Li2	4 <i>c</i>	0.9719(9)	0.75	0.7244(8)	0.017(2)
Li3	4 <i>c</i>	0.2686(11)	0.25	0.5822(9)	0.014(2)
Co1	4 <i>a</i>	0	0	0	0.0104(12)
Co2	4 <i>b</i>	0	0	0.5	0.0096(12)
P1	4 <i>c</i>	0.7561(3)	0.75	0.9204(2)	0.0065(5)
P2	4 <i>c</i>	0.0219(3)	0.25	0.7422(3)	0.0068(6)
01	8 <i>d</i>	0.8104(2)	0.9461(3)	0.9839(2)	0.0081(3)
02	4 <i>c</i>	0.6101(2)	0.75	0.9432(2)	0.0093(5)
03	4 <i>c</i>	0.7832(3)	0.75	0.7841(2)	0.0101(6)
O4	8 <i>d</i>	-0.03317(15)	0.4453(3)	0.6797(2)	0.0100(4)
05	4 <i>c</i>	0.1697(2)	0.25	0.7433(3)	0.0125(5)
06	4 <i>c</i>	-0.0264(3)	0.25	0.8797(3)	0.0069(5)
F1	4 <i>c</i>	0.0578(3)	0.75	0.8798(3)	0.0112(6)
F2	4 <i>c</i>	0.8650(3)	0.75	0.5332(2)	0.0104(5)

Таблица 7. Атомные координаты и параметры теплового смещения для Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F.

До настоящего исследования основной структурной моделью для Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F, используемой в литературе, считалась модель, предложенная в работе [136], уточненная по данным электронной дифракции с прецессией пучка, которая, как известно, не относится к методам прецизионного определения/уточнения кристаллической структуры. Уточнение структуры по данным порошковой нейтронной дифракции в данной работе позволило значительно повысить точность определения координат атомов в Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F, включая легкие атомы в среднем на 1-2 порядка величины и, при этом уменьшить статистические ошибки.

Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å
Li1–O1	2.126(8)	Co1–O1	$2.019(2) \times 2$
Li1–O3	2.013(8)	Co1–O6	$2.086(2) \times 2$
Li1–O4	2.225(8)	Co1–F1	$2.152(2) \times 2$
Li1–O5	2.190(7)	Co2–O2	$2.063(2) \times 2$
Li1–F2	2.336(8)	Co2–O4	$2.015(2) \times 2$
Li2–O2	2.327(10)	Co2–F2	$2.161(2) \times 2$
Li2–O3	2.073(10)	P1O1	$1.538(2) \times 2$
Li2–O4	$2.004(3) \times 2$	P1O2	1.543(4)
Li2–F1	1.913(10)	P1-O3	1.513(4)
Li2–F2	2.361(10)	P2–O4	$1.537(2) \times 2$
Li3–O1	2.117(4) × 2	P205	1.541(4)
Li3–O5	2.026(9)	P206	1.573(4)
Li3–O6	2.199(10)		
Li3–F2	1.866(10)		

Таблица 8. Основные межатомные расстояния в Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F.

#### 3.1.2. Диффузионная система Li

Известно, что как подвижность, так и структурная «доступность» атомов лития в кристаллической структуре в значительной степени определяют электрохимическое поведение катодных материалов. Поэтому, детальное исследование закономерностей ионного транспорта способствует пониманию механизмов улучшения практических характеристик, что особенно важно при поиске и разработке новых материалов для высокомощных применений. Анализ ионного транспорта в Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F проведен кристаллохимическими (ПВД и ВУС) и квантовомеханическими (ТФП) методами.

Согласно методу ПВД, набор доступных для миграции ионов лития пустот и каналов формирует одномерный путь миграции вдоль направления [010], (рисунок 27) охватывающий все три неэквивалентных позиции лития. Наибольшие по размеру пустоты и каналы находятся вблизи атомов лития в позициях Li1 и Li3, которые обладают более пространственно свободным координационным окружением (располагаются в базальной плоскости квадратных пирамид Li(1,3)O<sub>4</sub>F), в отличие от атомов Li2, располагающихся в

центре практически симметричного октаэдра Li(2)O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>. Тем не менее, согласно полученным результатам, при этом не одна из позиций не является закрытой или блокированной полиэдрическим каркасом.

Поиск путей диффузии методом ВУС приводит к схожей картине: диффузионная подсистема состоит из одномерных каналов вдоль оси *b* с аналогичной результатам метода ПВД геометрией (рисунок 27).



Рисунок 27. Сравнение топологии диффузионных путей, полученных методами А) ПВД (R<sub>SD</sub> = 1.3 Å, R<sub>ch</sub> = 1.8 Å) и Б) ВУС ( $\Delta$ BVS = 0.1). Светло-зеленые сферы и цилиндры соответствуют пустотам и каналам соответственно. Величина отклонения значений сумм ВУС ранжирована в цветовой палитре.

Стоит отметить различия в двух симметрически неэквивалентных переходах Li1–Li1. Первый характеризуется низкими значениями отклонений ВУС, в то время как другой – высокими, одновременно являясь нереализуемым с точки зрения метода ПВД. В то же время, метод ВУС достоверно воспроизводит результаты метода ПВД, не предлагая альтернативных путей миграции.

Несмотря на некоторые преимущества метода ВУС над ПВД, оба метода базируются на статическом представлении кристаллической структуры, не принимая во внимание возможные искажения решетки и атомные смещения во время диффузии подвижного иона. Данные кристаллохимические методы дают лишь первичную оценку диффузионной подсистемы и используются для получения предварительных данных. Однако карты миграции ионов Li<sup>+</sup>, полученные с помощью указанных методов, отлично коррелируют как

с экспериментальными данными, так и с результатами более точных расчетных подходов, основанных на молекулярной динамике или теории функционала плотности.

На следующем этапе исследования ионного транспорта в Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F использовали методы теории функционала плотности. Рассмотрены 6 переходов между ближайшими позициями атомов Li: три перехода (пути 1-3, рисунок 28), доступные для миграции согласно результатам ПВД и ВУС, и 3 дополнительные (пути 4-6, рисунок 28), несмотря на их недоступность для диффузии исходя из статической модели.



Рисунок 28. Анализ диффузионной системы методом ТФП (density functional theory – nudged elastic bands, DFT-NEB). Зеленым цветом отмечены пути, полученные методами ПВД и ВУС, желтым – дополнительно рассмотренные пути миграции.

Энергетические профили для путей 1-6, рассчитанные методами ТФП, представлены на рисунке 29. Под энергетическим барьером для неэквивалентных переходов будем понимать максимальную энергию активации между переходами в обоих направлениях. Например, для перехода Li1–Li2 вдоль пути 1, энергетический барьер составляет 0.35 эВ. Стоит отметить, что асимметричные энергетические профили свидетельствуют о явных термодинамических различиях при миграции ионов в различных направлениях. Энергетические барьеры для путей 1-6 сведены в таблице 10.





Li<sub>31</sub>Co<sub>16</sub>P<sub>16</sub>O<sub>64</sub>F<sub>16</sub>). Li1,2,3 обозначают начальное и конечное положения вакансии. Например, миграцию вакансии по пути 1 можно описать следующим уравнение Крегера-

Винка: 
$$V_{Li1} + Li_{Li2}^{\times} \rightarrow V_{Li2} + Li_{Li1}^{\times}$$
.

Путь	Длина пути, Å	Переход	<i>Е</i> <sub>a</sub> , эВ
Путь 1	3.677	Li1↔Li2	0.35
Путь 2	3.330	Li1↔Li1	0.12
Путь 3	3.130	Li3↔Li1	0.43
Путь 4	3.110	Li3↔Li1	0.34
Путь 5	3.167	Li1↔Li1	0.41
Путь б	2.416	Li1↔Li2	0.37

Таблица 9. Длина путей и величины энергетических барьеров в Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F.

Стоит отметить, что пути 4–6, которые недоступны для миграции ионов Li<sup>+</sup> с точки зрения кристаллохимических методов, характеризуются довольно низкими энергетическими барьерами (0.34-0.41 эВ, таблица 10). Причина заключается в том, что и ПВД, и методы ВУС базируются на статической модели кристаллической структуры, согласно которой игнорируются возможные искажения решетки при диффузии подвижного иона. В свою очередь, релаксация решетки методами ТФП показывает, что, к примеру, геометрически диаметр канала диффузии ионов Li<sup>+</sup> по пути 6 увеличивается почти на 0.3 Å ввиду удлинения

ребра ОЗ-О4. В более широком смысле это означает, что прямой геометрический анализ может оказаться недостаточным для предсказания диффузии через каналы, диаметр которых меньше R<sub>ch</sub>, заданного в параметрах метода. В общем случае, такие каналы стоит проанализировать методами ΤΦΠ. Однако, если дополнительно речь идет 0 плотноупакованных структурах или весьма «жестких» каркасах, для которых не характерно значительного изменения параметров решетки при де/интеркаляции Li<sup>+</sup>. то кристаллохимические методы не уступают квантовохимическим и даже опережают их в скорости построения карт миграции практически без потери точности (рисунок 30).



Рисунок 30. Сравнение геометрии и топологии путей диффузии Li<sup>+</sup>, полученных кристаллохимическими и квантовохимическими методами.

Другая особенность диффузионной подсистемы заключается в почти четырехкратной разнице в энергетических барьерах для двух симметрически неэквивалентных переходов Li1↔Li1 (путь 2, 0.12 эВ и путь 5, 0.41 эВ). Возможная причина вероятно заключается в соседних концевых атомах кислорода O3 и O5 соответствующих фосфатных групп P1O<sub>4</sub> и P2O<sub>4</sub>, которые направлены к центру каналов. Эти так называемые «болтающиеся» атомы кислорода обычно характеризуются повышенной электронной плотностью, поскольку не координируются другими атомами решетки, кроме фосфора, как например атомы кислорода, входящие в координационное окружение кобальта. Электронная плотность/отрицательный заряд на атомах O3 и O5 может быть перераспределена/скомпенсирован в результате формирования связей с ионами Li<sup>+</sup>. Таким образом, атомы Li1 должны быть более прочно связаны с атомами O3 и O5 в сравнении с другими атомами кислорода. Более того,

межатомное расстояние Li1–O3 является более коротким, чем Li1–O5 на приблизительно 0.2 Å (рисунок 35), что предполагает более высокую энергию, необходимую для разрыва связи и, как следствие, больший энергетический барьер.



Рисунок 31. А) Схематическое представление миграции Li<sup>+</sup> вокруг концевых атомов О3 и О5 соответствующих фосфатных групп. Б) Диффузионная подсистема (пути 1-6) в Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F и энергетические барьеры согласно методам ТФП.

Стоит отметить, что диффузия ионов Li<sup>+</sup> вдоль путей 1-6 сопровождается крайне низкими энергетическими барьерами (0.12-0.43 эВ), что значимо меньше, в сравнении с барьерами для хорошо известного LiCoO<sub>2</sub> (0.5 эВ). Все три атома Li могут участвовать в диффузионном процессе, что соответствует трехмерной карте миграции. Полученные результаты согласуются с исследованием, проведенным методами молекулярной динамики [119].

### 3.1.3. Расчет электродных потенциалов в Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F

Несмотря на трехмерную диффузионную сеть, охватывающую все три позиции Li, соответствующие двум эквивалентам Li на формульную единицу, вопрос о возможности извлечения более одного атома Li все еще остается открытым, поскольку в литературе не было найдено подтверждающих или опровергающих надежных данных.

Помимо энергетических барьеров, возможность де/интеркаляции Li из конкретной позиции значимо определяется величиной соответствующего электродного потенциала. В случае Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F, извлечение второго эквивалента Li предположительно происходит в области крайне высоких потенциалов (выше 5 вольт). К сожалению, экспериментальное исследование электрохимического поведения материала при столь высоких потенциалах существенно затрудняется сопутствующими паразитными процессами, связанными с разложением компонентов электролита. В связи с чем для оценки значения электродных

69

потенциалов мы использовали расчётные методы, основанные на теории функционала плотности.

Поскольку достоверные структурные данные получены только для исходного Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F, начальные геометрии для частично и полностью деинтеркалированных состояний (Li<sub>2-x</sub>CoPO<sub>4</sub>F, x = 1, 1.5, 2) для ТФП вычислений были подготовлены вручную на основе модели последовательного извлечения атомов Li. Согласно данной модели, в первую очередь происходит деинтеркаляция Li1, что подтверждается данными рентгеновской дифракции [147] и ЯМР [144] на ядрах Li, затем (а) Li2 (x = 1.5) и Li3 (x = 2) или наоборот (b) Li3 (x = 1.5) и Li2 (x = 2). Преимущественное извлечение Li из позиции Li1 также подтверждается расчетом энергий образования вакансии в исходной структуре: для Li1 (2.309 эВ) данная энергия на 0.2-0.3 эВ ниже, чем для Li2 и Li3 (2.517 эВ и 2.602 эВ соответственно). Начальные параметры элементарной ячейки для составов x = 1, 1.5, 2 соответствовали параметрам электрохимически окисленного Li<sub>1+β</sub>CoPO<sub>4</sub>F, уточненным по данным рентгеновской дифракции. Рассчитанные параметры элементарной ячейки представлены в таблице 11.

При последовательном извлечении атомов Li, элементарная ячейка не испытывает значительного изменения своего объема, что свидетельствует о стабильности полиэдрического каркаса Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F. В процессе деинтеркаляции протекают два конкурирующих процесса, которые влияют на изменение параметров: уменьшение из-за уменьшения ионного радиуса Co<sup>n+</sup> (n > 2) по сравнению с Co<sup>2+</sup> и увеличение за счет кулоновского отталкивания атомов анионной подрешетки с сопутствующим кооперативным вращением октаэдров Co. В результате, объем элементарной ячейки полностью теоретически деинтеркалированного CoPO<sub>4</sub>F всего лишь на 4.1 % больше объема исходной фазы (таблица 11). Для сравнения изменение объема LiFePO<sub>4</sub> составляет 6.8% [69], а LiVPO<sub>4</sub>F – 8.5% [152]).

х в Li <sub>2-x</sub> CoPO <sub>4</sub> F		<i>a</i> , Å	b, Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>
0	эксп.	10.4528(2)	6.38667(10)	10.8764(2)	726.10(2)
0	расч.	10.5657	6.4465	10.9873	748.37
1	эксп.	10.855(5)	6.271(2)	11.018(6)	750.0(8)
-	расч.	10.9405	6.2413	11.2189	766.05
15	расч. (а) Li2	10.9602	6.2512	10.8970	746.60
1.0	расч. (b) Li3	10.8636	6.2060	11.0452	744.66
2	расч.	10.9933	6.2224	11.0456	755.57

Таблица 10. Экспериментальные и рассчитанные (GGA+U) параметры элементарной ячейки для Li<sub>2-x</sub>CoPO<sub>4</sub>F (x = 0, 1, 1.5, 2).

Полученные значения электродных потенциалов в зависимости от содержания Li представлены на рисунке 32.



Рисунок 32. Рассчитанные потенциалы де/интеркаляции Li<sup>+</sup> в Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F согласно ступенчатой модели.

Извлечение атомов Li из позиции Li1 характеризуется электродным потенциалом 4.84 В отн. Li<sup>+</sup>/Li (рисунок 32), что отлично согласуется с экспериментально наблюдаемыми значениями (4.8-4.9 В [139, 142, 143]. Однако, столь высокое значение потенциала находится практически на границе устойчивости коммерческих электролитов. Обычно, для полного извлечения одного эквивалента Li из Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F требуется либо использование специальных добавок для электролита, повышающего его стабильность [143, 144], либо создание специальных защитных покрытий на поверхности частиц материла [141, 142].



Рисунок 33. А) Плотности состояний (pDOS) для Li<sub>2-x</sub>CoPO<sub>4</sub>F. Б) Плотности состояний pDOS для различных кристаллографических позиций атомов кислорода.

Дальнейшее увеличение потенциала до 5.24 В (для Li2 (a)) или 5.14 В (для Li3 (b)) вероятно будет соответствовать деинтеркаляции половины второго эквивалента Li. Извлечение же последней четверти атомов Li должно сопровождаться еще более высокими значениями потенциалов 5.40 В или 5.49 В (для Li3 (a) и Li2 (b) соответственно), при которых может происходить сопутствующее окисление анионной подрешетки, согласно анализу плотности состояний для Li<sub>2-x</sub>CoPO<sub>4</sub>F (рисунок 33), который демонстрирует увеличение плотностей состояний кислорода вблизи уровня Ферми с увеличением x, что свидетельствует о выраженной тенденции к окислению кислорода, начиная с x = 1 и прогрессируя при бо́льших x (рисунок 33, Б). В то же время, для Li<sub>2-x</sub>CoPO<sub>4</sub>F возможно образование антиструктурных Li/Co дефектов, что предположительно наблюдается для изоструктурного Li<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F [149].

Несмотря на то, что согласно вычислениям по методу ТФП, все три позиции Li могут участвовать в диффузионном процессе, величины рассчитанных электродных потенциалов, находящиеся далеко за пределами окна стабильности большинства коммерчески доступных
электролитов, свидетельствуют о невозможность извлечения второго эквивалента атомов Li ввиду проблем с активной деградацией электролитов и/или возможного окисления кислородной анионной подрешетки.

## 3.2. Li<sub>2</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>F

Согласно литературным данным, существует «химическое» решение проблемы отсутствия высоковольтного электролита: результаты компьютерного моделирования в работе [148] показали, что частичное замещение кобальта на железо в данном структурном типе с образованием твердых растворов Li<sub>2</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>F может понизить средний электродный потенциал материала по сравнению с незамещенным Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F, таким образом доводя его до значений, входящих в окно стабильности существующих электролитов. Более того, анализ плотности состояний для Li<sub>2</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>F обнаружил наличие значительной гибридизации

Fe-3d, Co-3d состояний вблизи уровня Ферми, что подразумевает более высокую электропроводность для замещенных соединений.

Известно, что Li<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F, изоструктурный Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F, не образуется прямым взаимодействием LiFePO<sub>4</sub> и LiF. Это связано с термодинамической нестабильностью структурного типа в случае железа в связи с увеличением радиуса переходного металла  $(r(Fe^{2+}) = 0.78 \text{ Å} \text{ по сравнению с } r(Co^{2+}) = 0.745 \text{ Å})$ . Поэтому в случае твердого раствора Li<sub>2</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>F имеет место ограниченная область гомогенности, границы которой необходимо было установить.

