

УДК 546.185

*Н.В. Стусь^а, Є.В. Діхтярук^{а, б}, П.Г. Нагорний^а***СИНТЕЗ І ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ LiFePO_4 ТА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($\text{M} - \text{Zn, Mg, Cu, } x \leq 0,2$)**^а Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна^б Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, м. Київ, Україна

Досліджено вплив складу вихідної шихти на формування LiFePO_4 в умовах низькотемпературного твердофазного синтезу при взаємодії NH_4FePO_4 з розплавом LiCH_2COO та при кристалізації з нітратного розплаву. Вивчено взаємодію компонентів шихти для систем $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{A}$ ($\text{A} - \text{LiNO}_3, \text{Li}_2\text{CO}_3, \text{LiCH}_2\text{COO}$) та $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 / \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{A}$ ($\text{A} - \text{Li}_2\text{CO}_3, \text{LiF}$). Виявлено стійкість Fe(II) до окиснення в умовах синтезу в залежності від складу вихідної шихти. Показано, що найвищу стійкість до окиснення Fe(II) має в умовах твердофазного синтезу з системи $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 / \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Для синтезованих твердих розчинів з частковим ізовалентним заміщенням феруму $\text{LiFe}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{PO}_4$ ($\text{M} - \text{Mg, Cu}$) об'єм елементарної комірки й параметри a і c збільшуються порівняно з нелегованим LiFePO_4 , одночасно зі збільшенням електропровідності, а для $\text{LiFe}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{PO}_4$ об'єм елементарної комірки, параметри a і c та величина електропровідності зменшуються. Одержані результати вказують на можливість впливу на електропровідність матеріалів на основі LiFePO_4 шляхом ізовалентного заміщення феруму.

Ключові слова: фосфати, твердофазний синтез, диференційно-термічний аналіз, електронна спектроскопія, тверді розчини, електропровідність.

DOI: 10.32434/0321-4095-2022-143-4-69-74

Вступ

Як катоди літій-йонних акумуляторів (ЛІА) використовуються сполуки шаруватої або каркасної будови, що містять перехідні елементи, здатні змінювати ступінь окиснення [1,2]. Під час заряду акумулятора відбувається інтеркаляція літію й відновлення M^{n+1} до M^{n+} ($\text{M} -$ найчастіше Fe, Mn, Ni, чи Co), під час розряду – зворотні процеси. Особливу увагу серед катодних матеріалів для ЛІА привертає подвійний ортофосфат LiFePO_4 зі структурою олівину, який має низку переваг перед іншими катодними матеріалами: високу теоретичну ємність, стабільність циклу, можливість швидкого заряду й розряду, безпечність у використанні, відносно низьку собівартість і низьку токсичність [3].

Використання LiFePO_4 ускладнюється низькими значеннями провідності й коефіцієнта дифузії Li^+ . Для подолання цих недоліків використовують, насамперед, контрольоване зни-

ження розміру часточок полікристалічного LiFePO_4 , й нанесення на поверхню часток електропровідного покриття (найчастіше карбону), а також ізо- та гетеровалентне заміщення [3–5].

Порошки LiFePO_4 можуть бути одержані твердофазним синтезом, кристалізацією з розчинів та з сольових розплавів, золь-гель методом, спреї-піролізом, гідротермальним синтезом та іншими методами [3–6]. Якщо як джерела феруму використовуються сполуки Fe(II) , а синтез здійснюють за високих температур, то для запобігання окисненню феруму створюють інертну або відновну атмосферу. Проте, додавання до реакційної суміші відновників дає можливість одержувати LiFePO_4 без інертної атмосфери [6]. Відновником може бути як аморфний вуглець, так і органічні речовини, наприклад, оксалатна кислота з глюкозою, вуглеводні, тощо. Велика кількість робіт присвячена оптимізації численних варіантів методик синтезу LiFePO_4 та його

© Н.В. Стусь, Є.В. Діхтярук, П.Г. Нагорний, 2022



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Synthesis and conductivity of LiFePO_4 and solid solutions $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($\text{M} - \text{Zn, Mg, Cu, } x \leq 0.2$)

електрохімічних властивостей. Це пов'язано зі значною кількістю чинників, які впливають на процеси формування LiFePO_4 , на розмір та морфологію часток, ступінь кристалічності, вміст дефектів, і, відповідно, на властивості матеріалу. Метою роботи було визначення впливу складу вихідних реагентів, методу та умов синтезу на формування LiFePO_4 та твердих розчинів $\text{LiFe}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{PO}_4$ (M – Zn, Mg, Cu), встановлення впливу заміщення феруму в структурі LiFePO_4 на його електропровідність.

