ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2023, том 513, с. 93–99

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 661.87

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ ЛИТИЯ–НИКЕЛЯ И ЛИТИЯ–КОБАЛЬТА С ЗАДАННОЙ МОРФОЛОГИЕЙ

© 2023 г. Н. В. Жаров[1,*], М. В. Маслова[1], член-корреспондент РАН А. И. Николаев[1]

Поступило 05.05.2023 г.
После доработки 28.08.2023 г.
Принято к публикации 05.09.2023 г.

В работе представлен новый низкотемпературный метод синтеза высокодисперсных порошков двойных фосфатов $LiCoPO_4$ и $LiNiPO_4$ по малоотходной технологии. Показано, что морфология и гранулометрический состав полученных материалов определяются типом используемых прекурсоров. Полученные соединения охарактеризованы методами химического, рентгенофазового, СЭМ-анализа, циклической вольтамперометрии, циклической хронопотенциометрии. Новый подход к синтезу субмикронных порошков двойных фосфатов лития и переходного металла (никеля или кобальта) является более эффективным по сравнению с существующими традиционными методами.

Ключевые слова: синтез, двойные фосфаты, катод, электродные материалы, электрохимические свойства

DOI: 10.31857/S2686953523600228, **EDN:** ZPMRMY

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются наиболее энергоэффективными электрохимическими системами хранения и накопления энергии. Высокоэнергоемкие устройства, такие как двигатели электромобилей, требуют использования безопасных и высокопроизводительных источников энергии. Производительность ЛИА определяется типом используемого катодного материала [1]. Наиболее коммерциализированные катодные материалы ЛИА на основе сложных оксидов переходного металла и лития $LiMO_2$ ($M = Ni^{2+}$, Co^{2+}, Mn^{2+} и др.) не способны длительно и эффективно функционировать при повышенных мощностных и температурных нагрузках, что сильно снижает их эффективность [2, 3]. Полифосфатные катодные материалы с общей формулой $LiMPO_4$ ($M = Ni^{2+}$, Co^{2+}, Mn^{2+} и др.) удовлетворяют требованиям безопасности и могут эксплуатироваться в широком температурном диапазоне. Среди всех полифосфатных материалов двойные ортофосфаты никеля лития и кобальта лития ($LiNiPO_4$, $LiCoPO_4$) обладают самым высоким рабочим потенциалом, равным 5.1 и 4.8 В против пары Li/Li^+, и теоретической удельной мощностью 800 и 750 Вт кг$^{-1}$ соответственно [1, 3, 4]. Высокие теоретические удельные мощностные характеристики этих материалов обусловливают перспективность их использования в качестве высокопроизводительных катодных материалов ЛИА. Однако низкие ионная (10^{-8}–10^{-12} См см$^{-1}$) и особенно электронная проводимость (10^{-12}–10^{-16} См см$^{-1}$) являются существенными недостатками и ограничивают их применение в качестве высоковольтовых катодных материалов [1, 5–7]. Низкие показатели проводимости этих материалов связаны с их структурными особенностями, а именно с объемом кристаллической решетки, уменьшающимся в ряду $LiFePO_4 \rightarrow LiCoPO_4 \rightarrow LiNiPO_4$, вследствие чего уменьшаются размеры литийпроводящих каналов, что снижает коэффициент ионной диффузии материала, а близкорасположенные группы PO_4 снижают электронную проводимость [8]. Кроме того, близкие ионные радиусы Li^+ (0.76 Å), Ni^{2+} (0.78 Å) и Co^{2+} (0.74 Å) приводят к частичному замещению позиций Li^+ потенциал-образующими катионами в кристаллической решетке как в процессе синтеза, так и в процессе интеркаляции/деинтеркаляции. Это является причиной блокирования части каналов проводимости ионов лития и, как следствие, ограничивается

[1]*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, 184209 Апатиты, Россия*

**E-mail: nikzh-85@mail.ru*

миграция ионов и ухудшаются электрохимические характеристики материала [9–11]. Общим важным условием получения высокопроизводительных фосфорсодержащих оливинов является минимизация зерен получаемого материала. Чем меньше размер зерен, тем выше электронная и диффузионная проводимости материала, а также структурная стабильность в процессе циклирования. Наиболее дисперсные порошки с регулярным гранулометрическим составом можно получить с использованием низкотемпературных методов синтеза [4, 12–14]. Однако для этих методов требуется дорогостоящее оборудование, поэтому производство промышленных партий нецелесообразно с точки зрения себестоимости конечного продукта.