На основании ранее полученных данных нашей научной группой о системе марганецзамещенных фторидофосфатов, Li<sub>2</sub>Co<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>F, установлено, что область гомогенности твердого раствора ограничена значением x = 0.1 по причине существенной разницы в радиусах катионов (r(Mn<sup>2+</sup>) = 0.82 Å, r(Co<sup>2+</sup>) = 0.745 Å). Таким образом, было предположено существование определенного значения среднего радиуса катиона переходного металла M<sup>2+</sup> в Li<sub>2</sub>MPO<sub>4</sub>F, при превышении которого возникает неустойчивость кристаллической структуры. Средний радиус (Co<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>)<sup>2+</sup> в Li<sub>2</sub>Co<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>PO<sub>4</sub>F составляет 0.754 Å. Наиболее близкое значение имеет средний радиус (Co<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>)<sup>2+</sup> в Li<sub>2</sub>Co<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>PO<sub>4</sub>F – 0.755 Å. По этой причине оптимизацию условий синтеза твердых растворов Li<sub>2</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>F проводили непосредственно на составе x = 0.3.

На рисунке 34 представлены дифрактограммы образцов после отжига смеси LiCo<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>PO<sub>4</sub> и LiF при различных температурах. Длительность отжига составила 1 час, нагрев до температуры отжига – 3 часа.



Рисунок 34. Дифрактограммы образцов Li<sub>2</sub>Co<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>PO<sub>4</sub>F, полученных после отжига смеси LiCo<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>PO<sub>4</sub> и LiF при различных температурах отжига. Рефлексы, характерные для металлического Co, CoO и LiCo<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>PO<sub>4</sub>, обозначены соответствующими символами.

Согласно данным РФА, частичное взаимодействие между LiCo<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>PO<sub>4</sub> и LiF с образованием фторидофосфатной фазы начинается при температурах выше 700°С, однако превалирующей фазой остается LiCo<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>PO<sub>4</sub>. По мере роста температуры происходит увеличение доли фторидофосфатной фазы, которая достигает максимума при температурах 740-750°С. Дальнейшее увеличение температуры (760°С и выше) сопровождается плавлением образца с появлением примеси оксида кобальта CoO. Таким образом, отжиг при 750°С является оптимальным для получения чистого Li<sub>2</sub>Co<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>PO<sub>4</sub>F. Оптимизация времени нагрева и отжига позволяет получить фторидофосфаты Li<sub>2</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>F с различной степенью замещения (x = 0.1-0.3, рисунок 35). Рассчитанные параметры элементарной ячейки Li<sub>2</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>F (пр. группа *Pnma*) приведены в таблице 12



Рисунок 35. Дифрактограммы образцов Li<sub>2</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>F (x = 0.1, 0.2, 0.3), полученных после отжига смеси LiCo<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>PO<sub>4</sub> и LiF при обозначенных температурах.

Рентгенофазовый анализ выявил наличие примесей (Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и Co) в незначительных количествах (таблица 12). К сожалению, в описанных случаях образование металлического кобальта неизбежно по термодинамическим причинам: восстановление Co<sup>2+</sup> до Co (мет.) происходит ввиду недостаточного парциального давления кислорода. Из полученных данных также следует, что с ростом степени замещения, необходима более высокая температура отжига.

С увеличением степени замещения Co<sup>2+</sup> на бо́льший по радиусу Fe<sup>2+</sup> наблюдается закономерный рост объема элементарной ячейки (таблица 12).

v	Парамет	тры элемента	Примеси		
Λ	<i>a</i> , Å	b, Å	<i>c</i> , Å	V, Å <sup>3</sup>	примеен
0.1	10.444(2)	6.3865(8)	10.871(2)	727.4(3)	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (~1%), Co (1%)
0.2	10.449(3)	6.402(2)	10.880(2)	728.2(3)	Co (2%)
0.3	10.441(1)	6.414(2)	10.886(2)	729.0(1)	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (~3%), Co (2%)

Таблица 11. Параметров элементарной ячейки для  $Li_2Co_{1-x}Fe_xPO_4F$  (x = 0.1, 0.2, 0.3)

Попытки более глубокого замещения  $Co^{2+}$  на  $Fe^{2+}$  (x = 0.4, 0.5) в рамках данного структурного типа приводят к получению многофазных образцов. Образующиеся при этом фторидофосфатные фазы имеют параметры элементарной ячейки, близкие к таковым для Li<sub>2</sub>Co<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>PO<sub>4</sub>F. Таким образом, была установлена граница образования твердого раствора фторидофосфата на уровне  $x \approx 0.3$ .

На рисунке 35 представлена микрофотография образца состава Li<sub>2</sub>Co<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>PO<sub>4</sub>F.



Рисунок 36. Микрофотографии A) Li<sub>2</sub>Co<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>PO<sub>4</sub>F, увеличение 20000 раз, Б) исходного LiCo<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>PO<sub>4</sub>, увеличение 50000 раз.

 $Li_2Co_{0.7}Fe_{0.3}PO_4F$ , полученный керамическим методом, имеет хорошо закристаллизованные частицы с линейными размерами, достигающими 3-5 мкм, что значительно превышает таковые величины для частиц исходного фосфата  $LiCo_{0.7}Fe_{0.3}PO_4$ : 100-500 нм (рисунок 36, Б). Это можно объяснить эффектом конгруэнтного плавления ввиду образования эвтектики, характерным для многих фторидов щелочных и щелочноземельных металлов, в частности LiF, что в итоге приводит к ускорению процессов кристаллизации и росту более крупных кристаллитов. Стоит отметить, что для данной системы твердых растворов не удалось синтезировать углеродсодержащий композит по причине активного восстановления  $Co^{2+}$  до металлического кобальта.

# 3.3. LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F

Идея «расширения» элементарной ячейки, использовавшаяся в синтезе LiNaFePO<sub>4</sub>F [149], позволила предположить, что дальнейшее замещение Со на Fe (x > 0.3) может стать возможным путем одновременного частичного замещения ионов Li<sup>+</sup> в каналах вдоль направления *b* на бо́льшие по радиусу ионы Na<sup>+</sup>, в результате чего происходит стабилизация полиэдрического каркаса данного структурного типа.

В качестве источника Na<sup>+</sup> использовали фторид натрия, NaF, который добавляли в необходимом соотношении с LiF к полученному ранее LiCo<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> (x > 0.3) и подвергали термической обработке, варьируя как температуру отжига, так и длительность нагрева. Так, синтез натрийсодержащих фаз протекает при более низких температурах, чем Li<sub>2</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>F (600÷630°C по отношению к 700÷750°C), что, снизило вероятность восстановления ионов Co<sup>2+</sup> до металлического Co. При этом, стоит отметить, что соединение состава LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F, например, может быть получено непосредственно из исходных реагентов в режиме свободного остывания печи (т.е. без предварительного синтеза фосфата LiCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> и без использования закаливания), что косвенно может свидетельствовать о большей устойчивости рассматриваемого структурного типа для данного состава.

### 3.3.1. Кристаллическая структура

Образец LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F для уточнения кристаллической структуры получен керамическим методом, как описано в экспериментальной части. Фазовый анализ образца обнаружил наличие примесей LiCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> и Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> в небольших количествах (2.3% и 1.4% масс. соответственно). Соотношение Со, Fe и P в образце, найденное методом ПЭМ-ЛРСА по 40 спектрам, составляет 0.52(3):0.48(3):1.17(6) соответственно, что близко к приписываемой формуле.

Сингония и пространственная группа LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F подтверждена методом электронной дифракции (рисунок 37). Условия погасания, полученные по данным ЭД, 0kl: k + l = 2n, hk0: h = 2n согласуются с пространственной группой *Pnma*. Серии рефлексов, не удовлетворяющие данной пр. группе, такие как h00: h = 2n + 1 и 00l: l = 2n + 1 в зоне [010] и 0k0: k = 2n + 1 в зоне [001], возникают в результате двойной дифракции электронов.



Рисунок 37. Изображения ЭД для LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F зон [100], [010] и [001].

Уточнение кристаллической структуры LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F проведено по данным дифракции нейтронов с использованием LiNaFePO<sub>4</sub>F в качестве исходной модели [149], при этом примесные фазы (LiCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> и Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) также включены в уточнение. Известно, что нейтронная дифракция чувствительна как к легким, так и ко многим близко расположенным периодической системе элементам, в что позволяет уточнять заселенности и разупорядочение в позициях как щелочных металлов (Na/Li), так и d-металлов (Co/Fe), благодаря значимо отличающимся длинам рассеяния нейтронов (9.45 и 2.49 фм соответственно). Уточнение смешанных заселенностей Na/Li для всех трех позиций щелочного металла показало незначительное разупорядочение (менее 2%), поэтому при финальном уточнении были зафиксированы полные заселенности для данных позиций. Соотношение Fe/Co для позиций d-металла соответствует немного более преимущественной заселенности позиции M2 атомами Со, по сравнению с позицией M1, хотя соотношение Со/Fe для двух позиций отличается от 50:50 не более чем на 5%. Данное незначительное упорядочение позиций согласуется с данными компьютерного моделирования [148], предполагающими более вероятное заселение позиции М2 атомами кобальта и подтверждается данными Мессбауэровской спектроскопии, с помощью которой можно отчетливо различить две позиции Fe<sup>2+</sup> с соотношением вкладов 43:57 (рисунок 41). Параметры структурного уточнения, координаты атомов, заселенности и параметры атомного смещения и основные межатомные расстояния приведены в таблицах 13, 14, 15 соответственно. Нейтронограмма LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F представлена на рисунке 38.

Кристаллическая структура LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F показана на рисунке 39. Соединенные по ребрам цепи октаэдров MO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, связанные тетраэдрами PO<sub>4</sub>, образуют трехмерный полиэдрический каркас, аналогичный Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F, с протяженными каналами вдоль направления [010], занятыми атомами Na. При этом наблюдается упорядочение позиций щелочных металлов Na1, Li2 и Li3, характеризующиеся полными заселенностями.



Рисунок 38. Экспериментальная, рассчитанная и разностная нейтронограммы LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F. Вертикальными линиями отмечены позиции рефлексов основной фазы LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F (1) и примесей LiCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> (2) и Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (3).

Атомы натрия (Na1) имеют тригонально-бипирамидальное окружение из 4 атомов кислорода и одного атома фтора со средним расстоянием Na1–X (X = O, F) в 2.35 Å (рисунок 39). Li2 также характеризуется тригонально-бипирамидальным координационным окружением, включающим 4 атома кислорода с тремя короткими и одной более длинной связью Li–O. Если рассматривать ближайшую координационную сферу атомов Li3 (не более 2.1 Å), охватывающую 3 атома кислорода и один атом фтора, то сумма BVC Li3 оказывается равной 0.77(1), а атомы Li – недосвязанными. В этом случае, координационное число Li3 необходимо увеличить до 6, включив атомы O5 и F2 на расстоянии 2.434 и 2.791 Å соответственно. В этом случае, значение суммы BVC для Li3 достигает 0.87(1), что ближе к 1. Таким образом, Li3 имеет координацию [5+1] (рисунок 39).



Рисунок 39. Полиэдрическое представление кристаллической структуры LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F (слева) и координационное окружение позиций атомов лития с указанием длин связей (справа).

В отличие от LiNaMPO<sub>4</sub>F (M = Fe, Co) [149, 201], тетраэдры PO<sub>4</sub> в LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F практически симметричны со средней длиной связи P–O 1.54 Å. Октаэдры MO<sub>4</sub>F<sub>2</sub> слегка искаженные как для M1, так и для M2, хотя средняя длина связи M–X (X = O, F) остается равной (2.11 Å) для обоих октаэдров MO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>.

Уточненная кристаллическая структура далее подтверждена с помощью просвечивающей микроскопии высокого разрешения. Теоретическое изображение зоны [010], рассчитанное с использованием полученных в результате уточнения параметров (таблица 13), хорошо согласуется с экспериментальным (рисунок 40).



Рисунок 40. Экспериментальное и теоретическое изображения ЭМВР зоны [010] для LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F. Элементарная ячейка отмечена красным.

Формула	LiNaCo <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub> F
Пр. группа	<i>Pnma</i> (#62)
<i>a</i> , Å	10.9564(2)
b, Å	6.3399(2)
<i>c</i> , Å	11.3926(2)
$V, Å^3$	791.35(3)
Ζ	8
Теор. плотность, г∙см <sup>-3</sup>	3.49
$R_{obs}/R_p/R_{wp}$	0.0088/0.0223/0.0279

Таблица 12. Кристаллографические данные и параметры структурного уточнения для LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F.

Таблица 13. Атомные координаты, заселенности и параметры теплового смещения для LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F.

Атом	x/a	y/b	z/c	Uiso, Å <sup>2</sup>	Позиция	Заселенность
M1*	0	0	0	0.0060(7)	4 <i>a</i>	0.472(3)/0.528(3)*
M2*	0.5	0	0	0.0080(7)	4 <i>b</i>	0.528(3)/0.472(3)*
Na1	0.7754(3)	0.9913(6)	0.6535(3)	0.0134(7)	8 <i>d</i>	1
Li2	0.0545(1)	0.75	0.7319(11)	0.028(2)	4 <i>c</i>	1
Li3	0.275(1)	0.25	0.5816(12)	0.028(2)	4 <i>c</i>	1
P1	0.7539(3)	0.75	0.9227(3)	0.0064(6)	4 <i>c</i>	1
P2	0.0411(3)	0.25	0.7417(3)	0.0124(8)	4 <i>c</i>	1
01	0.8191(2)	0.9498(4)	0.9649(2)	0.0111(5)	8 <i>d</i>	1
O2	0.7342(3)	0.75	0.7894(3)	0.0137(7)	4 <i>c</i>	1
03	0.1812(3)	0.25	0.7427(3)	0.0121(7)	4 <i>c</i>	1
O4	0.6256(3)	0.75	0.9839(3)	0.0096(6)	4 <i>c</i>	1
05	-0.0087(3)	0.25	0.8686(2)	0.0113(6)	4 <i>c</i>	1
06	-0.0069(3)	0.4495(3)	0.6795(2)	0.0102(4)	8 <i>d</i>	1
F1	0.8710(3)	0.75	0.5282(3)	0.0131(7)	4 <i>c</i>	1
F2	0.0604(3)	0.75	0.8945(3)	0.0167(9)	4 <i>c</i>	1

\* - смешанная Со/Fe заселенность

Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å
M1–O1 (×2)*	2.046(2)	M2–O4 (×2)	2.107(2)
M1–O5 (×2)	2.182(2)	M2–O6 (×2)	2.072(2)
M1–F2 (×2)	2.096(2)	M2–F1 (×2)	2.148(2)
P1–O1 (×2)	1.532(3)	P2O3	1.535(4)
P1O2	1.534(4)	P205	1.545(5)
P1O4	1.569(4)	P2O6(×2)	1.542(3)
Na1–O1	2.413(4)	Li3–O1 (×2)	2.034(5)
Na1–O2	2.224(4)	Li3-03	2.104(13)
Na1–O3	2.270(4)	Li3-05	2.434(12)
Na1–O6	2.433(4)	Li3–F1	2.033(12)
Na1–F1	2.339(4)	Li3–F2	2.791(13)
Li2–O2	1.984(12)	Li2–O6 (×2)	2.107(5)
Li2–O4	2.579(12)	Li2–F2	1.853(12)

Таблица 14. Основные межатомные расстояния для LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F.

#### Мессбауэровская спектроскопия

Образец LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F охарактеризован методом Мессбауэровской спектроскопии при комнатной температуре (рисунок 41). Сверхтонкие параметры спектра (изомерный сдвиг, полная ширина на полувысоте и квадрупольное расщепление) приведены в таблице 16.



Рисунок 41. Мессбауэровский спектр LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F, полученный при комнатной температуре.

На спектре присутствуют два дублета с близкими, но несколько отличающимися параметрами, соответствующие Fe<sup>2+</sup> в двух октаэдрических позициях M1 и M2, что хорошо согласуется со структурными данными. Компонент, характерных для Fe<sup>3+</sup> не обнаружено, что в совокупности с результатами уточнения кристаллической структуры по данным нейтронной дифракции доказывает отсутствие вакансий в позициях щелочных металлов и подтверждает приписываемую формулу.

Таблица 15. Параметры Мессбауэровского спектра на ядрах <sup>57</sup>Fe для LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F.

I/ an em a manema	δ, мм/с	$\Delta$ , мм/с	Г, мм/с	Отн. вклад, %
компонента	±0.02	±0.02	±0.01	±2
Дублет_1	1.21	2.31	0.38	57
Дублет_2	1.24	2.49	0.26	43

#### 3.3.2. Электрохимические измерения

Материал, полученный керамическим способом, продемонстрировал крайне низкую электрохимическую активность. Поэтому LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F для электрохимических исследований синтезировали одностадийным криохимическим методом. Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и металлический Со обнаружены в качестве примесей (4 и 6 % масс. соответственно). Содержание остаточного углерода, оцененное методом термогравиметрии, составляет 9.4 % масс. Количества примесей и остаточного углерода учтены при расчете удельной емкости материала.

Интересно сравнить и проанализировать морфологию и размер частиц материалов, полученных двумя разными способами. Керамический синтезированный образец представляет собой «сплавленные» агломераты частиц размерами более 10-20 мкм (рисунок 42, А). Образец, полученный криохимическим методом, имеет принципиально иную морфологию частиц, обладающих значительно более меньшими линейными размерами от 50 до 150 нм (рисунок 42, Б, В). Столь заметное изменение как морфологии, так и линейных размеров частиц при переходе от керамического синтеза к криохимическому можно объяснить более высокой степенью гомогенизации и влиянием остаточного углерода, который образуется в процессе разложения органической составляющей и подавляет рост и агломерацию частиц.



Рисунок 42. Микрофотографии РЭМ для LiNaFe<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F, полученного керамическим (А) и криохимическим методами синтеза с увеличение в 10000 раз (Б) и 50000 раз (В).

Электрохимические измерения проводили методами гальваностатического циклирования и циклической вольтамперометрии в двухэлектродных ячейках против металлического лития в качестве противоэлектрода. LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F демонстрирует обратимую де/интеркаляцию Li в области потенциалов 2.4-5.1 В отн. Li<sup>+</sup>/Li. Первый цикл заряда, соответствующий извлечению ионов Na<sup>+</sup> из структуры, протекает при более высоких потенциалах, чем последующие, ввиду большей энергии связи Na<sup>+</sup> с кристаллической решеткой (рисунок 43). Электрохимическая активность, относящаяся к редокс-паре Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> практически полностью обратимая и характеризуется средним потенциалом ~3.4 В отн. Li<sup>+</sup>/Li, однако редокс переход Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup> демонстрирует меньшую обратимость и весьма малый катодный отклик по сравнению с анодным, что, вероятно, объясняется разложением компонентов электролита при повышенных потенциалах. Более того, при циклировании до значений потенциалов выше 5 В отн. Li<sup>+</sup>/Li наблюдается существенное падение удельной емкости материала (рисунок 43).