Методика експерименту

Синтез LiFePO_4 та його заміщених аналогів було проведено методами твердофазного синтезу та кристалізації у сольових розплавах. За складом вихідних реагентів використані методики синтезу можна розділити на дві групи (табл. 1). У першій групі джерелом фосфору й феруму був подвійний ортофосфат $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. У другій групі як джерело феруму використовувався $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а як джерело фосфору – амоній гідрофосфат або дигідрофосфат.

Як вихідні реактиви використовували наступні речовини: LiNO_3 , Li_2CO_3 , $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, LiF , CH_3COONa , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, CH_3COOH льодяна, ZnO , MgCO_3 , $\text{CuCO}_3 \cdot (\text{CuOH})_2$ марок «ч.д.а» і «х.ч.».

Таблиця 1

Вихідні речовини та умови синтезу LiFePO_4

Вихідні речовини			Температура, °C
Джерело Li	Джерело P	Джерело Fe	
LiNO_3	$\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		400
$\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		400
Li_2CO_3	$\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		400
Li_2CO_3	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	380
Li_2CO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	380
LiF	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	350, 550

Синтез $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ виконували, використовуючи $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ або $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в середовищі амоній-ацетатного буферу (рН 4,0–4,5). Оксалат $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ був синтезований за методикою [7], LiF був одержаний обмінною реакцією між NaF та Li_2CO_3 у водному середовищі [8]. Вихідні речовини перевіряли методом термогравіметрії для встановлення вмісту адсорбованої води та уточнення температури розкладу.

В серії експериментів з $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ як джерело літію використовували LiNO_3 , $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і Li_2CO_3 . При використанні LiNO_3 синтез виконували в нітратному розплаві

за температури 400°C , мольне співвідношення $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{LiNO}_3$ у вихідній шихті складало 1:10. При використанні як джерела літію LiCH_3COO мольне співвідношення $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у вихідній шихті становило 1:4. Для синтезу LiFePO_4 з $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та Li_2CO_3 використовували стехіометричне співвідношення реагентів.

В серії експериментів з $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ як джерело літію використовували літій карбонат або фторид, а як джерело фосфору – амоній гідрофосфат чи дигідрофосфат. Синтези виконували за стехіометричного співвідношення реагентів. Для одержання твердих розчинів $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{FePO}_4$ (M – Zn, Mg, Cu) використовували ZnO , MgCO_3 та $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$.

Гомогенізацію шихти здійснювали перетиранням в агатовій ступці. Шихту, яка містила $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, додатково подрібнювали й гомогенізували з використанням ножового млина, тривалість оброблення 1,5 хв. Термічне оброблення шихти здійснювали в печі шахтного типу з ручним регулюванням температури за допомогою автотрансформатора АОСН-8-220-82 УХЛ4. Контроль температури здійснювався за допомогою платино-платинородієвої термопари типу R в режимі виведення даних у мВ на цифровий вольтметр DT830D. Задана температура підтримувалася із точністю $\pm 10^\circ\text{C}$. Суміш поміщали у піч та виконували ступінчатий нагрів до заданої температури, з наступним витриманням протягом 2–5 годин. Для виконання синтезу було використано керамічні тиглі та кварцові пробірки.

Інертну атмосферу в печі створювали пропусканням постійного потоку аргону. Газ для осушення пропускався через колонку довжиною 1 м, наповнену КОН і подавався у піч через склянку Дрекселя, наповнену концентрованою технічною сульфатною кислотою. Швидкість подачі аргону складала близько 0,8 л/хв. Охолодження продуктів реакції в печі також виконували в інертній атмосфері.

Фазовий склад синтезованих фосфатів встановлювали методом порошкової рентгенографії. Рентгенограми записували на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 з графітовим монохроматором методом 2θ безперервного сканування зі швидкістю $1,2^\circ/\text{хв}$. Одержані зразки досліджено методом інфрачервоної спектроскопії на спектрометрі Perkin Elmer Spectrum BX-II (таблетки з KBr , $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$). Спектри дифузного відбиття в ультрафіолетовій і видимій ділянках спектра записували на спектрометрі Evolution 600, ThermoScientific.