Рисунок 43. А) Кривые гальваностатического циклирования LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F в интервале потенциалов 2.4-5.1 В отн. Li<sup>+</sup>/Li при скорости C/10. Б) циклические вольтамперограммы LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F в различных диапазонах потенциалов при скорости развертки 100 мкВ/с.

Увеличение максимального потенциала циклирования практически не влияет на анодную активность, относящуюся к редокс-паре  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , тем не менее, стоит отметить рост удельной разрядной емкости в высоковольтной области (рисунок 43). К сожалению, в данных условиях невозможно достоверно определить средний потенциал  $Co^{3+}/Co^{2+}$ , однако можно заметить, что  $Co^{2+}$  начинает окисляться при немного более высоких потенциалах, чем в  $Li_2CoPO_4F$  [142, 144].

Увеличение зарядного потенциала  $Co^{3+}/Co^{2+}$  в замещенном LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F может быть объяснено при рассмотрении изменения длин связей. Предполагая, что Co и Fe случайно распределены в кристаллической структуре, некоторые октаэдры  $Co^{2+}O_4F_2$  будут соседствовать с хотя бы одним октаэдрам Fe<sup>2+</sup>O<sub>4</sub>F<sub>2</sub> с вероятностью 75%, а с двумя – 25%. Изначально, длина связи M–X одинакова для обоих металлов (рисунок 44). При заряде ионы Fe<sup>2+</sup> окисляются первыми и переходят в Fe<sup>3+</sup> с меньшим ионным радиусом (0.78 Å против 0.645 Å соответственно [135]), тем самым, приводя к укорочению связей Fe<sup>3+</sup>–X, что, в свою очередь, вызывает растяжение октаэдра Co<sup>2+</sup> (рисунок 44рисунок 44). В результате, связи Co<sup>2+</sup>–X удлиняются, что является причиной сдвига потенциала Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup> в более высоковольтную область.

Аналогичный эффект повышения потенциала в результате удлинения связей М–Х отмечается для двух полиморфовных модификаций LiFeSO<sub>4</sub>F и подтверждается как экспериментально, так и с помощью расчетных методов [202].



Рисунок 44. Графическое представление модели изменения длин связей М–Х (X = O, F) в процессе деинтеркаляции. Стрелки указывают направление изменения длин связей.

Следующим шагом стало изучение катодного материала LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F в диапазоне потенциалов 2.4-4.6 В отн. Li<sup>+</sup>/Li, что соответствует, главным образом, активности редокспары Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>. При скорости циклирования C/20 материал демонстрирует удельную емкость более 55 мAч/г (82% от теор. для Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>) без значительной потери емкости (рисунок 45, A), в том числе и при увеличении тока разряда (рисунок 45, Б).



Рисунок 45. А) Кривые гальваностатического циклирования LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F в интервале потенциалов 2.4÷4.6 В отн. Li<sup>+</sup>/Li при скорости C/20. Б) Разрядные гальваностатические кривые для LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F в интервале потенциалов 2.4÷4.6 В отн. Li<sup>+</sup>/Li при различных скоростях разряда. На вставке показана зависимость удельной емкости от номера цикла.

## **3.4. KVPO<sub>4</sub>F**

Поскольку частичное замещение Со на Fe в Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F не привело к ожидаемому значимому снижению величины электродного потенциала, логичным последующим шагом становится полная замена Со на металл, чья электрохимическая активность сопровождается высокими, но входящими в окно устойчивости электролитов, потенциалами. Перспективным кандидатом является ванадий, демонстрирующий редокс-потенциалы переходов  $V^{5+/4+/3+}$  во фторидофосфатных катодных материалах в диапазоне 3.5-4.5 В отн. Li<sup>+</sup>/Li [51]. Однако гипотетически существующий Li<sub>2</sub>VPO<sub>4</sub>F не может быть рассмотрен в качестве катодного материала по двум причинам: 1) потенциал пары  $V^{3+}/V^{2+}$  является крайне низким и более подходит для создания анодного материала, 2) маловероятно ожидать получение Li<sub>2</sub>VPO<sub>4</sub>F изоструктурного Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F ввиду значительно большего радиуса  $V^{2+}$  по сравнению с Fe<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> и, как следствие, неустойчивости кристаллического каркаса.

Фторидофосфат лития и ванадия, LiVPO<sub>4</sub>F, кристаллизующийся в структурном типе таворита, так же, как и Li<sub>2</sub>MPO<sub>4</sub>F (M = Ni, Co) представляющий собой трехмерный полиэдрический каркас, на первый взгляд, мог бы стать перспективным объектом исследования в данной работе, поскольку катодные материалы на его основе обладают привлекательными значениями электродных потенциалов (4.2 В отн. Li<sup>+</sup>/Li) и удельной емкости (156 мАч/г). Тем не менее, LiVPO<sub>4</sub>F на данный момент довольно подробно изучен и описан в литературе. Более того, он обладает рядом недостатков, среди которых, например, значительное изменение объема при циклировании (8.5%) [152]. Поэтому необходим поиск новых ванадийсодержащих фторидофосфатов, желательно обладающих трехмерной каркасной кристаллической структурой.

В качестве следующего объекта исследования выбран фторидофосфат калия ванадия, описываемый формулой KVPO<sub>4</sub>F. Стоит отметить, что в литературе до настоящей работы не найдено сведений о синтезе или исследовании данного фторидофосфата.

### 3.4.1. Синтез

Синтез KVPO<sub>4</sub>F проводили двухстадийным твердофазным способом с использованием сублимационной сушки на первой стадии для гомогенизации исходных реагентов. Протекающие химические превращения при синтезе можно описать следующими уравнениями реакций:

1) 
$$NH_4VO_3 + NH_4H_2PO_4 + 0.5C_6H_8O_6 \xrightarrow{t} VPO_4/C + 2NH_3\uparrow + 4H_2O\uparrow + 2CO\uparrow$$

2) 
$$VPO_4/C + KHF_2 \xrightarrow{t} KVPO_4F/C + HF\uparrow$$

При термическом воздействии происходит разложение аскорбиновой кислоты, которая служит в данном случае не только восстановителем, но источником остаточного углерода, способствующего увеличению межзеренной электронной проводимости. Количество остаточного углерода в промежуточном VPO<sub>4</sub>/C и конечном KVPO<sub>4</sub>F/C (~3% масс. в обоих случаях) оценивали с помощью метода термогравиметрии. Для упрощения впоследствии будем употреблять форму записи KVPO<sub>4</sub>F. Стоит отметить, что использование KHF<sub>2</sub> обусловлено устойчивой весовой формой данного реагента в отличие от среднего фторида калия, KF, являющегося крайне гигроскопичным. Выделяющийся HF создает при этом локальный избыток фтора, что снижает вероятность замещения F на O и благоприятствует образованию KVPO<sub>4</sub>F.

Дифрактограмма полученного KVPO<sub>4</sub>F представлена на рисунке 46. Согласно данным РФА, описанная методика синтеза приводит к получению однофазного KVPO<sub>4</sub>F.



Рисунок 46. Экспериментальная, расчетная и разностная дифрактограммы KVPO<sub>4</sub>F. Положения рефлексов отмечены вертикальными линиями.

Морфология KVPO<sub>4</sub>F изучена методом сканирующей электронной микроскопии. Микрофотографии, снятые при различных увеличениях приведены на рисунке 47. В образце KVPO<sub>4</sub>F визуализируются вытянутые округлые частицы с линейными размерами от 200 до 400 нм по наибольшему измерению. При детальном рассмотрении на снимках можно обнаружить волокна остаточного углерода.



Рисунок 47. Микрофотографии KVPO<sub>4</sub>F при увеличении А) 10K, Б) 200K.

Химический состав KVPO<sub>4</sub>F исследован методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) и локальным рентгеноспектральным анализом на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ-ЛРСА). Соотношение K:V:P в материале составляет 0.33(1):0.32(1):0.35(2), что в пределах допустимой погрешности соответствует приписываемой химической формуле. Кроме того, ПЭМ-ЛРСА подтверждает наличие фтора в KVPO<sub>4</sub>F (рисунок 48).



Рисунок 48. Энергодисперсионный рентгеновский спектр KVPO<sub>4</sub>F, демонстрирующий наличие фтора.

Образец КVPO<sub>4</sub>F исследовали методом ИК-спектроскопии в диапазоне частот 600-4000 см<sup>-1</sup>, ИК-спектр приведен на рисунке 49.

На ИК-спектре наблюдаются максимумы поглощения в диапазоне 950-1050 см<sup>-1</sup>, относящиеся к валентным колебаниям связи Р–О ортофосфорного тетраэдра.



Рисунок 49. ИК-спектр образца КVPO<sub>4</sub>F.

Отсутствие сигналов в области 920 см<sup>-1</sup> означает, что в соединении нет двойных («ванадильных») связей V=O. В области 2500-4000 см<sup>-1</sup> характерных максимумов, отвечающих валентным или деформационным колебаниям О–Н (как воды, так и гидроксильных групп в кристаллической структуре) не обнаружено.

# 3.4.2. Кристаллическая структура

Кристаллическая структура KVPO<sub>4</sub>F уточнена методом Ритвельда по данным порошковой рентгеновской дифракции и подтверждена методами электронной дифракции (рисунок 50) и просвечивающей микроскопии высокого разрешения. Дифрактограмма полностью проиндицирована в ромбической сингонии (пр. группа #33  $Pna2_1$ , a = 12.8200(3) Å, b = 6.3952(1) Å, c = 10.6115(2) Å).



Рисунок 50. Изображения ЭД для KVPO<sub>4</sub>F зон [100], [010] и [001].

Согласно данным электронной дифракции, дополнительное упорядочение атомов в кристаллической решетке, которое могло бы привести к образованию сверхструктуры, отсутствует. Серия рефлексов hk0, h + k = hevemhie, свидетельствует об отсутствии

плоскости *n*, перпендикулярной оси *c*, что находится в полном соответствии с пространственной группой *Pna*2<sub>1</sub>.

Кристаллографические данные и параметры элементарной ячейки, координаты атомов и параметры теплового смещения, а также основные межатомные расстояния для KVPO<sub>4</sub>F представлены в таблицах 17, 18, 19.

Формула	KVPO <sub>4</sub> F	K <sub>0.17</sub> VPO <sub>4</sub> F	Li <sub>0.70</sub> K <sub>0.12</sub> VPO <sub>4</sub> F
Пр. группа	$Pna2_1$	Pnan	Pnan
<i>a</i> , Å	12.8200(3)	12.9820(8)	12.7943(8)
b, Å	6.3952(1)	6.2741(4)	6.3019(4)
<i>c</i> , Å	10.6115(2)	10.6536(6)	10.5770(5)
V, Å <sup>3</sup>	869.99(3)	864.13(9)	852.81(9)
Ζ	8	8	8
ρ, г/см <sup>3</sup>	3.11	2.62	2.71
Излучение	CuKa,	Электроны	Электроны
	$\lambda_1 = 1.54051 \text{ Å},$	$\lambda_1=0.0251~\text{\AA}$	$\lambda_1=0.0251~\text{\AA}$
	$\lambda_2 = 1.54433 \text{ \AA}$		
R <sub>F</sub>	0.027	0.202	0.251
$R_p, R_{wp}$	0.047, 0.063		

Таблица 16. Уточненные параметры элементарной ячейки и кристаллографические данные для KVPO<sub>4</sub>F, K<sub>0.17</sub>VPO<sub>4</sub>F и Li<sub>0.70</sub>K<sub>0.12</sub>VPO<sub>4</sub>F.

Атом	Позиция	x/a	y/b	<i>z/c</i>	$U_{iso}$ , Å <sup>2</sup>
V1	4 <i>a</i>	0.3834(2)	0.4918(9)	0	0.0235(7)
V2	4 <i>a</i>	0.2481(4)	0.2538(9)	0.2499(6)	0.0235(7)
K1 <sup>a</sup>	4 <i>a</i>	0.370(1)	0.779(3)	0.295(2)	0.024(3)
K1' <sup>a</sup>	4 <i>a</i>	0.387(2)	0.775(3)	0.324(2)	0.024(3)
K2 <sup>a</sup>	4 <i>a</i>	0.108(1)	0.721(2)	0.045(2)	0.019(3)
K2' <sup>a</sup>	4 <i>a</i>	0.094(1)	0.678(2)	0.074(2)	0.019(3)
F1	4 <i>a</i>	0.271(2)	0.526(3)	0.877(1)	0.021(2)
F2	4 <i>a</i>	0.270(1)	0.482(3)	0.125(1)	0.021(2)
P1	4 <i>a</i>	0.4978(8)	0.3297(7)	0.254(1)	0.024(1)
P2	4 <i>a</i>	0.1831(5)	0.4977(16)	0.4926(12)	0.024(1)
01	4 <i>a</i>	0.484(2)	0.480(2)	0.143(1)	0.018(1)
O2	4 <i>a</i>	0.519(2)	0.475(2)	0.373(1)	0.018(1)
03	4 <i>a</i>	0.403(1)	0.199(2)	0.281(2)	0.018(1)
O4	4 <i>a</i>	0.599(1)	0.200(2)	0.239(2)	0.018(1)
05	4 <i>a</i>	0.115(1)	0.306(2)	0.528(2)	0.018(1)
06	4 <i>a</i>	0.105(1)	0.679(2)	0.472(2)	0.018(1)
07	4 <i>a</i>	0.245(1)	0.544(3)	0.622(2)	0.018(1)
08	4 <i>a</i>	0.253(1)	0.459(4)	0.385(2)	0.018(1)

Таблица 17. Координаты атомов и параметры атомного смещения для KVPO<sub>4</sub>F.

<sup>а</sup> Заселенность, g = 0.5

Таблица 18. Основные межатомные расстояния для KVPO<sub>4</sub>F.

Связь	Длина связи,	Связь	Длина связи,	Связь	Длина связи,
	Å		Å		Å
V2–O3	2.04(2)	V101	2.00(2)	P1O1	1.53(2)
V2–O4	1.94(1)	V1–O2	1.86(2)	P1O2	1.58(2)
V2–O7	1.91(2)	V1-05	2.03(1)	P1-O3	1.50(2)
V2–O8	1.94(2)	V1-06	2.03(2)	P1O4	1.55(2)
V2–F1	2.00(2)	V1–F1	1.96(2)	P2–O5	1.53(2)
V2–F2	2.00(2)	V1–F2	1.96(2)	P2O6	1.56(2)
				P207	1.57(2)
				P2–O8	1.53(2)

Связь	Длина связи,	Связь	Длина связи,
	Å		Å
K1'-O1	2.96(2)	K1-O1	2.90(2)
K1'-O2	2.61(3)	K1-O2	2.85(3)
K1'-O3	2.76(2)	K1-O3	2.72(2)
K1'-O5	3.14(3)	K1-O5	2.84(3)
K1'-O6	3.22(2)	K1-O6	3.56(3)
K1'-O7	3.23(3)	K1-O7	2.90(3)
K1'-O8	2.73(3)	K1-O8	2.71(3)
K1'-F1	2.64(3)	K1-F1	2.55(3)
K1'-F2	3.20(2)	K1-F2	2.91(3)
K2'-O1	2.70(2)	K2-O1	2.69(2)
K2'-O2	3.21(2)	K2-O2	2.94(2)
K2'-O3	3.11(3)	K2-O3	2.81(3)
K2'-O4	2.98(2)	K2-O4	3.39(2)
K2'-O5	2.72(2)	K2-O5	2.86(2)
K2'-O7	3.16(2)	K2-O7	2.92(2)
K2'-O8	3.34(2)	K2-O8	2.90(3)
K2'-F1	3.24(2)	K2-F1	3.02(2)
K2'-F2	2.64(2)	K2-F2	2.72(2)

Таблица 19. Основные межатомные расстояния для KVPO<sub>4</sub>F (продолжение).

Кристаллическая структура KVPO<sub>4</sub>F построена из винтовых цепочек, состоящих из октаэдров VO<sub>4</sub>F<sub>2</sub> и тетраэдров PO<sub>4</sub>, формирующих устойчивый трехмерный каркас с обширными пустотами, образующими трехмерную систему протяженных каналов, в которых располагаются атомы калия. Чередующиеся *цис*- и *транс*-октаэдры VO<sub>4</sub>F<sub>2</sub> связаны друг с другом по вершинам через атомы фтора (рисунок 51).

Среднее межатомное расстояние V–X (X = O, F) для каждой из двух позиций V составляет 1.98 Å, что характерно для координационного окружения V<sup>3+</sup>. Сумма ВУС для V1 и V2 равняется 3.15(6), что подтверждает степень окисления V<sup>3+</sup>. Дополнительным свидетельством данного валентного состояния ванадия служат результаты анализа методом СХПЭЭ. На рисунке 52 представлен спектр потерь энергии электронами для KVPO<sub>4</sub>F вблизи V L<sub>2,3</sub> края, характерный для ванадия в октаэдрическом окружении и степени окисления 3+.



Рисунок 51. Кристаллическая структура А) КVPO<sub>4</sub>F, В) К<sub>0.17</sub>VPO<sub>4</sub>F и С) Li<sub>0.70</sub>K<sub>0.12</sub>VPO<sub>4</sub>F, показанная вдоль направлений [100] и [010].



Рисунок 52. Спектр характеристических потерь энергии электронами для KVPO<sub>4</sub>F вблизи окрестности V L<sub>2,3</sub> края и спектры материалов сравнения для V<sup>5+</sup> (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), V<sup>4+</sup> (VO<sub>2</sub>) и  $V^{3+}$  (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Согласно уточнению, кристаллической структуры методом Ритвельда (исходная структурная модель KFeSO<sub>4</sub>F [184]), атомы калия занимают две 9-координированные позиции, К1 и К2, расположенные в протяженных каналах вдоль координатных осей *a* и *b* соответственно. При этом, параметры атомного смещения для К1 и К2 как минимум в два раза превышают таковые для других позиций. Поскольку при ЛРСА анализе материала не было обнаружено нестехиометрии по атомам калия, причина завышенных значений параметров атомного смещения может заключаться в статическом разупорядочении позиций К1 и К2. Применение анизотропной модели тепловых параметров показало ~4-5-кратное увеличение значений U11 и U33 (компоненты теплового тензора) для позиции К1 и

~3-4-кратное увеличение U22 и U33 для позиции K2. Таким образом, K1 и K2 были расщеплены на две позиции каждая с половинной заселенностью, что привело к нормализации изотропных атомных параметров смещения и уменьшению R<sub>F</sub> с 0.031 до 0.027.