Дослідження одержаних зразків методами диференційно-термічного аналізу та термогравіметрії проводили з використанням дериватографа «Q-1500 Квази» та синхронного ТГ/ДА аналізатора Shimadzu DTG-60H. Зйомку проводили у квазістаціонарному режимі в температурному інтервалі 20–1000°C при швидкості нагрівання 8,5°C/хв. Морфологію кристалітів досліджували під мікроскопом Полам Р-111 при двадцятикратному збільшенні.

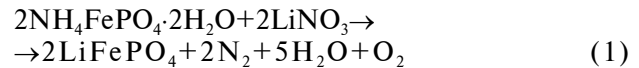
Питому електропровідність отриманих сполук вимірювали мультиметром В7-26. З порошоків досліджуваних сполук пресувалися таблетки діаметром 6 мм, до яких з обох боків під'єднувалися алюмінієві електроди та проводився цикл вимірювань.

Результати та обговорення

Синтезований $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ досліджувався термогравіметрично (рис. 1). Втрата обох молекул води відбувається до 110°C, подальша втрата маси відбувається поступово від 200 до 490°C. Розклад на повітрі супроводжується окисненням Fe(II). Загальна втрата маси точно відповідає утворенню кінцевого продукту розкладу FePO_4 , що також підтверджено методом ІЧ-спектроскопії. Таким чином, повний розклад $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ відбувається за температур, нижчих за 500°C, що дозволяє виконувати синтез LiFePO_4 за відносно низьких температур з використанням інертної або відновної атмосфери.

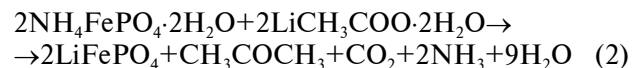
Було досліджено взаємодію NH_4FePO_4 з трьома Li-вмісними реагентами: LiNO_3 , LiCH_3COO і Li_2CO_3 . При взаємодії NH_4FePO_4 з LiNO_3 за температури ~120°C реакційна суміш частково плавилася з утворенням твердої кірки на поверхні розплаву. За температури понад 400°C спостерігалось активне розкладання амоній нітрату, котрий утворювався при йонному обміні NH_4^+ в NH_4FePO_4 на Li^+ нітрату. Основну реакцію, яка відбувається при 400°C,

можна надати наступною схемою:



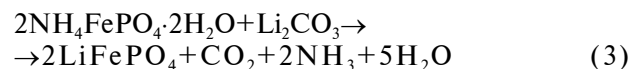
Зауважимо, що незважаючи на створення інертної атмосфери потоком аргону, кисень, що виділявся *in situ*, встигав частково окислювати LiFePO_4 .

При взаємодії NH_4FePO_4 з LiCH_3COO часткове плавлення шихти починалося при ~250°C, що відповідає плавленню безводного LiCH_3COO (266°C). Рівняння основної реакції можна надати як



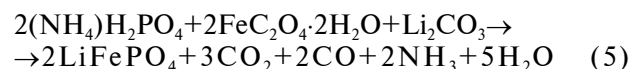
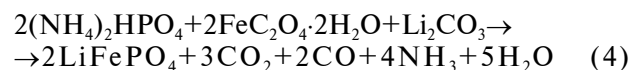
Чистий LiCH_3COO розкладається за температури дещо нижчої, ніж умови синтезу (365–380°C), з утворенням ацетону та літій карбонату. Встановлено, що часткове окиснення LiFePO_4 спостерігалось і при синтезі з використанням $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, але значно меншою мірою, ніж в нітратному розплаві.

Взаємодія $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з Li_2CO_3 відбувається відповідно до рівняння:



Слід зазначити, що окиснення Fe(II) за умов синтезу в цьому разі практично не спостерігалось.

Найбільш перспективним способом синтезу LiFePO_4 виявився традиційний метод твердофазного синтезу із застосуванням ферум(II) оксалату дигідрату як джерела феруму й літій карбонату як джерела літію. Синтез виконувався відповідно до рівнянь:



Присутність у складі продуктів реакції відновників у поєднанні з інертною атмосферою (Ar) дала можливість повністю уникнути окиснення Fe(II). Аналогічний ефект має додавання водню до аргону.