Независимое доказательство правомерности модели с расщепленными позициями атомов калия следует из анализа изображений ЭМВР для KVPO<sub>4</sub>F (рисунок 53), полученных в темном поле в неупруго рассеянных электронах в сканирующем режиме. Для изображений данного типа интенсивность пропорциональна Z<sup>1.6-1.9</sup>, где Z-средний атомный номер элементов в колонке. На экспериментальных изображениях направлений [100] и [010] можно ясно различить проекции колонок атомов V (Z = 23) и даже P (Z = 15), однако интенсивность, отвечающая проекции колонки для К (Z = 19), отсутствует. При этом теоретическое изображение, рассчитанное для нерасщепленной модели (вставка 1, рисунок 53), свидетельствует о наличии интенсивностей колонок, соответствующих атомам К, что явно противоречит экспериментальной картине. Однако для модели с расщепленными позициями калия, интенсивность соответствующей колонки на теоретическом изображении значительно уменьшается (вставка 2, рисунок 53), что весьма хорошо согласуется с экспериментальными данными. Описанные выше результаты ЭМВР в совокупности с уточнением методом Ритвельда по рентгеновским данным подтверждают расщепление позиций атомов К в кристаллической структуре KVPO<sub>4</sub>F. Следует отметить, что данная особенность характерна и для других соединений, кристаллизующихся в структурном типе КТФ, например, KAlPO<sub>4</sub>F [185] и КТіОРО<sub>4</sub> [186].



Рисунок 53. Изображения ЭМВР для KVPO<sub>4</sub>F: зоны [100] и [010]. Вставки являются теоретическими изображения (толщина слоя t = 10 нм), рассчитанными для двух

структурных моделей: (1) нерасщепленные позиции К1 и К2 и (2) расщепленные позиции, для К согласно уточнению кристаллической структуры методом Ритвельда.

### 3.4.3. Электрохимические свойства.

Для проведения электрохимических измерений исходный KVPO<sub>4</sub>F был окислен в электрохимической ячейке при заряде до 4.8 В отн. Li<sup>+</sup>/Li при скорости C/20 с последующим выдерживанием на данном потенциале в течение 5 часов. Гальваностатическая кривая, отвечающая описанной процедуре, приведена на рисунке 54, А. Заряженный электрод извлекали из электрохимической ячейки, дважды промывали диметилкарбонатом и далее использовали в новой ячейке со свежей порцией электролита и металлического лития в качестве противоэлектрода. Согласно результатам ЛРСА электрода, извлечение калия из KVPO<sub>4</sub>F в данных условиях происходит не полностью, приблизительно 15% остается в структуре. Поэтому далее будем приписывать заряженному материалу формулу K<sub>0.15</sub>VPO<sub>4</sub>F.

Для исследуемого материала характерна крайне низкая степень поляризации (рисунок 54, A), объясняемая высокой ионной и электронной проводимостью. По всей видимости, диффузии ионов Li<sup>+</sup> в данном материале не осложняется дополнительными ковалентными взаимодействиями с решеткой, что, очевидно, происходит в случае FeSO<sub>4</sub>F [184], что можно объяснить меньшим радиусом каналов диффузии в случае каркаса "VPO<sub>4</sub>F" (ионный радиус V<sup>+3</sup>, 0.64 Å в сравнении с Fe<sup>2+</sup>, 0.78 Å). Быстрая кинетика де/интеркаляции Li<sup>+</sup> также подтверждается высокими токонесущими характеристиками материала (рисунок 56).



Рисунок 54. А) Гальваностатическая кривая первого заряда электрода KVPO<sub>4</sub>F, соответствующего извлечению ионов K<sup>+</sup>. Б) Вольтамперограммы Li<sub>x</sub>K<sub>0.15</sub>VPO<sub>4</sub>F (скорость развертки потенциала 50 мкB/с) после гальваностатического циклирования при C/5.

Полученный материал,  $K_{0.15}$ VPO<sub>4</sub>F, циклировали в гальваностатическом режиме в диапазоне потенциалов 2.0-4.7 В отн. Li<sup>+</sup>/Li при различных токах заряда-разряда от C/5 до 40C (рисунок 55, A, рисунок 56).  $K_{0.15}$ VPO<sub>4</sub>F имеет монотонный наклонный вид зависимости рабочего потенциала от состава, предположительно свидетельствующий о твердофазном механизме де/интеркаляции. Максимальная удельная емкость достигает 111 мАч/г при скорости C/5, что соответствует 0.7 эквивалентам Li на формульную единицу. Средний потенциал циклирования составляет ~4 В.



Рисунок 55. А) Типичные гальваностатические кривые Li<sub>x</sub>K<sub>0.15</sub>VPO<sub>4</sub>F на скорости C/5. Б) Зависимость удельной емкости от номера цикла при продолжительном циклировании на скорости 1C.



Рисунок 56. А) Разрядные кривые гальваностатического циклирования Li<sub>x</sub>K<sub>0.15</sub>VPO<sub>4</sub>F при различных скоростях (от C/5 до 40C). Б) Зависимость удельной емкости от номера цикла при соответствующих токах циклирования. Перед каждым разрядом ячейку заряжали до 4.7 В отн. Li<sup>+</sup>/Li на скорости C/5 для первых трех циклов и далее на C/2, начиная с 4-го цикла.

Катодный материал  $Li_x K_{0.15}$ VPO<sub>4</sub>F демонстрирует устойчивое циклирование при крайне высоких токах до 40С, удерживая более 50% от теор. емкости или 75% от начальной (111 мАч/г при C/5) (рисунок 56, А). При длительном циклировании на скорости 1С наблюдается умеренное падение удельной емкости, составляющее 27% на 100 циклов (рисунок 55, А). Кулоновская эффективность составляет 99%.

Стоит отметить, что рассматриваемый материал также демонстрирует дополнительную обратимую электрохимическую емкость в области низких потенциалов при расширении диапазона циклирования до 1.5-4.7 В отн. Li<sup>+</sup>/Li (рисунок 57), что может быть следствием активности редокс-пары  $V^{3+}/V^{2+}$ , аналогичной LiVPO<sub>4</sub>F со структурой таворита [152], и требует дальнейшего более подробного изучения. Данный факт может свидетельствовать о возможности реализации многоэлектронных переходов в материале Li<sub>x</sub>K<sub>0.15</sub>VPO<sub>4</sub>F.



Рисунок 57. Кривые гальваностатического циклирования Li<sub>x</sub>K<sub>0.15</sub>VPO<sub>4</sub>F в диапазоне потенциалов 1.5–4.7 В отн. Li<sup>+</sup>/Li при скорости C/5.

# 3.4.4. Кристаллическая структура электрохимически модифицированных материалов.

Трансформации кристаллической структуры и изменения химического состава, происходящие в процессе электрохимического циклирования (Li,K)VPO<sub>4</sub>F, исследованы методами ex-situ pentrenoBckoй и электронной дифракции, а также ЛРСА. Процедура приготовления окисленного («декалированного») и литированного электродов состояла в следующем. Изначально, два электрода были заряжены до 5.0 В отн. Li<sup>+</sup>/Li при скорости C/20 с последующей выдержкой на потенциале в течение 48 часов. После этого, электрохимические ячейки были разобраны, электроды дважды промыты DMC, затем повторно заряжены до 5.0 В отн. Li<sup>+</sup>/Li при скорости C/20 с последующей выдержкой на потенциале в течение 48 часов. После этого, заряжены до 5.0 В отн. Li<sup>+</sup>/Li при скорости C/20 с последующей выдержкой на потенциале в течение 48 часов. Досле этого, заряжены до 5.0 В отн. Li<sup>+</sup>/Li при скорости C/20 с последующей выдержкой на потенциале в течение 48 часов. Досле этого, заряжены до 5.0 В отн. Li<sup>+</sup>/Li при скорости C/20 с последующей выдержкой на потенциале в течение 48 часов. Досле этого, заряжены до 5.0 В отн. Li<sup>+</sup>/Li при скорости C/20 с последующей выдержкой на потенциале в течение 48 часов. Досле этого, заряжены до 5.0 В отн. Li<sup>+</sup>/Li при скорости C/20 с последующей выдержкой на потенциале в течение 24 часов. Первый электрод (окисленный, K<sub>x</sub>VPO<sub>4</sub>F) был изъят из

ячейки, промыт DMC. Второй электрод (литиированный, Li<sub>y</sub>K<sub>x</sub>VPO<sub>4</sub>F) был медленно разряжен до 2.0 В отн. Li<sup>+</sup>/Li при скорости C/20 с выдержкой при этом потенциале в течение 24 ч, затем также извлечен и промыт дважды DMC.

Анализ дифрактограмм электрохимически модифицированных материалов (рисунок 58) не выявил значительных изменений, подтверждая, что при де/интеркаляции структурный тип КТФ сохраняется.



Рисунок 58. Ex-situ дифрактограммы электродов: исходного KVPO<sub>4</sub>F; заряженного до 5.0 В (K<sub>0.17</sub>VPO<sub>4</sub>F) и разряженного до 2.0 В (Li<sub>0.70</sub>K<sub>0.12</sub>VPO<sub>4</sub>F) электродов. Символом # обозначены рефлексы Al. Сдвиг нуля уточнен с использованием Al в качестве стандарта.

Представленные ex-situ дифрактограммы имеют недостаточную статистику для уточнения кристаллической структуры по методу Ритвельда. Поэтому для анализа структуры материалов электродов (пр. группа, позиции атомов и параметры атомного смещения) были использованы методы ЭД (рисунок 59) и ЭТ (рисунок 60, А). Параметры элементарной ячейки были рассчитаны по данным ex-situ peнтгеновской дифракции и использовались далее в уточнении методом ЭТ. Согласно результатам ЭД, в отличие от исходного нецентросимметричного KVPO<sub>4</sub>F (пр. группа *Pna*2<sub>1</sub>), кристаллические структуры как окисленного, так и литированного материалов характеризуются центросимметричной пространственной группой, *Pnan* (рисунок 59). Позиции атомов кислорода и геометрия тетраэдра PO<sub>4</sub> были связаны согласно модели жесткого тела с фиксированной длиной связей P–O, равной 1.544 Å.

Параметры элементарной ячейки, координаты атомов и параметры теплового смещения, а также основные межатомные расстояния для электрохимически модифицированных материалов представлены в таблицах 20-23.

99

По данным уточнения, при окислении атомы калия полностью покидают позицию К1, оставляя ее пустой. При этом весь остаточный К находится в позиции К2, т.е. в пустотах вдоль направления [010] (рисунок 51, Б). Количество остаточного калия, определенное по данным ЭТ составляет ~17%, что согласуется с результатами РЭМ-ЛРСА для материала электрода (~15%), что позволяет приписывать данному материалу формулу K<sub>0.17</sub>VPO<sub>4</sub>F. Полное извлечение атомов К, вероятно, происходит при потенциалах, превышающих 5 В отн. Li<sup>+</sup>/Li, что может сопровождаться разложением электролита или деградацией самого материала. В то же время, остаточный калий может стабилизировать каркас VPO<sub>4</sub>F, «подпирая» каналы диффузии.

Уточнение кристаллической структуры разряженного (литированного) материала показало, что материал также сохраняет кристаллический тип КТФ. При этом, интеркалированный Li оставляет свободной позицию K1, совместно заселяет позицию K2 с калием, а также образует новую позицию, Li3, которая была обнаружена в процессе построения разностных Фурье-карт (рисунок 60, Б). Атомы Li3 находятся в каналах вдоль кристаллографической оси *b*, обладают координационным окружением [4+2] с четырьмя короткими Li3–O связями (1.99-2.14Å) и формируют чередующиеся цепочки с атомами Li2 (рисунок 51, В). Количество интеркалированного Li (0.70) было определено по электрохимическим данным и зафиксировано при уточнении структуры, что позволило определить заселенность позиции K2 калием, которая составляет 0.12. Таким образом, состав литиированного материала соответствует формуле Li<sub>0.70</sub>K<sub>0.12</sub>VPO<sub>4</sub>F.



Рисунок 59. Изображения ЭД зон [100], [010] и [001] для А) К<sub>0.17</sub>VPO<sub>4</sub>F и Б) Li<sub>0.70</sub>K<sub>0.12</sub>VPO<sub>4</sub>F.



Рисунок 60. А) Графики Fobs-Fcalc по данным ЭТ для K<sub>0.17</sub>VPO<sub>4</sub>F и Li<sub>0.70</sub>K<sub>0.12</sub>VPO<sub>4</sub>F. Б) Разностная Фурье-карта вблизи позиции Li3 для Li<sub>0.70</sub>K<sub>0.12</sub>VPO<sub>4</sub>F, построенная на основе данных ЭТ. Сплошная и штриховая линии соответствуют положительным и отрицательным значениям соответственно.

Разница в объемах элементарной ячейки для всех трех материалов не превышает 2.2% (таблица 17) в отличие от LiVPO<sub>4</sub>F со структурой таворита, претерпевающего существенное изменение объема при де/интеркаляции Li, достигающее 8.5%. Столь малое изменение объема для (Li,K)VPO<sub>4</sub>F со структурой КТФ можно объяснить стягиванием полиэдрического каркаса в результате кулоновского притяжения между анионной подрешеткой и Li<sup>+</sup> в позиции Li3 вдоль направления *b*. При этом наблюдается соответствующее уменьшение параметров *a* и *c*, в то время как параметр *b* остается практически неизменным (таблица 17).

y/b Атом Позиция z/c Заселенность x/aV1 1 0 0 0 4aV2 4d1 0.1319(3) 0.25 0.75 K2 0.17(1) 0.838(2) 8*e* 0.124(5) 0.691(2) 0.0236(5) 0.278(2) 0.6206(6) F1 8*e* 1 P1 0.25 0.084(1) 4c1 0 P2 -0.0637(4) 0.25 0.25 4d1 **O**1 8*e* 1 0.2371(7) 0.226(2) -0.1170(6) 0.1533(7) 0.0152(6) **O**2 8*e* 1 -0.058(2)O3 8*e* 1 -0.134(1) 0.057(2) 0.2778(7) O4 8*e* 1 0.009(1) 0.288(2) 0.3625(7)

Таблица 19. Атомные координаты и заселенности для K<sub>0.17</sub>VPO<sub>4</sub>F.

Таблица 20. Основные межатомные расстояния для K<sub>0.17</sub>VPO<sub>4</sub>F

Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å
K2-O1 i	2.92(3)	K2-F1 i	2.69(2)
K2-O1 ii	3.28(3)	K2-F1 ii	3.19(2)
K2-O2	2.74(3)	K2-K2	2.03(4)
K2-O2 ii	3.17(2)		
K2-O3	2.69(3)		
K2-O4	3.30(3)		
V1O2 × 2	2.022(10)	V2–O1 × 2	1.970(9)
V1O4 × 2	1.983(11)	V2–O3 × 2	1.951(14)
$V1-F1 \times 2$	1.921(8)	$V2-F1 \times 2$	1.972(7)
P1O1 × 2	1.544(10)	P2–O3 × 2	1.544(14)
P1O2 × 2	1.544(11)	P2–O4 × 2	1.544(11)

Атом	Позиция	Заселенность	x/a	y/b	z/c
V1	4 <i>a</i>	1	0	0	0
V2	4 <i>d</i>	1	0.1287(4)	0.25	0.75
(Li,K)2	8 <i>e</i>	0.20/0.12(1)	0.838(2)	0.407(5)	0.804(2)
Li3	4 <i>d</i>	1	0.649(2)	0.75	0.25
F1	8 <i>e</i>	1	0.0246(6)	0.276(2)	0.6187(7)
P1	4 <i>c</i>	1	0.25	0.082(1)	0
P2	4 <i>d</i>	1	-0.0628(5)	0.25	0.25
01	8 <i>e</i>	1	0.2389(8)	0.218(2)	-0.1209(7)
O2	8 <i>e</i>	1	0.1530(8)	-0.061(2)	0.0144(7)
O3	8 <i>e</i>	1	-0.134(1)	0.061(3)	0.2836(8)
O4	8 <i>e</i>	1	0.011(1)	0.296(3)	0.3618(8)

Таблица 21. Атомные координаты и заселенности для Li<sub>0.70</sub>K<sub>0.12</sub>VPO<sub>4</sub>F.

Таблица 22. Основные межатомные расстояния для  $Li_{0.70}K_{0.12}VPO_4F$ 

Связь	Длина связи,	Связь	Длина связи,
	Å		Å
(Li,K)2-O1 i	2.80(3)	Li3-O1 × 2	1.99(2)
(Li,K)2-O1 ii	3.03(3)	Li3-O2 × 2	3.172(9)
(Li,K)2-O2	2.91(3)	Li3-O4 × 2	2.14(3)
(Li,K)2-O2 ii	3.07(3)	$Li3-P1 \times 2$	3.13(1)
(Li,K)2-O3	2.63(3)	Li3-P2	2.71(3)
(Li,K)2-O4	3.18(4)	Li3-V2	2.85(3)
(Li,K)2-F1 i	2.77(3)	$(Li,K)2-Li3 \times 2$	4.17(3)
(Li,K)2-F1 ii	3.19(3)	(Li,K)2-(Li,K)2	2.28(5)
V1-O2 × 2	2.00(1)	V201 × 2	1.97(1)
V1-O4 × 2	1.95(1)	V2–O3 × 2	2.00(2)
$V1-F1 \times 2$	1.914(9)	V2-F1 × 2	1.931(9)
P1O1 × 2	1.54(1)	P2–O3 × 2	1.54(2)
P1O2 × 2	1.54(1)	P2–O4 × 2	1.54(1)

# 3.4.5. Электрохимическое исследование KVPO<sub>4</sub>F в Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> электролитах.

С кристаллохимической точки зрения, KVPO<sub>4</sub>F, кристаллизующийся в структурном типе КТФ, на сегодняшний день является, по всей видимости, единственным представителем класса фторидофосфатных катодных материалов, для которого может быть характерна обратимая де/интеркаляция более чем двух типов катионов, аналогичная KFeSO<sub>4</sub>F [184]. При подтверждении данных свойств, KVPO<sub>4</sub>F может быть рассмотрен как перспективный катодный материал не только для ЛИА, но и для активно разрабатываемых НИА и набирающих всё бо́льшую популярность КИА.

На рисунке представлены карты диффузии ионов Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> в AVPO<sub>4</sub>F со структурой КТФ, полученные методом BVEL. Согласно результатам анализа, обе позиции щелочного металла вовлечены в процесс диффузии. Размерность диффузионной подсистемы варьируется в зависимости от природы щелочного металла: от 3D в случае Li<sup>+</sup> до 2D и 1D для Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> соответственно (

рисунок 61). Пути диффузии ионов Li<sup>+</sup> проходят по всем трем геометрически доступным каналам вдоль осей a, b и c, образуя единую трехмерную систему. Ионы Na<sup>+</sup> диффундируют по двумерной системе каналов, располагающейся в плоскости (010), в то время как ионы K<sup>+</sup> движутся по одномерному искривленному пути вдоль оси c.