При використанні як джерела літію LiF , а як джерела феруму – $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, хімічні про-

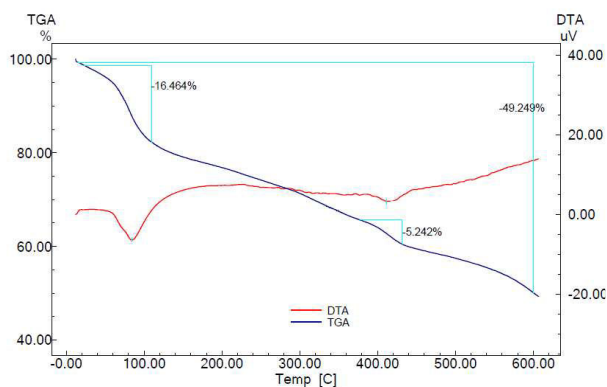
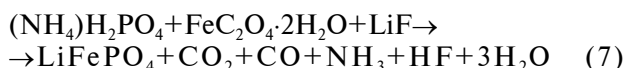
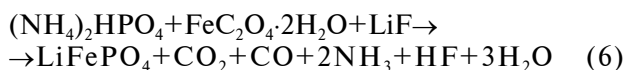
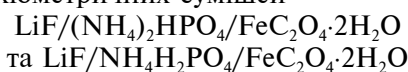


Рис. 1. Термограма $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

цеси, які відбуваються при синтезі, відповідають загальним рівнянням:



За результатами термогравіметричного аналізу стехіометричних сумішей



встановлено, що при заміні амоній гідрофосфату на дигідрофосфат, температури ендоефектів або не змінювалися, або відрізнялися не більше, ніж на 10°C (табл. 2). Тому температурні умови синтезу можуть бути практично однаковими. Перший з ендоефектів відповідає втраті частини води, насамперед, кристалізаційної води оксалату [9], другий – виділенню аміаку.

При додатковій гомогенізації шихти за допомогою ножового млина, незважаючи на короткий час механічного оброблення, відбувалася механохімічна активація компонентів. Виділення невеликої частини аміаку спостерігалось ще до початку нагріву шихти. Також відбувалася зміна кольору шихти, яка містила $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: через 30 с в світло-жовтій шихті з'являлися вкраплення світло-зеленого кольору, а через 90 с вся шихта мала зелено-жовтий колір. Електронні спектри дифузного відбиття гомогенізованої шихти та ферум(II) оксалату наведено на рис. 2.

В спектрі гомогенізованої в ножовому млині шихти смуга перенесення заряду зсувається в короткохвильову ділянку, та дещо збільшується інтенсивність відбиття в жовто-зеленій ділянці спектру порівняно зі спектром $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Слід зазначити, що після механічної обробки зростає швидкість окиснення феруму(II) шихти в присутності кисню повітря навіть в незначних кількостях, швидкість окиснення залежить від температури.

За результатами порошкової рентгенографії встановлено, що LiFePO_4 , одержаний за температур нижчих за 400°C, характеризується малим розміром кристалітів. Ступінь кристалічності

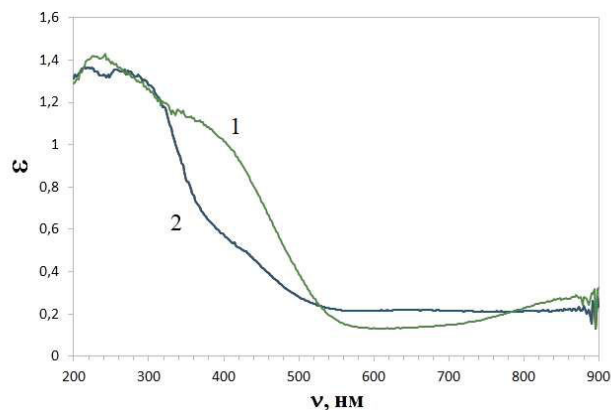


Рис. 2. Електронні спектри: 1 – $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2 – шихти відразу після гомогенізації в ножовому млині