Преимущественный транспорт ионов K<sup>+</sup> вдоль направления [001] отлично согласуется с многократными экспериментальными измерениями ионной проводимости в соединениях со структурой КТФ, проявляющей существенную анизотропию: значение ионной проводимости вдоль оси *c* более чем на три порядка превышает значения вдоль осей *a* и *b* ( $10^{-4}$ - $10^{-6}$  См/см вдоль *c* против  $10^{-7}$ - $10^{-10}$  См/см вдоль *a* и *b* для КТіОРО<sub>4</sub> при 400К). [187, 188].



Рисунок 61. Визуализация путей диффузии ионов А<sup>+</sup> (A = Li, Na, K) в AVPO<sub>4</sub>F по результатам анализа методом BVEL.

На рисунке представлены вольтамперограммы в Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> электролитах на основе EC/DEC. Во всех трех случаях общий вид зависимостей тока от потенциала существенно различается. Измерения в Li<sup>+</sup> электролите (рисунок 62, A) были ограничены по потенциалу значением 4.25 B, поскольку в большом объеме электролита выше этой величины наблюдаются значительные побочные токи, свидетельствующие о деградации материала, вероятно, в результате процесса растворения, что характерно для некоторых ванадийсодержащих катодных материалов [58, 203]. Большой объем электролита необходим для достижения низкой концентрации ионов K<sup>+</sup> в Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> электролитах, чтобы предотвратить обратное внедрение деинтеркалированных ионов K<sup>+</sup>. Далее для упрощения записи мы будем обозначать замещение ионов K<sup>+</sup> на Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> как интеркаляцию в AVPO<sub>4</sub>F, подразумевая лишь частичное замещение с образованием M<sub>x</sub>K<sub>y</sub>VPO<sub>4</sub>F, где M = Li или Na.

В рассматриваемом диапазоне потенциалов, как было показано ранее, извлекается ~0.5 эквивалента К на формульную единицу, что также подтверждается данными РЭМ-ЛРСА для исследуемого электрода (таблица 23).

Таблица 23. Результаты ЛРСА интеркалированных Li и Na электродов (полностью разряженное состояние) и деинтеркалированного К электрода (заряженный до 1.6 В отн. Ag<sup>+</sup>/Ag). Данные нормированы на содержание ванадия.

	K	V	Р	Na
Исходный материал	0.99(3)	1.00(2)	1.00(2)	
Li <sup>+</sup> электролит	0.52(8)	1.00(10)	0.98(10)	
Na <sup>+</sup> электролит	0.33(9)	1.00(12)	1.03(6)	0.67(21)
К+ электролит	0.46(10)	1.00(5)	0.97(5)	

ЛРСА анализ натриевого электрода показал, что примерно 0.7 эквивалента ионов K<sup>+</sup> извлекаются и замещаются на Na<sup>+</sup> при циклировании до 4.1 В отн. Na<sup>+</sup>/Na (рисунок 62, Б), а в случае K<sup>+</sup> электролита доля извлеченных ионов K<sup>+</sup> составляет 55% (0.55 эквивалента) при заряде до 1.6 В отн. Ag<sup>+</sup>/Ag (рисунок 62, В, таблица 24).



Рисунок 62. Циклические вольтамперограммы электродов AVPO<sub>4</sub>F в A) Li<sup>+</sup>, Б) Na<sup>+</sup>и B) K<sup>+</sup> электролитах. Г) Вольтамперограммы для всех трех катионов, приведенные в общей шкале потенциалов отн. Fc<sup>+</sup>/Fc. Скорость развертки потенциала 50 мкB/c.

Потенциалы Li<sup>+</sup>/Li, Na<sup>+</sup>/Na и Ag<sup>+</sup>/Ag электродов сравнения были откалиброваны относительно потенциала редокс-пары ферроцена, Fc<sup>+</sup>/Fc (3.26 B отн. Li<sup>+</sup>/Li) для представления результатов в общей шкале потенциалов и последующего сравнения (рисунок 62,  $\Gamma$ ). Стоит отметить, что уместно сравнивать редокс-потенциалы реакций де/интеркаляции ионов, отвечающих близким кристаллографическим позициям с т. з. взаимодействия с кристаллической решеткой. В этом смысле, сравнение реакции литиирования с де/интеркаляцией Na<sup>+</sup> или K<sup>+</sup> будет не совсем верным, поскольку, встраиваясь в каркас AVPO<sub>4</sub>F, ионы Li<sup>+</sup> образуют дополнительную позицию Li3, не характерную для бо́льших по ионному радиусу натрия и калия и отличную от изначальных позиций щелочного металла. Однако, сравнительный анализ формальных редокс-потенциалов в случае ионов Na<sup>+</sup> (0.59 B отн. Fc<sup>+</sup>/Fc) и K<sup>+</sup> (0.65 B отн. Fc<sup>+</sup>/Fc) будет уместным, поскольку из-за большего размера ионы Na<sup>+</sup>, вероятно, будут занимать исходные позиции щелочного металла (K1 и K2), a не Li3. Как

следует из представленных данных, процессы де/интеркаляции К<sup>+</sup> протекают при значительно более высоких потенциалах, чем Na<sup>+</sup>.

Коэффициенты диффузии для Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> определяли из данных прерывистого потенциостатического титрования (potential intermittent titration technique, PITT). Поскольку всех трех катионов форма пиков на вольтамперограммах не соответствует для полубесконечному диффузионно-контролируемому процессу де/интеркаляции, коэффициенты диффузии не могут быть определены с помощью формализма Котрелла [204]. В данной работе для вычисления коэффициентов диффузии была выбрана методология Монтеллы [205-207] для конкретной (N-мерной) геометрии диффузии, использование которой было обосновано для каждого катиона исходя из данных BVEL. Иными словами, для моделирования диффузии K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> и Li<sup>+</sup> в AVPO<sub>4</sub>F использовали планарную, цилиндрическую и сферическую геометрии соответственно, отвечающие одномерной, двумерной и трехмерной диффузии. Зависимости наблюдаемых коэффициентов диффузии, D, и прошедшего заряда, Q, на каждом шаге от потенциала, E, представлены на рисунке 63.



Рисунок 63. Зависимость величин частичных зарядов и коэффициентов диффузии при деинтеркаляции A) Li<sup>+</sup>, Б) Na<sup>+</sup> и B) K<sup>+</sup> в AVPO<sub>4</sub>F, определенных по данным PITT.

В реакции деинтеркаляции Li<sup>+</sup> (рисунок 63, A) на зависимости Q(E) наблюдается два острых пика при 3.63 и 3.68 В отн. Li<sup>+</sup>/Li, после которых следует сложный широкий пик в диапазоне потенциалов 3.85-4.05 В. Анодный пик при 4.1 В, наблюдаемый на соответствующей вольтамперограмме (рисунок 63, A), на данном графике отсутствует, что является свидетельством крайне медленно протекающего процесса, не достигающего равновесия в данных экспериментальных условиях. Коэффициенты диффузии существенно варьируются в зависимости от состава, демонстрируя выраженные минимумы, совпадающие с первыми двумя пиками на Q(E). В области потенциалов 3.85-4.10 В можно отметить рост значений D с  $3 \cdot 10^{-14}$  до  $5 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с.

В натриевом электролите зависимость Q(E) содержит серию пиков (рисунок 63, Б), соответствующих фазовым превращениям или упорядочению Na<sup>+</sup> в кристаллической структуре. В областях так называемого однофазного механизма де/интеркаляции коэффициенты диффузии достигают  $1-2 \cdot 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с.

В случае К<sup>+</sup> (рисунок 63, В), наблюдаемые величины коэффициентов диффузии в областях между интеркаляционными максимумами находятся в диапазоне 6·10<sup>-12</sup>-4·10<sup>-11</sup> см<sup>2</sup>/с.

Сравнение средних значений коэффициентов диффузии для Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> в исследуемом материале показывает, что наименьшие значения наблюдаются для Li<sup>+</sup>, в то время как коэффициенты диффузии для K<sup>+</sup> на 0.5-1 порядок величины выше, чем для Na<sup>+</sup>. Схожая зависимость коэффициентов диффузии от природы интеркалируемого катиона наблюдается для гексацианоферрата никеля – аналога Берлинской лазури [208].
## 4. Заключение

Богатство кристаллохимии фторидофосфатов переходных и щелочных металлов, выражающееся в обилии реализуемых структурных типов с разнообразным сочетанием полиэдрических единиц переходного металла (MO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>) и тетраэдрических фосфатных групп (PO<sub>4</sub>), которое приводит к каркасам различной слойности и размерности, предоставляет широкие возможности для поиска и дизайна новых перспективных материалов с уникальными функциональными свойствами.

В настоящее время несколько семейств фторидофосфатов активно изучаются в качестве катодных материалов, причем отдельные представители фторидофосфатов однозначно признаны коммерчески жизнеспособными. Например, фторидофосфат  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ , демонстрирующий крайне привлекательные характеристики как катодный материала для НИА, уже совершил переход из стадии прототипирования в полноценное промышленное производство [179]. В 2016 году на конференции IBA-2016 (г. Нант, Франция [209]) был представлен образец ЛИА на базе фторидофосфата LiVPO<sub>4</sub>F, показывающий на 15% более высокую энергоемкость по сравнению с аккумуляторами на основе LiFePO<sub>4</sub>.

В свете вышесказанного, перспективу практического использования новых фторидофосфатов, исследованных в данной работе, в качестве катодных материалов МИА можно оценить в частности путем сравнения теоретических и экспериментально достигнутых характеристик данных материалов с таковыми для LiVPO<sub>4</sub>F и LiFePO<sub>4</sub> (таблица 25).

Фторидофосфат Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F так же, как и LiVPO<sub>4</sub>F и LiFePO<sub>4</sub> обладает каркасной кристаллической структурой, которая предполагает стабильность материала при электрохимическом циклировании. Даже при условии обратимой де/интеркаляции только одного эквивалента Li<sup>+</sup>, материал теоретически предоставляет на 10-20% более высокую энергоемкость, чем LiVPO<sub>4</sub>F и LiFePO<sub>4</sub> соответственно. Нами было показано, что в Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F может быть реализована трехмерная диффузия Li<sup>+</sup>, характеризующаяся крайне низкими энергетическими барьерами (0.12-0.43 эВ) в отличие от одномерных диффузионных подсистем LiVPO<sub>4</sub>F и LiFePO<sub>4</sub> (таблица 25), что позиционирует Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F как потенциальный катодный материал не только для высокоэнергоемких, но и для высокомощных аккумуляторов. Препятствием на пути его коммерческой реализации является отсутствие стабильных и дешевых высоковольтных электролитов. Однако, учитывая острую необходимость разработки таких электролитных систем, есть вероятность

109

ожидать их появления в доступном для потенциального потребителя виде уже в ближайшие годы, что в итоге позволит МИА выйти на качественно новый уровень по величине энергоемкости. В таком случае, Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F будет рассматриваться как один из наиболее перспективных полианионных высоковольтных катодных материалов, ожидающих коммерческого воплощения. При этом химически модифицированные, замещенные изоструктурные системы, для которых также существует возможность направленного изменения функциональных свойств, в т.ч. электрохимических, путем варьирования химического состава и тонкой настройки кристаллической структуры, станут объектами пристального внимания и исследования.

Впервые предложенные в рамках данной работы катодные материалы на основе фторидофосфатов ванадия состава AVPO<sub>4</sub>F (A = K, Li) со структурным типом КТФ по величине гравиметрической энергоемкости не уступают LiVPO<sub>4</sub>F и LiFePO<sub>4</sub>, однако волюметрическая плотность энергии немного ниже, что объясняется наличием обширных каналов диффузии (таблица 25). Тем не менее, данный тип кристаллической структуры с большим объемом так называемого свободного кристаллохимического пространства и трехмерной диффузионной подсистемой обеспечивает крайне быстрый ионный транспорт, что в совокупности с твердорастворным механизмом де/интеркаляции позволяет данным фторидофосфатам работать при больших токах циклирования без значительной потери удельной емкости (более 50% от теор. удельной емкости при 40С). Другой особенностью катодных материалов AVPO<sub>4</sub>F, кристаллизующихся в структурном типе КТФ, является возможность обратимого циклирования трех катионов щелочных металлов: Li, Na, K, что считается уникальным и весьма редким свойством для полианионных материалов. Таким образом, AVPO<sub>4</sub>F можно рассматривать как потенциальные катодные материалы не только для ЛИА, но и для альтернативных МИА, таких как НИА и КИА. Более того, процесс де/интеркаляции в AVPO<sub>4</sub>F сопровождается крайне малым относительным изменением объема (не более 2.2%), в отличие от LiVPO<sub>4</sub>F и LiFePO<sub>4</sub> (8.5 и 6.7% соответственно, таблица 25), что повышает механическую устойчивость и функциональную надежность катодных материалов на основе AVPO<sub>4</sub>F по сравнению с аналогами. Результаты электрохимического исследования фторидофосфатов AVPO<sub>4</sub>F в области низких потенциалов могут стать стимулом для их использования в качестве анодных материалов, а также для создания так называемых симметричных ячеек, где AVPO<sub>4</sub>F выступает как в роли катода, так и в роли анода.

Материал	LiFePO4	Li <sub>2</sub> CoPO <sub>4</sub> F	LiVPO <sub>4</sub> F	AVPO <sub>4</sub> F
Кристаллическая структура		b c c c c c c c c c c c c c c c c c c c		c b a
Е, В отн. Li <sup>+</sup> /Li	3.43	4.9	4.2	~4
Ед, Вт•ч/кг	580	706	655	624
Еv, Вт·ч/л	2088	2411	2140	~2000
ΔV, %	6.7	3.2	8.5	2.2
Размерность диффуз. путей	1D	1D/3D	1D	3D
$D_{Li}, cM^2/c$	10-15	_	10 <sup>-12</sup>	10-12-10-13
Еа, ЭВ	0.55	0.12-0.43	0.33	
Механизм де/интеркаляции	Двухфазный	Твердорастворный	Двухфазный	Твердорастворный

Таблица 25. Сравнение характеристик полианионных катодных материалов.

В рамках данной работы обнаружена интересная особенность материалов со структурным типом КТФ, заключающаяся в увеличении коэффициентов диффузии с ростом ионного радиуса подвижного катиона, в данном случае от Li к Na и K. Подобная «обратная» закономерность проявляется довольно редко и характерна так же только для β-глинозема, NaAl<sub>11</sub>O<sub>17</sub>, и класса берлинских лазурей (и прусских синей) – сложных цианидов калия и переходных металлов.

Согласно проделанной работе, введение калия в качестве элемента, непосредственно формирующего определенный кристаллических каркас (в случае AVPO<sub>4</sub>F – KTФ) с последующим электрохимическим обменом на литий или натрий, зарекомендовало себя не только как просто жизнеспособная, но и крайне эффективная стратегия поиска новых катодных материалов для МИА. На примере AVPO<sub>4</sub>F наглядно проиллюстрировано, как такая стратегия может стать универсальным инструментом кристаллохимического дизайна, что впоследствии позволит распространить ее не только на калий, но и на другие достаточно обладающие собственными легко деинтеркалируемые катионы, специфическими кристаллохимическими особенностями, в частности, однозарядные Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>. Стоит отметить, что результаты, наблюдения и закономерности, полученные в процессе выполнения данной работы, подтверждают целесообразность применения комплекса кристаллохимических и квантовохимических методов при направленном создании следующего поколения электродных материалов для источников тока с заданными характеристиками.

## 5. Выводы

- Кристаллическая структура Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F прецизионно уточнена методом Ритвельда по данным дифракции нейтронов. Li<sup>+</sup> ионный транспорт в Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F исследован методами ПВД, ВУС и ТФП (NEB-DFT). Установлен трехмерный характер диффузии Li<sup>+</sup> с низкими энергетическими барьерами (0.12-0.43 эВ).
- **2.** Выявлены закономерности фазообразования в системе твердых растворов Li<sub>2</sub>Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>F, установлена граница области гомогенности на уровне x = 0.3. Показано, что дальнейшее замещение Со на Fe становится возможным при одновременном замещении Li на Na. Впервые получен и охарактеризован LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F. Уточнение кристаллической структуры LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F методом Ритвельда по данным дифракции нейтронов подтвердило упорядочение ионов в позициях щелочных металлов. Новый катодный материал на основе LiNaCo<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>F показывает обратимую де/интеркаляцию Li<sup>+</sup> в интервале потенциалов 2.4-5.1 В отн. Li<sup>+</sup>/Li. Удельная разрядная емкость составила 87% от теор. для пары Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>. Предложена кристаллохимическая модель объяснения увеличения потенциала пары Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup> при замещении Co на Fe.
- **3.** Впервые получен фторидофосфат KVPO<sub>4</sub>F, кристаллизующийся в структурном типе калий-титанил фосфата (КТФ). Кристаллическая структура KVPO<sub>4</sub>F уточнена методом Ритвельда и подтверждена методами ПЭМ и ЭМВР. Кристаллические структуры электрохимически модифицированных материалов: деинтеркалированного, K<sub>0.17</sub>VPO<sub>4</sub>F, и литированного Li<sub>0.70</sub>K<sub>0.12</sub>VPO<sub>4</sub>F, уточнены методом ЭТ. Деинтеркаляция K<sup>+</sup> сопровождается структурной трансформацией с переходом из нецентросимметричной фазы (пр. гр. *Pna*2<sub>1</sub>) в центросимметричную (пр. гр. *Pnan*), а последующее внедрение Li<sup>+</sup> приводит к образованию новой позиции Li3.
- 4. Предложен новый катодный материал на основе (Li,K)VPO<sub>4</sub>F, демонстрирующий стабильное циклирование в интервале потенциалов 2.0-4.7 В отн. Li<sup>+</sup>/Li, низкую поляризацию, незначительное изменение объема элементарной ячейки (менее 2.2%) и высокие скорости разряда (вплоть до 40С) с сохранением более 75% от первоначальной удельной емкости, что обусловлено особенностями структурного типа КТФ, характеризующегося наличием протяженной системы пустот и каналов для быстрого ионного транспорта ионов щелочных металлов.
- **5.** Электрохимическое исследование AVPO<sub>4</sub>F в Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> электролитах методом потенциостатического прерывистого титрования показало, что коэффициенты диффузии Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> увеличиваются от Li<sup>+</sup> к K<sup>+</sup>:  $D(Li^+) \approx 10^{-13} < D(Na^+) \approx 10^{-12} < D(K^+) \approx 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}.$

## Список литературы

- M. S. Whittingham, *Lithium batteries and cathode materials*. Chem. Rev. 2004 V. 104 P. 4271–4301.
- J.-M. Tarascon, M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*.
   Nature. 2001 V. 414 P. 359-367.
- J. B. Goodenough, K. S. Park, *The Li-ion rechargeable battery: a perspective*. J. Am. Chem.
   Soc. 2013 V. 135, № 4 P. 1167-1176.
- J. B. Goodenough, Y. Kim, *Challenges for Rechargeable Li Batteries*. Chem. Mater. 2010
   V. 22 P. 587–603.
- 5 Е. А. Чудинов, С. А. Ткачук, В. С. Шишко, Технологические основы производства литий-ионного аккумулятора. Электрохимическая энергетика – 2015 – V. 15, № 2 – Р. 84-92.
- Z. Yang, J. Zhang, M. C. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, J. Liu, *Electrochemical energy storage for green grid*. Chem. Rev. 2011 V. 111, № 5 P. 3577-3613.
- B. Dunn, H. Kamath, J. M. Tarascon, *Electrical energy storage for the grid: a battery of choices*. Science 2011 V. 334, № 6058 P. 928-935.
- J. P. Barton, D. G. Infield, *Energy storage and its use with intermittent renewable energy*.
   IEEE trans. energy conv. 2004 V. 19, № 2 P. 441-448.
- R. S. Balog, A. Davoudi, Batteries, Battery battery Management Battery Management, and Battery battery Charging Technology battery charging techniques. Transportation Technologies for Sustainability, New York, Springer, 2013 – P. 122-157.
- A. K. Shukla, S. Venugopalan, B. Hariprakash, *Nickel-based rechargeable batteries*. J. Power Sources 2001 V. 100, № 1 P. 125-148.
- 11 Т. Л. Кулова, А. М. Скундин, *От литий-ионных к натрий-ионным аккумуляторам*. Электрохимическая энергетика – 2016 – V. 16, № 3 – Р. 122-150.
- 12 N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, Research development on Sodium-ion Batteries. Chem. Rev. – 2014 – V. 114 – P. 11636-11682.

- H. Pan, Y. S. Hu, L. Chen, *Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage*. Energy & Environ. Sci. 2013 V. 6, № 8 P. 2338-2360.
- S. Komaba, T. Hasegawa, M. Dahbi, K. Kubota, *Potassium intercalation into graphite to realize high-voltage/high-power potassium-ion batteries and potassium-ion capacitors*.
   Electrochem. Commun. 2015 V. 60 P. 172-175.
- 15 А. М. Скундин, О. Н. Ефимов, О. В. Ярмоленко, Современное состояние, перспективы развития исследований литиевых аккумуляторов. Успехи химии 2002 V. 71, № 4 Р. 378-398.
- M. M. Thackeray, C. Wolverton, E. D. Isaacs, *Electrical energy storage for transportation approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries*. Energy & Environ. Sci. 2012 V. 5, № 7 P. 7854-7863.
- 17 А. Б. Ярославцев. Т. Л. Кулова, А. М. Скундин, Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов. Успехи химии – 2015 – V. 84, № 8 – Р. 826-852.
- 18 R. A. Huggins, Advanced batteries. Materials science aspects, New York: Springer Science + Business Media, 2009.
- K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. Chem. Rev.
   2004 V. 104, № 10 P. 4303-4418.
- K. Xu, *Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond*. Chem Rev. 2014 V.
   114, № 23 P. 11503-11618.
- R. Fong, U. Von Sacken, J. R. Dahn, Studies of lithium intercalation into carbons using nonaqueous electrochemical cells. J. Electrochem. Soc. 1990 V. 137, № 7 P. 2009-2013.
- J. Máca, M. Sedlaříková, J. Vondrák, K. Bartušek, Physical Properties of Sulfolane-Dimethylcarbonate Mixture for Using in Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. ECS Trans.
   - 2012 - V. 40, № 1 - P. 53-57.
- R. Marom, S. F. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob, D. Aurbach, A review of advanced and practical lithium battery materials. J. Mater. Chem. 2011 V. 21, № 27 P. 9938-9954.
- 24 K. Persson, V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, Y. Hinuma, Y. Shirley Meng, A. van der Ven, V. Srinivasan, R. Kostecki, G. Ceder, *Lithium Diffusion in Graphitic Carbon.* J. Phys. Chem. Lett. 2010 V. 1, № 8 P. 1176-1180.

- M. M. Doeff, Y. Ma, S. J. Visco, L. C. De Jonghe, *Electrochemical insertion of sodium into carbon*. J. Electrochem. Soc. 1993 V. 140, № 12 P. L169-L170.
- 26 Z. Jian, Z. Xing, C. Bommier, Z. Li, X. Ji, Hard Carbon Microspheres: Potassium-Ion Anode Versus Sodium-Ion Anode. Adv. Energy Mater. – 2016 – V. 6 – P. 1501874.
- L. Aldon, P. Kubiak, M. Womes, J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, J. L. Tirado, J. I. Corredor, C. Pérez Vicente, *Chemical and electrochemical Li-insertion into the Li*<sub>4</sub>*Ti*<sub>5</sub>*O*<sub>12</sub> *spinel*. Chem. Mater. 2004 V. 16, № 26 P. 5721-5725.
- M. Mohri, N. Yanagisawa, Y. Tajima, H. Tanaka, T. Mitate, S. Nakajima, M. Yoshida, Y. Yoshimoto, T. Suzuki, H. Wada, *Rechargeable lithium battery based on pyrolytic carbon as a negative electrode*. J. Power Sources 1989 V. 26, № 3-4 P. 545–551.
- E. Buiel, J. R. Dahn, *Li-insertion in hard carbon anode materials for Li-ion batteries*.
   Electrochim. Acta. 1999 V. 45, № 1 P. 121-130.
- 30 S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. P. Zaccaria, C. Capiglia, *Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries*. J. Power Sources 2014 V. 257 P. 421-443.
- 31 Г. В. Ли, Е. В. Астрова, А. М. Румянцев, В. Б. Воронков, А. В. Парфеньева, В. А. Толмачев. V. Л. Кулова, А. М. Скундин, Кремниевые микроструктурированные аноды для литий-ионных аккумуляторов. Электрохимия – 2015 – V. 51, № 10 – Р. 1020.
- W. J. Zhang, A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. J. Power Sources 2011 V. 196, № 1 P. 13-24.
- K. Zaghib, A. Mauger, H. Groult, J. B. Goodenough, C. M. Julien, Advanced electrodes for high power Li-ion batteries. Materials 2013 V. 6, № 3 P. 1028-1049.
- W.-J. Zhang, A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. J. Power Sources 2011 V. 196 P. 13-24.
- 35 K. Mizushima, P. C. Jones P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, A new cathode material for batteries of high energy density. Mat. Res. Bull. – 1980 – V. 15, № 6 – P. 783-789.
- T. Ohzuku, A. Ueda, Solid-state redox reaction of LiCoO<sub>2</sub> (R3m) for 4 volt secondary lithium cells. J. Electrochem. Soc. 1994 V. 14, № 11 P. 2677–2972.

- C.-H. Doh, D.-H. Kim, H.-S. Kim, H.-M. Shin, Y.-D. Jeong, S.-I. Moon, B.-S. Jin, S. Eom,
   H.-S. Kim, K.-W. Kim, D.-H. Oh, A. Veluchamy, *Thermal and electrochemical behaviour of* C/Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> cell during safety test. J. Power Sources 2008 V. 175, № 2 P. 881–885.
- 38 Y. Takahashi, S. Tode, A. Kinoshita, H. Fujimoto, I. Nakane, S. Fujitani, Development of lithium-ion batteries with a LiCoO<sub>2</sub> cathode toward high capacity by elevating charging potential. J. Electrochem. Soc. – 2008 – V. 155, № 7 – P. A537–A541.
- 39 G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, L. C. Klein, *Cobalt dissolution in LiCoO*<sub>2</sub>-based non-aqueous rechargeable batteries. Solid State Ionics 1996 V. 83, № 1-2 P. 167-173.
- S. Martha, H. Sclar, Z. Framowitz, D. Kovacheva, N. Saliyski, Y. Gofer, P. Sharon, E. Golik,
  B. Markovsky, D. Aurbach, A comparative study of electrodes comprising nanometric and submicron particles of LiNi<sub>0.50</sub>Mn<sub>0.50</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> and LiNi<sub>0.40</sub>Mn<sub>0.40</sub>Co<sub>0.20</sub>O<sub>2</sub> layered compounds. J. Power Sources 2009 V. 189, № 1 P. 248-255.
- 41 T. Ohzuku, Y. Makimura, *Layered lithium insertion material of LiCo*<sub>1/3</sub>*Ni*<sub>1/3</sub>*Mn*<sub>1/3</sub>*O*<sub>2</sub> for *lithium-ion batteries*. **Chem. Lett**. 2001 V. 30, № 7 P. 642-643.
- S. H. Park, S. H. Kang, I. Belharouak, Y. K. Sun, K. Amine, *Physical and electrochemical properties of spherical Li*<sub>1+x</sub>(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> cathode materials. J. Power Sources 2008 V. 177, № 1 P. 177-183.
- B. Song, M. O. Lai, L. Lu, Influence of Ru substitution on Li-rich 0.55 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>
  0.45LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> cathode for Li-ion batteries. Electrochim. Acta 2012 V. 80 P. 187-195.
- P. Rozier, J. M. Tarascon, *Review Li-rich layered oxide cathodes for next-generation Li-ion batteries: chances and challenges.* J. Electrochem. Soc. 2015 V. 162, № 14 P. A2490-A2499.
- M. M. Thackeray, A. De Kock, W. I. F. David, Synthesis and structural characterization of defect spinels in the lithium-manganese-oxide system. Mat. Res. Bull. 1993 V. 28, № 10 P. 1041-1049.
- X. Xie, D. Su, B. Sun, J. Zhang, C. Wang, G. Wang, Synthesis of Single-Crystalline Spinel LiMn2O4 Nanorods for Lithium-Ion Batteries with High Rate Capability and Long Cycle Life.
   Chem. Eur. J. 2014 V. 20, № 51 P. 17125-17131.

- 47 J. H. Kim, S. T. Myung, C. S. Yoon, S. G. Kang, Y. K. Sun, Comparative Study of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4-δ</sub> and LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> Cathodes Having Two Crystallographic Structures: Fd3m and P4<sub>3</sub>32. Chem. Mater. – 2004 – V. 16, № 5 – P. 906-914.
- 48 M. Thackeray, Spinel electrodes for lithium batteries. J. Am. Ceram. Soc. 1991 V. 82, №
   12 P. 3347–3354.
- 49 R. Santhanam, B. Rambabu, *Research progress in high voltage spinel LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> material.*J. Power Sources 2010 V. 195, № 17 P. 5442–5451.
- 50 Т. Л. Кулова, А. М. Скундин, Высоковольтовые материалы положительных электродов литий-ионных аккумуляторов (обзор). Электрохимия – 2016 – V. 52, № 6 – Р. 563-588.
- C. Masquelier, L. Croguennec, Polyanionic (phosphates, silicates, sulfates) frameworks as electrode materials for rechargeable Li (or Na) batteries. Chem. Rev. 2013 V. 113, № 8 P. 6552-6591.
- Z. Gong, Y. Yang, Recent advances in the research of polyanion-type cathode materials for Li-ion batteries. Energy & Environ. Sci. 2011 V. 4, № 9 P. 3223-3242.
- A. Manthiram, J. B. Goodenough, Lithium insertion into Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> frameworks. J. Power
   Sources 1989 V. 26, № 3-4 P. 403-408.
- J. B. Goodenough, H. P. Hong, J. A. Kafalas, Fast Na<sup>+</sup>-ion transport in skeleton structures.
  Mat. Res. Bull. 1976 V. 11, № 2 P. 203-220.
- Z. Jian, Y. S. Hu, X. Ji, W. Chen, NASICON-Structured Materials for Energy Storage. Adv.
   Mater. 2017 P. 1601925.
- 56 N. Anantharamulu, K. K. Rao, G. Rambabu, B. V. Kumar, V. Radha, M. Vithal, *A wideranging review on Nasicon type materials*. J. Mater. Sci. – 2011 – V. 46, № 9 – P. 2821-2837.
- 57 O. Tillement, J. C. Couturier, J. Angenault, M. Quarton, *Crystal chemistry and electrical study* of *Na<sub>x</sub>NbTi(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>*. Solid State Ionics 1991 V. 48, № 3-4 P. 249-255.
- S. Patoux, C. Wurm, M. Morcrette, G. Rousse, C. Masquelier, A comparative structural and electrochemical study of monoclinic Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. J. Power Sources 2003 V. 119 P. 278-284..
- C. Delmas, A. Nadiri, J. L. Soubeyroux, *The nasicon-type titanium phosphates ATi*<sub>2</sub>(*PO*<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (*A*= *Li*, *Na*) as electrode materials. Solid State Ionics 1988 V. 28 P. 419-423.

- 60 C. Delmas, F. Cherkaoui, A. Nadiri, P. Hagenmuller, A nasicon-type phase as intercalation electrode: NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Mat. Res. Bull. 1987 V. 22, № 5 P. 631-639.
- A. K. Padhi, V. Manivannan, J. B. Goodenough, *Tuning the position of the redox couples in materials with NASICON structure by anionic substitution*. J. Electrochem. Soc. 1998 V. 145, № 5 P. 1518-1520.
- A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries*. J. Electrochem. Soc. 1997 V. 144, № 4 P. 1188-1194.
- D. Morgan, A. Van der Ven, G. Ceder, *Li conductivity in Li<sub>x</sub>MPO<sub>4</sub> (M= Mn, Fe, Co, Ni) olivine materials*. Electrochem. Solid-State Lett. 2004 V. 7, № 2 P. A30-A32.
- M. S. Islam, D. J. Driscoll, C. A. Fisher, P. R. Slater, Atomic-scale investigation of defects, dopants, and lithium transport in the LiFePO<sub>4</sub> olivine-type battery material. Chem. Mater. 2005 V. 17, № 20 P. 5085-5092.
- S. I. Nishimura, G. Kobayashi, K. Ohoyama, R. Kanno, M. Yashima, A. Yamada, *Experimental visualization of lithium diffusion in Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>*. Nat. Mater. 2008 V. 7, № 9 P. 707-711.
- G. Rousse, J. Rodriguez-Carvajal, S. Patoux, C. Masquelier, Magnetic structures of the triphylite LiFePO₄ and of its delithiated form FePO₄. Chem. Mater. 2003 V. 15, № 21 P. 4082-4090.
- C. Wang, U. S. Kasavajjula P. E. Arce, A discharge model for phase transformation electrodes: Formulation, experimental validation, and analysis. J. Phys. Chem. C. 2007 V. 111, № 44 P. 16656-16663.
- 68 L. Laffont, C. Delacourt, P. Gibot, M. Y. Wu, P. Kooyman, C. Masquelier, J. M. Tarascon, Study of the LiFePO₄/FePO₄ two-phase system by high-resolution electron energy loss spectroscopy. Chem. Mater. – 2006 – V. 18, № 23 – P. 5520-5529.
- A. Yamada, S. C. Chung, K. Hinokuma, *Optimized LiFePO₄ for lithium battery cathodes*.
  J. Electrochem. Soc. 2001 V. 148, № 3 P. A224-A229.
- 70 S. Y. Chung, J. T. Bloking, Y. M. Chiang, *Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes*. Nat. Mater. 2002 V. 1, № 2 P. 123-128.
- 71 A. Churikov, A. Ivanishchev, I. Ivanishcheva, V. Sycheva, N. Khasanova, E. Antipov, Determination of lithium diffusion coefficient in LiFePO<sub>4</sub> electrode by galvanostatic and

*potentiostatic intermittent titration techniques*. **Electrochimica Acta** – 2010 – V. 55, № 8 – P. 2939-2950.

- H. K. Song, K. T. Lee, M. G. Kim, L. F. Nazar, J. Cho, *Recent progress in nanostructured cathode materials for lithium secondary batteries*. Adv. Funct. Mater. 2010 V. 20, № 22 P. 3818-3834.
- A. B. Yaroslavtsev, T. L. Kulova, A. M. Skundin, *Electrode nanomaterials for lithium-ion batteries*. Russian Chem. Rev. 2015 V. 84, № 8 P. 826-852.
- P. Gibot, M. Casas-Cabanas, L. Laffont, S. Levasseur, P. Carlach, S. Hamelet, J. M. Tarascon,
  C. Masquelier, *Room-temperature single-phase Li insertion/extraction in nanoscale Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub>*.
  Nat. Mater. 2008 V. 7, № 9 P. 741-747.
- 75 Y. H. Huang, J. B. Goodenough, *High-rate LiFePO*<sup>4</sup> *lithium rechargeable battery promoted by electrochemically active polymers*. **Chem. Mater**. 2008 V. 20, № 23 P. 7237-7241.
- H. Huang, S. C. Yin, L. S. Nazar, Approaching theoretical capacity of LiFePO₄ at room temperature at high rates. Electrochem. Solid-State Lett. 2001 V. 4, № 10 P. A170-A172.
- P. S. Herle, B. Ellis, N. Coombs, L. F. Nazar, Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates. Nat. Mater. – 2004 – V. 3, № 3 – P. 147-152.
- F. Zhou, M. Cococcioni, K. Kang, G. Ceder, *The Li intercalation potential of LiMPO₄ and LiMSiO₄ olivines with M = Fe, Mn, Co, Ni*. Electrochem. Commun. 2004 V. 6, № 11 P. 1144-1148.
- D. Wang, H. Buqa, M. Crouzet, G. Deghenghi, T. Drezen, I. Exnar, N.-H. Kwon, J. H. Miners,
   L. Poletto, M. Grätzel, *High-performance, nano-structured LiMnPO*<sup>4</sup> synthesized via a polyol method. J. Power Sources 2009 V. 189, № 1 P. 624-628.
- S. M. Oh, S. W. Oh, C. S. Yoon, B. Scrosati, K. Amine, Y. K. Sun, *High-performance carbon-LiMnPO*<sup>4</sup> nanocomposite cathode for lithium batteries. Adv. Funct. Mater. 2010 V. 20, Nº 19 P. 3260-3265.
- C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J. B. Leriche, M. Morcrette, J. M. Tarascon,
  C. Masquelier, *Toward understanding of electrical limitations (electronic, ionic) in LiMPO*<sup>4</sup> (*M*= *Fe*, *Mn*) electrode materials. J. Electrochem. Soc. 2005 V. 152, № 5 P. A913-A921.