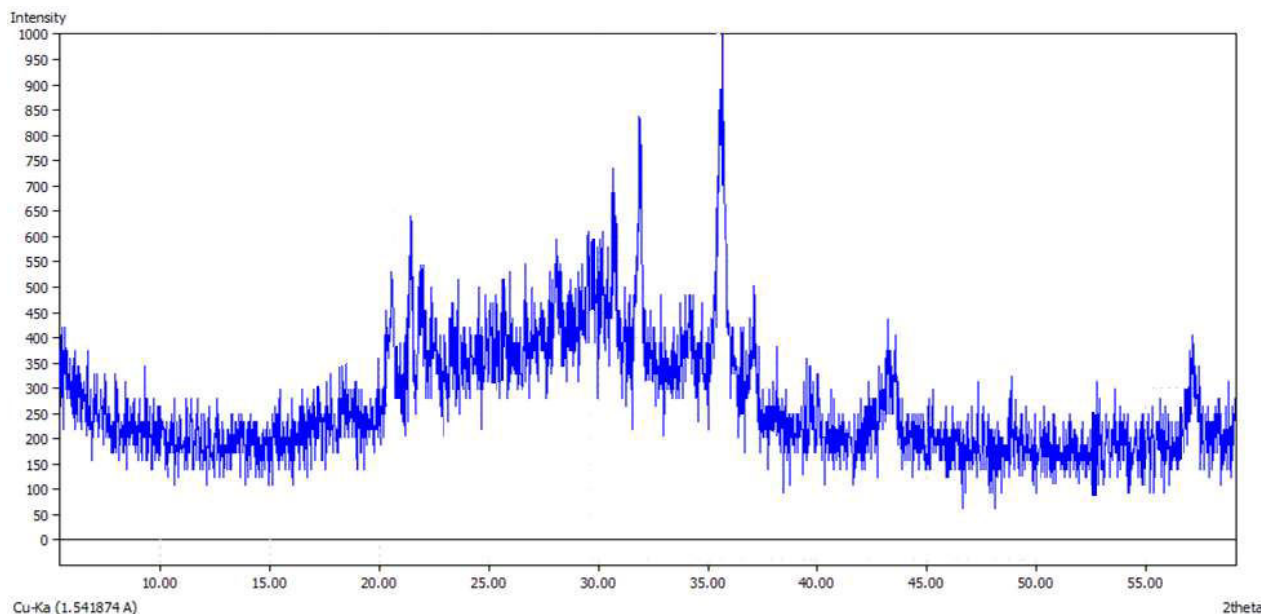
LiFePO_4 , а також наявність і склад домішкових фаз залежать від температури та тривалості синтезу, а також від складу шихти. При використанні як джерела літію LiF , синтез виконувався при відносно низькій температурі (350°C) протягом 5 годин, внаслідок чого сформувалися крупніші кристали LiFePO_4 з домішкою LiFeP_2O_7 , а після подальшої термообробки при 550°C було одержано однофазний продукт. При використанні як джерела літію Li_2CO_3 , частина синтезованих зразків містила незначні кількості Li_3PO_4 або $\text{Li}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$. Рентгенограму LiFePO_4 , одержаного взаємодією $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ й Li_2CO_3 , наведено на рис. 3.

В умовах синтезу утворюються обмежені ряди твердих розчинів $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$, $\text{M} - \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Cu}$, $x \leq 0,2$. Збільшення вмісту легуючих йонів до $x=0,5$ спричиняло утворення неодноразних зразків. Параметри кристалічної решітки LiFePO_4 й $\text{LiFe}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{PO}_4$ наведено в табл. 3. Хоча йонні радіуси Zn , Mg й Cu є досить близькими й дещо меншими за йонний радіус Fe , для цинк-вмісного зразка спостерігається зменшення об'єму елементарної комірки й параметрів решітки a і c , порівняно з нелегованим LiFePO_4 , а для магній і купрум-вмісних зразків об'єм елементарної комірки й параметри a і c збільшуються. За помірних температур переміщення йонів літію можливе лише в напрямку $[010]$, тому збільшення величини параметрів a і c має сприяти підви-

Таблиця 2

Порівняння температур ендоефектів для реакційних сумішей $\text{LiF}/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4/\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та $\text{LiF}/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4/\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Джерело P	Температура ендоефектів, °C									
	100	190	200	220	240	260	290	320	500	540
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	100	190	200	220	240	260	290	320	500	540
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	100	190	200	210	230	250	290	320	500	550