- A. Yamada, S. C. Chung, Crystal Chemistry of the Olivine-Type Li(MnyFe<sub>1-y</sub>)PO<sub>4</sub> and (MnyFe<sub>1-y</sub>)PO<sub>4</sub> as Possible 4 V Cathode Materials for Lithium Batteries. J. Electrochem.
   Soc. 2001 V. 148, № 8 P. A960-A967.
- C. Delacourt, P. Poizot, M. Morcrette, J. M. Tarascon, C. Masquelier, One-step low-temperature route for the preparation of electrochemically active LiMnPO<sub>4</sub> powders. Chem. Mater. 2004 V. 16, № 1 P. 93-99.
- K. Amine, H. Yasuda, M. Yamachi, *Olivine LiCoPO₄ as 4.8 V electrode material for lithium batteries*. Electrochem. Solid-State Lett. 2000 V. 3, № 4 P. 178-179.
- 85 N. N. Bramnik, K. G. Bramnik, K. Nikolowski, M. Hinterstein, C. Baehtz, H. Ehrenberg, Synchrotron diffraction study of lithium extraction from LiMn<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>PO<sub>4</sub>. Electrochem. Solid-State Lett. – 2005 – V. 8, № 8 – P. A379-A381.
- 86 M. E. Rabanal, M. C. Gutierrez, F. Garcia-Alvarado, E. C. Gonzalo, M. E. Arroyo-de Dompablo, *Improved electrode characteristics of olivine–LiCoPO4 processed by high energy milling*. J. Power Sources – 2006 – V. 160, № 1 – P. 523-528.
- N. N. Bramnik, K. Nikolowski, C. Baehtz, K. G. Bramnik, H. Ehrenberg, *Phase transitions occurring upon lithium insertion extraction of LiCoPO*<sub>4</sub>. Chem. Mater. 2007 V. 19, № 4 P. 908-915.
- 88 Н. А. Бурмистрова, В. О. Сычева, А. В. Чуриков, И. А. Иванищева, Фосфат литияжелеза LiFePO<sub>4</sub> как катодный материал для литий-ионного аккумулятора.
   Электрохимическая энергетика – 2009 – V. 9, № 4 – Р. 188-198.
- S. Okada, S. Sawa, M. Egashira, J. I. Yamaki, M. Tabuchi, H. Kageyama, T. Konishi, A. Yoshino, *Cathode properties of phospho-olivine LiMPO*<sup>4</sup> for lithium secondary batteries. J. Power Sources 2001 V. 97 P. 430-432.
- J. Wolfenstine, J. Allen, *LiNiPO*<sub>4</sub>–*LiCoPO*<sub>4</sub> solid solutions as cathodes. J. Power Sources. –
   2004 V. 136, № 1 P. 150-153.
- S. Novikova, S. Yaroslavtsev, V. Rusakov, T. Kulova, A. Skundin, A. Yaroslavtsev, LiFe<sub>1-x</sub>MII<sub>x</sub>PO<sub>4</sub>/C (MII = Co, Ni, Mg) as cathode materials for lithium-ion batteries.
   Electrochim. Acta – 2014 – V. 122 – P. 180-186.
- 92 A. Yamada, Y. Kudo, K. Y. Liu, *Reaction Mechanism of the Olivine-Type Li*<sub>x</sub>( $Mn_{0.6}Fe_{0.4}$ ) $PO_4$ ( $0 \leq x \leq l$ ). J. Electrochem. Soc. -2001 - V. 148, No 7 – P. A747-A754.

- B. Zhang, X. Wang, H. Li, X. Huang, *Electrochemical performances of LiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> with high Mn content*. J. Power Sources 2011 V. 196, № 16 P. 6992-6996.
- Y. Deng, C. Yang, K. Zou, X. Qin, Z. Zhao, G. Chen, Recent Advances of Mn-Rich LiFe<sub>1-y</sub>Mn<sub>y</sub>PO<sub>4</sub> (0.5≤ y< 1.0) Cathode Materials for High Energy Density Lithium Ion Batteries. Adv. Energy Mater. 2017 P. 1601958.</li>
- C. Li, N. Hua, C. Wang, X. Kang, T. Wumair, Y. Han, *Effect of Mn<sup>2+</sup>-doping in LiFePO₄ and the low temperature electrochemical performances*. J. Alloys. Comp. 2011 V. 509, № 5 P. 1897-1900.
- 96 O. A. Drozhzhin, V. D. Sumanov, 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. Electrochim. Acta 2016 V. 191 P. 149-157.
- D. B. Ravnsbæk, K. Xiang, W. Xing, O. J. Borkiewicz, K. M. Wiaderek P. Gionet, K. W. Chapman P. J. Chupa, Y. M. Chiang, *Extended solid solutions and coherent transformations in nanoscale olivine cathodes*. Nano Lett. 2014 V. 14, № 3 P. 1484-1491.
- J. L. Allen, T. R. Jow, J. Wolfenstine, *Improved cycle life of Fe-substituted LiCoPO*<sub>4</sub>. J. Power
   Sources 2011 V. 196, № 20 P. 8656-8661.
- 99 N. V. Kosova, O. A. Podgornova, E. T. Devyatkina, V. R. Podugolnikov, S. A. Petrov, *Effect* of Fe<sup>2+</sup> substitution on the structure and electrochemistry of LiCoPO<sub>4</sub> prepared by mechanochemically assisted carbothermal reduction. J. Mater. Chem. A. – 2014 – V. 2, № 48 – P. 20697-20705.
- 100 D. Wang, Z. Wang, X. Huang, L. Chen, *Continuous solid solutions LiFe*<sub>1-x</sub>*Co*<sub>x</sub>*PO*<sub>4</sub> and its electrochemical performance. J. Power Sources 2005 V. 146, № 1 P. 580-583.
- 101 G. Rousse, J. M. Tarascon, Sulfate-based polyanionic compounds for Li-ion batteries: synthesis, crystal chemistry, and electrochemistry aspects. Chem. Mater. – 2013 – V. 26, № 1 – P. 394-406.
- 102 P. Barpanda, S. I. Nishimura, A. Yamada, *High-Voltage Pyrophosphate Cathodes*. Adv. Energy Mater. 2012 V. 2, № 7 P. 841-859.

- 103 A. Yamada, N. Iwane, Y. Harada, S. I. Nishimura, Y. Koyama, I. Tanaka, *Lithium Iron Borates as High-Capacity Battery Electrodes*. Adv. Mater. 2010 V. 22, № 32 P. 3583-3587.
- M. S. Islam, R. Dominko, C. Masquelier, C. Sirisopanaporn, A. R. Armstrong, P. G. Bruce, Silicate cathodes for lithium batteries: alternatives to phosphates? J. Mater. Chem. 2011 V. 21, № 27 P. 9811-9818.
- 105 P. Barpanda, G. Oyama, S. I. Nishimura, S. C. Chung, A. Yamada, A 3.8-V earth-abundant sodium battery electrode. Nat. Commun. – 2014 – V. 5 – P. 4358.
- 106 S. I. Nishimura, Y. Suzuki, J. Lu, S. Torii, T. Kamiyama, A. Yamada, *High-Temperature Neutron and X-ray Diffraction Study of Fast Sodium Transport in Alluaudite-type Sodium Iron Sulfate*. Chem. Mater. 2016 V. 28, № 7 P. 2393-2399.
- 107 P. Barpanda, Pursuit of sustainable iron-based sodium battery cathodes: two case studies.
   Chem. Mater. 2016 V. 28, № 4 P. 1006-1011.
- G. Oyama, H. Kiuchi, S. C. Chung, Y. Harada, A. Yamada, Combined Experimental and Computational Analyses on the Electronic Structure of Alluaudite-Type Sodium Iron Sulfate.
   J. Phys. Chem. C. – 2016 – V. 120, № 41 – P. 23323-23328.
- M. Reynaud, M. Ati, B. C. Melot, M. T. Sougrati, G. Rousse, J. N. Chotard, J. M. Tarascon, Li<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> as a 3.83 V positive electrode material. Electrochem. Commun. – 2012 – V. 21 – P. 77-80.
- 110 J. M. Clark, C. Eames, M. Reynaud, G. Rousse, J. N. Chotard, J. M. Tarascon, M. S. Islam, High voltage sulphate cathodes Li<sub>2</sub>M(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (M= Fe, Mn, Co): atomic-scale studies of lithium diffusion, surfaces and voltage trends. J. Mater. Chem. A. – 2014 –V. 2, № 20 – P. 7446-7453.
- L. Tan, S. Zhang, C. Deng, *Fast lithium intercalation chemistry of the hierarchically porous* Li<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/C composite prepared by an iron-reduction method. J. Power Sources – 2015 – V. 275 – P. 6-13.
- S. Zhang, C. Deng, B. L. Fu, S. Y. Yang, L. Ma, Doping effects of magnesium on the electrochemical performance of Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> for lithium ion batteries. J. Electroanalyt. Chem. 2010 V. 644, № 2 P. 150-154.
- 113 Z. Chen, L. Cao, L. Chen, H. Zhou, C. Zheng, K. Xie, Y. Kuang, *Mesoporous LiFeBO<sub>3</sub>/C* hollow spheres for improved stability lithium-ion battery cathodes. J. Power Sources – 2015 – V. 298 – P. 355-362.

- C. V. Ramana, A. Ait-Salah, S. Utsunomiya, A. Mauger, F. Gendron, C. M. Julien, Novel lithium iron pyrophosphate (LiFe<sub>1.5</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) as a positive electrode for Li-ion batteries. Chem. Mater. 2007 –V. 19, № 22 P. 5319-5324.
- 115 M. Tamaru, S. C. Chung, D. Shimizu, S. I. Nishimura, A. Yamada, *Pyrophosphate chemistry toward safe rechargeable batteries*. Chem. Mater. 2013 V. 25, № 12 P. 2538-2543.
- 116 T. Ye P. Barpanda, S. I. Nishimura, N. Furuta, S. C. Chung, A. Yamada, General observation of Fe<sub>3+</sub>/Fe<sub>2+</sub> redox couple close to 4 V in partially substituted Li<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrophosphate solidsolution cathodes. Chem. Mater. – 2013 – V. 25, № 18 – P. 3623-3629.
- A. Nyten, M. Stjerndahl, H. Rensmo, M. Armand, T. Gustafsson, K. Edström, J. O. Thomas, Surface characterization and stability phenomena in Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> studied by PES/XPS. J. Mater. Chem. – 2006 – V. 16, № 34 – P. 3483-3488.
- E. A. y de Dompablo, J. M. Gallardo-Amores, J. Garcia-Martinez, E. Moran, J. M. Tarascon,
   M. Armand, *Is it possible to prepare olivine-type LiFeSiO<sub>4</sub>?: A joint computational and experimental investigation*. Solid State Ionics 2008 V. 179, № 27 P. 1758-1762.
- 119 S. Okada, M. Ueno, Y. Uebou, J. I. Yamaki, *Fluoride phosphate Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F as a high-voltage cathode in Li-ion batteries*. J. Power Sources 2005 V. 146, № 1 P. 565-569..
- H. Chen, Q. Hao, O. Zivkovic, G. Hautier, L. S. Du, Y. Tang, Y.-Y. Hu, X. Ma, C. P. Grey, G. Ceder, *Sidorenkite (Na<sub>3</sub>MnPO<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>): a new intercalation cathode material for Na-ion batteries*. Chem. Mater. 2013 V. 25, № 14 P. 2777-2786.
- Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, New fluoride cathodes for rechargeable lithium batteries.
   J. Electrochem. Soc. 2000 V. 147, № 10 P. 3633-3636.
- 122 B. L. Ellis, W. M. Makahnouk, W. N. Rowan-Weetaluktuk, D. H. Ryan, L. F. Nazar, Crystal Structure and Electrochemical Properties of A<sub>2</sub>MPO<sub>4</sub>F Fluorophosphates (A= Na, Li; M= Fe, Mn, Co, Ni). Chem. Mater. – 2009 – V. 22, № 3 – P. 1059-1070.
- B. L. Ellis, W. R. M. Makahnouk, Y. Makimura, K. Toghill, L. F. Nazar, A multifunctional 3.5 V iron-based phosphate cathode for rechargeable batteries. Nat. Mater. 2007 V. 6, № 10 P. 749-753.
- 124 R. Tripathi, S. M. Wood, M. S. Islam, L. F. Nazar, *Na-ion mobility in layered Na*<sub>2</sub>*FePO*<sub>4</sub>*F and olivine NaFe,MnPO*<sub>4</sub>. Energy & Environ. Sci. 2013 V. 6, № 8 P. 2257-2264.

- 125 M. Law, V. Ramar, P. Balaya, Synthesis, characterisation and enhanced electrochemical performance of nanostructured Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F for sodium batteries. RSC Adv. – 2015 – V. 5, № 62 – P. 50155-50164.
- 126 D. L. Smiley, G. R. Goward, Ex Situ <sup>23</sup>Na Solid-State NMR Reveals the Local Na-Ion Distribution in Carbon-Coated Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F during Electrochemical Cycling. Chem. Mater. - 2016 – V. 28, № 21 – P. 7645-7656.
- 127 H. B. Yahia, M. Shikano, S. Koike, K. Tatsumi, H. Kobayashi, *Single crystal X-ray structure study of the Li*<sub>2-x</sub>*Na<sub>x</sub>NiPO*<sub>4</sub>*F system*. **Dalton Trans.** 2012 V. 41, № 19 P. 5838-5847.
- 128 K. Kubota, K. Yokoh, N. Yabuuchi, S. Komaba, Na<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F as a High-voltage Electrode Material for Na-ion Batteries. Electrochemistry. – 2014 – V. 82, № 10 – P. 909-911.
- N. Recham, J. N. Chotard, L. Dupont, K. Djellab, M. Armand, J. M. Tarascon, *Ionothermal synthesis of sodium-based fluorophosphate cathode materials*. J. Electrochem. Soc. 2009 V. 156, № 12 P. A993-A999.
- S. W. Kim, D. H. Seo, H. Kim, K. Y. Park, K. Kang, A comparative study on Na<sub>2</sub>MnPO<sub>4</sub>F and Li<sub>2</sub>MnPO<sub>4</sub>F for rechargeable battery cathodes. Phys. Chem. Chem. Phys. 2012 V. 14, № 10 P. 3299-3303.
- Y. Zheng, P. Zhang, S. Q. Wu, Y. H. Wen, Z. Z. Zhu, Y. Yang, *First-principles investigations* on the Na<sub>2</sub>MnPO<sub>4</sub>F as a cathode material for Na-ion batteries. J. Electrochem. Soc. 2013 V. 160, № 6 P. A927-A932.
- 132 M. Dutreilh, C. Chevalier, M. El-Ghozzi, D. Avignant, J. M. Montel, Synthesis and crystal structure of a new lithium nickel fluorophosphate Li<sub>2</sub>NiF(PO<sub>4</sub>) with an ordered mixed anionic framework. J. Solid State Chem. 1999 V. 142, № 1 P. 1-5.
- 133 M. Nagahama, N. Hasegawa, S. Okada, *High voltage performances of Li*<sub>2</sub>*NiPO*<sub>4</sub>*F cathode with dinitrile-based electrolytes*. J. Electrochem. Soc. 2010 V. 157, № 6 P. A748-A752.
- R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Effective ionic radii in oxides and fluorides*. Acta Cryst. B 1969 V. 25, № 5 P. 925-946.
- R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Revised values of effective ionic radii*. Acta Cryst. B 1970 V. 26, № 7 P. 1046-1048.
- J. Hadermann, A. M. Abakumov, S. Turner, Z. Hafideddine, N. R. Khasanova, E. V. Antipov,
   G. Van Tendeloo, Solving the structure of Li ion battery materials with precession electron diffraction: Application to Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F. Chem. Mater. 2011 V. 23, № 15 P. 3540-3545.

- 137 N. V. Kosova, E. T. Devyatkina, A. B. Slobodyuk, In situ and ex situ X-ray study of formation and decomposition of Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F under heating and cooling. Investigation of its local structure and electrochemical properties. Solid State Ionics – 2012 – V. 225 – P. 570-574.
- 138 E. Dumont-Botto, C. Bourbon, S. Patoux, P. Rozier, M. Dolle, Synthesis by Spark Plasma Sintering: A new way to obtain electrode materials for lithium ion batteries. J. Power Sources – 2011 – V. 196, № 4 – P. 2274-2278.
- D. Wang, J. Xiao, W. Xu, Z. Nie, C. Wang, G. Graff, J. G. Zhang, Preparation and electrochemical investigation of Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F cathode material for lithium-ion batteries.
   J. Power Sources 2011 V. 196, № 4 P. 2241-2245.
- X. Wu, Z. Gong, S. Tan, Y. Yang, Sol–gel synthesis of Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F/C nanocomposite as a high power cathode material for lithium ion batteries. J. Power Sources 2012 V. 220 P. 122-129.
- 141 S. Amaresh, K. Karthikeyan, K. J. Kim, M. C. Kim, K. Y. Chung, B. W. Cho, Y. S. Lee, Facile synthesis of ZrO<sub>2</sub> coated Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F cathode materials for lithium secondary batteries with improved electrochemical properties. J. Power Sources – 2013 – V. 244 – P. 395-402.
- 142 S. Amaresh, K. Karthikeyan, K. J. Kim, K. S. Nahm, Y. S. Lee, Alumina coating on 5 V lithium cobalt fluorophosphate cathode material for lithium secondary batteries–synthesis and electrochemical properties. RSC Adv. – 2014 – V. 4, № 44 – P. 23107-23115.
- 143 X. Wu, S. Wang, X. Lin, G. Zhong, G. Z. Y. Yang, Promoting Long-Term Cycling Performance of High-Voltage Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F by the Stabilization of Electrode/Electrolyte Interface. J. Mater. Chem. A. – 2014 – V. 2 – P. 1006-1013.
- 144 T. Okumura, M. Shikano, Y. Yamaguchi, H. Kobayashi, *Structural Changes in Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F during Lithium-Ion Battery Reactions*. Chem. Mater. 2015 V. 27, № 8 P. 2839-2847.
- 145 J. Schoiber, R. J. Berger, J. Bernardi, M. Schubert, C. Yada, H. Miki, N. Hüsing, Straightforward Solvothermal Synthesis toward Phase Pure Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F. Cryst. Growth & Design. – 2016 – V. 16, № 9 – P. 4999-5005.
- 146 G. F. Ortiz, M. C. López, Y. Li, M. J. McDonald, M. Cabello, J. L. Tirado, Y. Yang, Enhancing the energy density of safer Li-ion batteries by combining high-voltage lithium cobalt fluorophosphate cathodes and nanostructured titania anodes. Sci. Rep. – 2016 – P. 20656.

- 147 N. R. Khasanova, A. N. Gavrilov, E. V. Antipov, K. G. Bramnik, H. Hibst, *Structural transformation of Li<sub>2</sub>CoPO<sub>4</sub>F upon Li-deintercalation*. J. Power Sources 2011 V. 196, № 1 P. 355-360.
- 148 F. Yang, W. Sun, Y. Li, H. Yuan, Z. Dong, H. Li, J. Tian, Y. Zheng, J. Zhang, Li<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F and its metal-doping for Li-ion batteries: an ab initio study. RSC Adv. – 2014 – V. 4, № 91 – P. 50195-50201.
- N. R. Khasanova, O. A. Drozhzhin, D. A. Storozhilova, C. Delmas, E. V. Antipov, New form of Li<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F as cathode material for Li-ion batteries. Chem. Mater. 2012 V. 24, № 22 P. 4271-4273.
- O. M. Karakulina, N. R. Khasanova, O. A. Drozhzhin, A. A. Tsirlin, J. Hadermann, E. V. Antipov, A. M. Abakumov, Antisite Disorder and Bond Valence Compensation in Li<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F Cathode for Li-Ion Batteries. Chem. Mater. 2016 V. 28, № 21 P. 7578-7581.
- 151 J. Barker, M. Y. Saidi, J. L. Swoyer, *Electrochemical insertion properties of the novel lithium vanadium fluorophosphate*, *LiVPO*<sub>4</sub>*F*. J. Electrochem. Soc. 2003 V. 150, № 10 P. A1394-A1398.
- 152 B. L. Ellis, T. N. Ramesh, L. J. Davis, G. R. Goward, L. F. Nazar, Structure and electrochemistry of two-electron redox couples in lithium metal fluorophosphates based on the tavorite structure. Chem. Mater. – 2011 – V. 23, № 23 – P. 5138-5148.
- 153 V. I. Simonov, N. V. Belov, *The Crystal Structure of Amblygonite*. Dokl. Akad. Nauk SSSR.
   1958 V. 119, № 2 P. 354-356.
- T. Mueller, G. Hautier, A. Jain, G. Ceder, Evaluation of tavorite-structured cathode materials for lithium-ion batteries using high-throughput computing. Chem. Mater. 2011 V. 23, № 17 P. 3854-3862.
- 155 J. M. A. Mba, L. Croguennec, N. I. Basir, J. Barker, C. Masquelier, Lithium insertion or extraction from/into tavorite-type LiVPO<sub>4</sub>F: An in situ X-ray diffraction study. J. Electrochem. Soc. – 2012 – V. 159, № 8 – P. A1171-A1175.
- 156 J. M. Ateba Mba, C. Masquelier, E. Suard, L. Croguennec, Synthesis and crystallographic study of homeotypic LiVPO₄F and LiVPO₄O. Chem. Mater. – 2012 – V. 24, № 6 – P. 1223-1234.

- 157 M. Kim, S. Lee, B. Kang, Fast-Rate Capable Electrode Material with Higher Energy Density than LiFePO4: 4.2 V LiVPO4F Synthesized by Scalable Single-Step Solid-State Reaction. Adv. Sci. – 2015 – V. 3 – P. 1500366.
- 158 X. Sun, Y. Xu, M. Jia, P. Ding, Y. Liu, K. Chen, *High performance LiV*<sub>0.96</sub>*Mn*<sub>0.04</sub>*PO*<sub>4</sub>*F/C cathodes for lithium-ion batteries*. J. Mater. Chem. A. 2013 V. 1, № 7 P. 2501-2507.
- J. Barker, R. K. B. Gover, P. Burns, A. Bryan, A symmetrical lithium-ion cell based on lithium vanadium fluorophosphate, LiVPO₄F. Electrochem. Solid-State Lett. 2005 V. 8, № 6 P. A285-A287.
- L. S. Plashnitsa, E. Kobayashi, S. Okada, J. I. Yamaki, Symmetric lithium-ion cell based on lithium vanadium fluorophosphate with ionic liquid electrolyte. Electrochim. Acta 2011 V. 56, № 3 P. 1344-1351.
- 161 J. Wang, X. Li, Z. Wang, B. Huang, Z. Wang, H. Guo, Nanosized LiVPO<sub>4</sub>F/graphene composite: A promising anode material for lithium ion batteries. J. Power Sources – 2014 – V. 251 – P. 325-330.
- 162 R. Ma, L. Shao, K. Wu, M. Shui, D. Wang, J. Pan, N. Long, Y. Ren, J. Shu, Comparison of LiVPO₄F to Li₄Ti₅O₁₂ as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. ACS Appl. Mater. & Interfaces – 2013 – V. 5, № 17 – P. 8615-8627.
- R. J. Messinger, M. Ménétrier, E. Salager, A. Boulineau, M. Duttine, D. Carlier, J.-M. A. Mba,
  L. Croguennec, C. Masquelier, M. Deschamps, *Revealing defects in crystalline lithium-ion* battery electrodes by solid-state NMR: Applications to LiVPO<sub>4</sub>F. Chem. Mater. 2015 V. 27, № 15 P. 5212-5221.
- T. Bamine, E. Boivin, F. Boucher, R. J. Messinger, E. Salager, M. Deschamps, C. Masquelier,
  L. Croguennec, M. Menetrier, D. Carlier, Understanding Local Defects in Li-Ion Battery
  Electrodes through Combined DFT/NMR Studies: Application to LiVPO₄F. J. Phys. Chem.
  C. 2017 V. 121, № 6 P. 3219-3227.
- 165 E. Boivin, J. N. Chotard, M. Ménétrier, L. Bourgeois, T. Bamine, D. Carlier, F. Fauth, C. Masquelier, L. Croguennec, Oxidation under Air of Tavorite LiVPO₄F: Influence of Vanadyl-Type Defects on Its Electrochemical Properties. J. Phys. Chem. C. 2016 V. 120, Nº 46 P. 26187-26198.
- M. Bianchini, J. M. Ateba-Mba, P. Dagault, E. Bogdan, D. Carlier, E. Suard, C. Masquelier,
  L. Croguennec, *Multiple phases in the ε-VPO<sub>4</sub>O–LiVPO<sub>4</sub>O–Li<sub>2</sub>VPO<sub>4</sub>O system: a combined*

solid state electrochemistry and diffraction structural study. J. Mater. Chem. A. – 2014 – V. 2, № 26 – P. 10182-10192.

- 167 E. Boivin, J. N. Chotard, M. Ménétrier, L. Bourgeois, T. Bamine, D. Carlier, F. Fauth, E. Suard, C. Masquelier, L. Croguennec, *Structural and electrochemical studies of a new Tavorite composition: LiVPO*<sub>4</sub>OH. J. Mater. Chem. A. 2016 V. 4, № 28 P. 11030-11045.
- T. N. Ramesh, K. T. Lee, B. L. Ellis, L. F. Nazar, Tavorite Lithium Iron Fluorophosphate Cathode Materials: *Phase Transition and Electrochemistry of LiFePO*<sub>4</sub>*F*-*Li*<sub>2</sub>*FePO*<sub>4</sub>*F*.
  Electrochem. Solid-State Lett. – 2010 – V. 13, № 4 – P. A43-A47.
- 169 N. Marx, L. Croguennec, D. Carlier, A. Wattiaux, F. Le Cras, E. Suard, C. Delmas, *The structure of tavorite LiFePO*<sub>4</sub>(OH) from diffraction and GGA+ U studies and its preliminary electrochemical characterization. Dalton Trans. 2010 V. 39, № 21 P. 5108-5116.
- P. Rangaswamy, G. S. Suresh, M. K. Mahadevan, Comprehensive Electrochemical Studies of Tavorite LiTiPO₄F/C Electrode for Rechargeable Lithium Ion Battery. Chem.Select. – 2016
   V. 1, № 7 – P. 1472-1483.
- 171 Y. Yang, M. Hirayama, M. Yonemura, R. Kanno, Synthesis, crystal structure, and electrode characteristics of LiMnPO<sub>4</sub>(OH) cathode for lithium batteries. J. Solid State Chem. 2012 V. 187 P. 124-129.
- J. M. Le Meins, M. P. Crosnier-Lopez, A. Hemon-Ribaud, G. Courbion, *Phase transitions in the Na<sub>3</sub>M<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> family (M= Al<sup>3+</sup>, V<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>): Synthesis, thermal, structural, and magnetic studies.* J. Solid State Chem. 1999 V. 148, № 2 P. 260-277.
- 173 R. K. B. Gover, A. Bryan, P. Burns, J. Barker, *The electrochemical insertion properties of sodium vanadium fluorophosphate*, Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub>. Solid State Ionics 2006 V. 177, № 17 P. 1495-1500.
- 174 Z. Liu, Y. Y. Hu, M. T. Dunstan, H. Huo, X. Hao, H. Zou, G. Zhong, Y. Yang, C. P. Grey, Local structure and dynamics in the Na ion battery positive electrode material Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub>.
  Chem. Mater. 2014 V. 26, № 8 P. 2513-2521.
- M. Bianchini, N. Brisset, F. Fauth, F. Weill, E. Elkaim, E. Suard, C. Masquelier, L. Croguennec, Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> revisited: a high-resolution diffraction study. Chem. Mater. 2014 V. 26, № 14 P. 4238-4247.

- 176 A. Ponrouch, R. Dedryvère, D. Monti, A. E. Demet, J. M. A. Mba, L. Croguennec, C. Masquelier, P. Johansson, M. R. Palacín, *Towards high energy density sodium ion batteries through electrolyte optimization*. Energy & Environ. Sci. 2013 V. 6, № 8 P. 2361-2369.
- M. Bianchini, F. Fauth, N. Brisset, F. Weill, E. Suard, C. Masquelier, L. Croguennec, Comprehensive Investigation of the Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub>–NaV<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> System by Operando High Resolution Synchrotron X-ray Diffraction. Chem. Mater. 2015 V. 27, № 8 P. 3009-3020.
- 178 R. A. Shakoor, D. H. Seo, H. Kim, Y. U. Park, J. Kim, S. W. Kim, H. Gwon, S. Lee, K. Kang, A combined first principles and experimental study on Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> for rechargeable Na batteries. J. Mater. Chem. – 2012 – V. 22, № 38 – P. 20535-20541.
- 179 CNRS, *Na-ion batteries: a promising prototype*. 2015. http://www.energiers2e.com/en/news/na-ion-batteries-promising-prototype.
- 180 K. Chihara, A. Kitajou, I. D. Gocheva, S. Okada, J. I. Yamaki, *Cathode properties of Na<sub>3</sub>M<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> M= Ti, Fe, V for sodium-ion batteries.* J. Power Sources 2013 V. 227 P. 80-85.
- T. Shirane, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, M. Takano, T. Kamiyama, F. Izumi, *Structure and physical properties of lithium iron oxide*, *LiFeO<sub>2</sub>, synthesized by ionic exchange reaction*.
   Solid State Ionics 1995 V. 79 P. 227-233.
- 182 R. Baddour-Hadjean, A. Boudaoud, S. Bach, N. Emery, J. P. Pereira-Ramos, A comparative insight of potassium vanadates as positive electrode materials for Li batteries: influence of the long-range and local structure. Inorg. Chem. 2014 V. 53, № 3 P. 1764-1772.
- 183 L. Lander, G. Rousse, D. Batuk, C. V. Colin, D. A. Dalla Corte, J. M. Tarascon, Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of K-Based Sulfates K<sub>2</sub>M<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> with M = Fe and Cu. Inorg. Chem. – 2017 – V. 56, № 4 – P. 2013-2021.
- N. Recham, R. Gwenaelle, M. T. Sougrati, J.-N. Chotard, C. Frayret, S. Mariyappan,
  B. C. Melot, J.-C. Jumas, J.-M. Tarascon, *Preparation and Characterization of a Stable FeSO*<sub>4</sub>*F*-Based Framework for Alkali Ion Insertion Electrodes. Chem. Mater. 2012 V. 24, Nº 22 P. 4363-4370.
- 185 O. Slovokhotova, G. Ilyushin, N. Triodina, O. Mel'nikov, L. Dem'yanets, R. Gerr, V. Tsirel'son, *Features of the atomic and electronic structure of the new nonlinear optical crystal KAIFPO*<sub>4</sub>. J. Struct. Chem. – 1991 – V. 32, № 2 – P. 239-244.

- 186 M. Yashima, T. Komatsu, Order-disorder and displacive components in the ferroelectric– paraelectric phase transition of potassium titanyl phosphate KTiOPO<sub>4</sub>. Chem. Comm. – 2009 – V. 9 – P. 1070-1072.
- 187 S.-I. Furusawa, H. Hayasi, Y. Ishibashi, A. Miyamoto, T. Sasaki, *Ionic Conductivity of Quasi-One-Dimensional Superionic Conductor KTiOPO*<sub>4</sub> (KTP) Single Crystal. J. Phys. Soc. Jpn. 1993 V. 62 P. 183–195.
- 188 J.-H. Park, B.-C. Choi, J.-B. Kim, Electrical Properties of KTiOPO<sub>4</sub> Single Crystal in the Temperature Range from -100°C to 100°C. Solid State Comm. - 2004 - V. 130 - P. 533-536.
- 189V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, Crystallographic computing system JANA2006: general features. Z. Kristallog. Cryst. Mater.. 2014 V. 229, № 5 P. 345-352.
- 190 V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, D. M. Proserpio, Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro. Cryst. Growth & Design. – 2014 – V. 14, № 7 – P. 3576-3586..
- 191 V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, *Analysis of voids in crystal structures: the methods of dual crystal chemistry*. Acta Cryst. A 2003 V. 59, № 1 P. 34-44.
- N. A. Anurova, V. A. Blatov, G. D. Ilyushin, O. A. Blatova, A. K. Ivanov-Schitz, L. N. Dem'yanets, Migration maps of Li<sup>+</sup> cations in oxygen-containing compounds.
  Solid State Ionics 2008 V. 179, № 39 P. 2248-2254.
- I. D. Brown, Recent developments in the methods and applications of the bond valence model.
   Chem. Rev. 2009 V. 109, № 12 P. 6858-6919.
- 194 M. Sale, M. Avdeev, 3DBVSMAPPER: a program for automatically generating bond-valence sum landscapes. J. Appl. Cryst. – 2012 – V. 45, № 5 – P. 1054-1056.
- 195 S. Adams, R. P. Rao, Transport pathways for mobile ions in disordered solids from the analysis of energy-scaled bond-valence mismatch landscapes. Phys. Chem. Chem. Phys. – 2009 – V. 11, № 17 – P. 3210-3216.
- 196 S. Adams, R. P. Rao, *High power lithium ion battery materials by computational design*.
  Physica status solidi (a). V. 208, № 8 P. 1746-1753, 2011.
- 197 R. Xiao, H. Li, L. Chen, *High-throughput design and optimization of fast lithium ion conductors by the combination of bond-valence method and density functional theory*. Sci. Rep. 2015 V. 5 P. 14227.

- G. Henkelman, H. Jónsson, Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. J. Chem. Phys. 2000 V. 113, № 22 P. 9978-9985.
- 199 J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*.
  Phys. Rev. Lett. 1996 V. 77, № 18 P. 3865.
- 200 K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. J. Appl. Cryst. 2011 V. 44, № 6 P. 1272-1276.
- H. B. Yahia, M. Shikano, S. Koike, K. Tatsumi, H. Kobayashi, H. Kawaji, M. Avdeev, W. Miller, C. D. Ling, J. Liu, M. H. Whangbo, *Synthesis and characterization of the crystal structure and magnetic properties of the new fluorophosphate LiNaCoPO*<sub>4</sub>*F*. Inorg. Chem. 2012 V. 51, № 16 P. 8729-8738.
- S. C. Chung, P. Barpanda, S. I. Nishimura, Y. Yamada, A. Yamada, *Polymorphs of LiFeSO*<sub>4</sub>*F* as cathode materials for lithium ion batteries a first principle computational study. Phys. Chem. Chem. Phys. 2012 V. 14, № 24 P. 8678-8682.
- D. C. Bock, A. C. Marschilok, K. J. Takeuchi, E. S. Takeuchi, A kinetics and equilibrium study of vanadium dissolution from vanadium oxides and phosphates in battery electrolytes: Possible impacts on ICD battery performance. J. Power Sources 2013 V. 231 P. 219-225.
- 204 S. Y. Vassiliev, E. E. Levin, V. A. Nikitina, *Kinetic analysis of lithium intercalating systems: cyclic voltammetry*. **Electrochim. Acta** 2016 V. 190 P. 1087-1099.
- 205 M. Levi, D. Aurbach, *Potentiostatic and Galvanostatic Intermittent Titration Techniques, in Characterization of Materials*, John Wiley & Sons, Inc. 2012.
- 206 C. Montella, Discussion of the potential step method for the determination of the diffusion coefficients of guest species in host materials: Part I. Influence of charge transfer kinetics and ohmic potential drop. J. Electroanal. Chem. 2002 V. 518, № 2 P. 61-83.
- 207 C. Montella, *Apparent diffusion coefficient of intercalated species measured with PITT: a simple formulation*. **Electrochim. Acta** 2006 V. 51, № 15 P. 3102-3111.
- 208 M. A. Malik, P. J. Kulesza, R. Marassi, F. Nobili, K. Miecznikowski, S. Zamponi, Countercation intercalation and kinetics of charge transport during redox reactions of nickel hexacyanoferrate. Electrochim. Acta – 2004 – V. 49, № 25 – P. 4253-4258.
- 209 IBA-2016, https://iba-2016.sciencesconf.org/. 2016. https://iba-2016.sciencesconf.org.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор диссертации выражает искреннюю благодарность и глубокую признательность коллегам, друзьям и членам семьи, без участия которых выполнение настоящей работы было бы невозможно: научным руководителям, чл.-корр. РАН, д. х. н. Е. В. Антипову и к. х. н. Н. Р. Хасановой за постановку стратегических и оперативных задач, помощь в обсуждении результатов и подготовке текста диссертации и всестороннюю поддержку, сотрудникам лаборатории неорганической кристаллохимии: лично к. х. н. А. В. Миронову, 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, аспирантам В. Д. Суманову, А. О. Шевцову, И. В. Терещенко и М. Ю. Захаркину, студентам А. Ш. Самарину, С. М. Кузовчикову и Н. Д. Лучинину, и кафедры электрохимии в лице д. х. н. Г. А. Цирлиной, к. х. н. В. А. Никитиной и к. х. н. О. А. Дрожжина. Отдельную благодарность автор выражает к. х. н. А. М. Абакумову за помощь в проведении микроскопических исследований и интерпретации полученных результатов, и неоценимую поддержку и советы при подготовке текстов совместных публикаций, а также сотрудникам МНИЦТМ (г. Самара), к. х. н. А. А. Кабанову, к. х. н. Н. А. Кабановой, д. х. н. В. А. Блатову. 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. В. Ю. Верченко, асп. Е. А. Карпухиной, асп. С. В. Соколову. Автор благодарен к. х. н. Г. Н. Мазо, к. х. н. А. Жугаевичу, к. х. н. Д. В. Шептякову, к. х. н. Д. А. Аксенову, к. х. н. Д. В. Красникову, к. х. н. Л. М. Колчиной, к. х. н. М. А. Кирсановой, также А. А. Садовникову, С. В. Чувикову, Д. В. Назаренко, А. В. Пермяковой, а А. О. Якушевой, Е. П. Федотовой, С. В. Федотову.