Рис. 3. Рентгенограма LiFePO₄

Таблиця 3

Розраховані параметри кристалічної решітки та питома електропровідність LiFePO₄ і LiFe_{0.8}M_{0.2}PO₄ (M – Zn, Mg, Cu)

Зразок	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³	Питома електропровідність, См·см ⁻¹
LiFePO ₄	10.42(5)	5.82(4)	4.69(2)	285(4)	1,06·10 ⁻⁹
LiFe _{0.8} Zn _{0.2} PO ₄	10.3(1)	5.90(9)	4.42(7)	280(10)	5,30·10 ⁻¹⁰
LiFe _{0.8} Mg _{0.2} PO ₄	10.5(1)	6.0(1)	4.63(2)	291(9)	1,43·10 ⁻⁹
LiFe _{0.8} Cu _{0.2} PO ₄	10.5(2)	6.1(4)	4.5(5)	290(40)	2,74·10 ⁻⁹

щенню йонної провідності. Зміни параметрів решітки й об'єму елементарної комірки можуть бути пов'язані не лише з розмірами легуючих іонів, але й з їх частковим упорядкуванням.

Електропровідність LiFePO₄ є значно нижчою за електропровідність композитів LiFePO₄/C і становить за кімнатної температури 10⁻⁹–10⁻¹⁰ См·см⁻¹ [5]. Величини питомої електропровідності синтезованих зразків LiFePO₄ та LiFe_{0.8}M_{0.2}PO₄ (M – Zn, Mg, Cu), отриманих з використанням FeC₂O₄·2H₂O, Li₂CO₃ й (NH₄)₂HPO₄, наведено в табл. 3. Величина електропровідності одержаного LiFePO₄ близька до літературних даних, при заміщенні 20% іонів Fe²⁺ на йони Cu і Mg електропровідність зростає, а при заміщенні на Zn²⁺ – зменшується. Такі зміни величини провідності корелюють зі змінами об'єму елементарної комірки й параметрів решітки.

Висновки

Встановлено, що за використання для низькотемпературного твердофазного синтезу LiFePO₄ як вихідних реагентів Li₂CO₃ та

FeC₂O₄·2H₂O стійкість Fe(II) до окиснення є найвищою. При додатковій гомогенізації шихти за допомогою ножового млина виділення частини аміаку відбувається без додаткового нагрівання, але одночасно знижується стійкість Fe(II) до окиснення в процесі синтезу. Для одержання твердих розчинів LiFe_{0.8}M_{0.2}PO₄ (M – Cu, Mg, Zn) встановлено взаємозв'язок між величиною питомої електропровідності й параметрами решітки а і с та об'ємом елементарної комірки, що дає можливість спрямованого впливу на властивості шляхом ізовалентного заміщення.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Whittingham M.S. Lithium batteries and cathode materials // Chem. Rev. - 2004- Vol.104. – P.4271-4301.
2. Li-ion battery materials: present and future / Nitta N., Wu F., Lee J. T., Yushin G. // Mater. Today. – 2015. – Vol.18. – No. 5. – P.252-264.
3. Development and challenges of LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries / Yuan L.X., Wang Z.H., Zhang W.X.,

Hu X.L., Chen J.T., Huang Y.H., Goodenough J.B. // *Energy Environ. Sci.* – 2011. – Vol.4. – No. 2. – P.269-284.

4. *Research progress in improving the rate performance of LiFePO₄ cathode materials* / Deng S., Wang H., Liu H., Liu J., Yan H. // *Nano-Micro Lett.* – 2014. – Vol.6. – No. 3. – P.209-226.

5. *Satyavani T.V.S.L., Srinivas Kumar A., Subba Rao P.S.V. Methods of synthesis and performance improvement of lithium iron phosphate for high rate Li-ion batteries* // *Eng. Sci. Technol.* – 2016. – Vol.19. – No. 1. – P.178-188.

6. *Modified solid-state reaction synthesized cathode lithium iron phosphate (LiFePO₄) from different phosphate sources* / Ding K., Li W., Wang Q., Wei S., Guo Z. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2012. – Vol.12. – No. 5. – P.3812-3820.

7. *Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества.* – М.: Химия, 1974. – 99 с.

8. *Плющев В.Е., Степин Б.Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия.* – М.: Химия, 1970. – 410 с.

9. *Чуриков А.В., Леенсон И.А. Об использовании оксалата железа FeC₂O₄·2H₂O для синтеза электродного материала LiFePO₄* // *Электрохим. энергетика.* – 2012. – Т.11. № 1. – С.14-20.

Надійшла до редакції 22.01.2022

SYNTHESIS AND CONDUCTIVITY OF LiFePO₄ AND SOLID SOLUTIONS LiFe_{1-x}M_xPO₄ (M – Zn, Mg, Cu, x≤0.2)

N.V. Stus^{a,}, Ye.V. Dihtyaruk^{a,b}, P.G. Nagorny^a*

^a *Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine*

^b *Chuiko Institute of Surface Chemistry, Kyiv, Ukraine*

* *e-mail: nataliyastus@yahoo.com*

We studied the influence of reagents mixture composition on the formation of LiFePO₄ under the conditions of low-temperature solid state synthesis by interaction of NH₄FePO₄ with molten LiCH₃COO and by crystallization from nitrate melt. The interaction of the reagents mixture components was investigated for the systems NH₄FePO₄·2H₂O–A (where A – LiNO₃, Li₂CO₃, LiCH₃COO) and FeC₂O₄·2H₂O–(NH₄)₂HPO₄/NH₄H₂PO₄–A (where A – Li₂CO₃, LiF). A stability of Fe(II) to oxidation under the synthetic conditions was established depending on the reaction mixtures composition. It was found that Fe(II) is the most stable to oxidation under the conditions of solid state synthesis from the system Li₂CO₃–FeC₂O₄·2H₂O–(NH₄)₂HPO₄/NH₄H₂PO₄. For the synthesized solid solutions with partial isovalent substitution of iron LiFe_{0.8}M_{0.2}PO₄ (M – Mg, Cu), a unit cell volume, lattice parameters a and c and conductivity increase as compared with undoped LiFePO₄, while the unit cell volume, the lattice parameters a and c and conductivity of LiFe_{0.8}Zn_{0.2}PO₄ decrease. The obtained results indicate possibility to influence the electrical conductivity of materials based on LiFePO₄ by isovalent substitution of iron.

Keywords: phosphates; solid state synthesis; differential thermal analysis; electron spectroscopy; solid solutions; conductivity.

REFERENCES

1. Whittingham MS. Lithium batteries and cathode materials. *Chem Rev.* 2004; 104: 4271-4301. doi: 10.1021/cr020731c.

2. Nitta N, Wu F, Lee JT, Yushin G. Li-ion battery materials: present and future. *Mater Today.* 2015; 18: 252-264. doi: 10.1016/j.mattod.2014.10.040.

3. Yuan LX, Wang ZH, Zhang WX, Hu XL, Chen JT, Huang YH, et al. Development and challenges of LiFePO₄ cathode material for lithium-ion batteries. *Energy Environ Sci.* 2011; 4: 269-284. doi: 10.1039/C0EE00029A.

4. Deng S, Wang H, Liu H, Liu J, Yan H. Research progress in improving the rate performance of LiFePO₄ cathode materials. *Nano-Micro Lett.* 2014; 6: 209-226. doi: 10.1007/BF03353785.

5. Satyavani TVSL, Srinivas Kumar A, Subba Rao PSV. Methods of synthesis and performance improvement of lithium iron phosphate for high rate Li-ion batteries: a review. *Eng Sci Technol Int J.* 2016; 19: 178-188. doi: 10.1016/j.jestch.2015.06.002.

6. Ding K, Li W, Wang Q, Wei S, Guo Z. Modified solid-state reaction synthesized cathode lithium iron phosphate (LiFePO₄) from different phosphate sources. *J Nanosci Nanotechnol.* 2012; 12: 3812-3820. doi: 10.1166/jnn.2012.6172.

7. Karyakin YuV, Angelov II. *Pure chemical substances.* Moscow: Khimiya; 1974. (in Russian).

8. Plyushchev VYe, Stepin BD. *Chemistry and technology of lithium, rubidium and caesium compounds.* Moscow: Khimiya; 1970. (in Russian).

9. Churikov AV, Leenson IA. On usage of ferrous oxalate FeC₂O₄·2H₂O for synthesis of electrode material LiFePO₄. *Elektrokhimicheskaya Energetika.* 2012; 11(1): 14-20. (in Russian).