В данной работе представлен новый малоотходный низкотемпературный метод синтеза $LiNiPO_4$ и $LiCoPO_4$ в расплаве нитрата лития, обеспечивающий в короткие сроки формирование высокодисперсного целевого продукта стехиометрического состава. Проведение синтеза в расплаве нитрата лития способствует быстрой кинетике ионообменного процесса, при этом исключается стадия аморфизации используемых прекурсоров, а низкая температура синтеза ограничивает неконтролируемый рост и агломерацию образующихся кристаллитов. В совокупности это приводит к формированию монодисперсных порошков узкого гранулометрического класса с заданной морфологией. Кроме того, ионообменный механизм замещения аммония ионами лития предотвращает катионное разупорядочивание в кристаллической решетке синтезируемого материала, а именно, частичное замещение позиций лития катионами переходного металла, что улучшает качество получаемых порошков и их электрохимические характеристики.

Стоит отметить, что наличие разведанных запасов лития (Колмозерское месторождение), а также действующие производства кобальта и никеля (АО “Кольская ГМК”) и фосфора (Кировский филиал АО “Апатит” ПАО “ФосАгро”) в Мурманской области предопределяют экономическую целесообразность получения таких продуктов в регионе и обусловливают их невысокую себестоимость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза целевых соединений $LiCoPO_4$ и $LiNiPO_4$ использовали следующие реактивы: 85%-й раствор H_3PO_4, $NiCl_2{\cdot}6H_2O$, $CoCl_2{\cdot}6H_2O$, $LiNO_3{\cdot}3H_2O$, 20%-й водный раствор аммиака. Все использованные в работе реактивы имели квалификацию “х. ч.”

Синтез двойных фосфатов никеля (кобальта) и лития осуществляли поэтапно. На первом этапе получали прекурсор состава $NH_4MPO_4{\cdot}nH_2O$ ($M = Co^{2+}$, Ni^{2+}). Для его приготовления к заданному количеству H_3PO_4 при перемешивании добавляли 20% раствор аммиака до достижения значения pH 9, а затем добавляли заданное количество раствора $NiCl_2{\cdot}6H_2O$ или $CoCl_2{\cdot}6H_2O$. Полученную суспензию при интенсивном перемешивании выдерживали 60 мин при комнатной температуре для получения прекурсоров аммоний-фосфата никеля со структурой струвита, или при температуре 80–90°C для получения прекурсоров аммоний-фосфата кобальта со структурой диттмарита [15]. Выпавший осадок отделяли фильтрованием, промывали водой и сушили на воздухе. Фильтрат, содержащий остаточное количество диаммонийфосфата после добавления необходимого количества фосфорной кислоты и аммиака, может быть использован для получения новой партии прекурсора.

На втором этапе получали целевой продукт $LiMPO_4$ ($M = Co^{2+}$, Ni^{2+}), проводя синтез в расплаве $LiNO_3$. С этой целью соль $LiNO_3{\cdot}3H_2O$ плавили до достижения температуры расплава 300–350°C и перемешивали до полного испарения воды. К расплаву добавляли прекурсор и перемешивали в течение 1 ч. Полученную суспензию охлаждали, измельчали, диспергировали в необходимом количестве воды для отделения нитрата лития от полученного осадка, отфильтровывали, промывали водой на фильтре и сушили на воздухе. Полученный фильтрат, представляющий собой раствор нитрата лития, рекуперировали выпариванием при температуре 250–260°C и использовали при получении новой партии целевого продукта. Таким образом, согласно предложенной методике синтеза потери используемых реактивов сводятся к минимуму, что обеспечивает малоотходность метода.

Значения pH контролировали pH-метром Анион 7000 (Россия). Фазовый состав целевого продукта определяли методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра Shimadzu LabX XRD-6000 (Япония) с CuK_α-излучением ($\lambda = 1.54$ Å). Для идентификации фаз использовали базу данных ICDD PDF-4+ 2021. Элементный состав образцов устанавливали при помощи масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) ELAN 9000 DRC-e Perkin Elmer (США). Исследование морфологии и гранулометрического состава проводили на цифровом сканирующем электронном микроскопе SEM LEO-420 (Германия). Электрохимические испытания выполняли с использованием гальваностата-потенциостата P-20X (Россия). Электрохимические характеристики катодного материала определяли с использованием двухэлектродной полуячейки. Для изготовления положительного электрода полученный порошок

Таблица 1. Химический состав синтезированных прекурсоров и целевых продуктов

Прекурсоры						Продукты					
$NH_4NiPO_4 \cdot 6H_2O$, %			$NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$, %			$LiNiPO_4$, %			$LiCoPO_4$, %		
NH_4	Ni	P	NH_4	Co	P	Li	Ni	P	Li	Co	P
6.28	20.48	10.74	9.31	30.53	16.02	4.32	36.58	19.21	4.34	36.61	19.23

смешивали с электропроводящей добавкой (ацетиленовая сажа, АВ (*acetylene black*)) и 5%-м раствором поливинилидендифторида (ПВДФ) в *N*-метил-2-пирролидоне в массовом соотношении катодный порошок : АВ : ПВДФ = 80 : 10 : 10. Полученную суспензию тщательно перемешивали в течение 1 ч, после чего ее наносили на подложку из алюминиевой фольги толщиной 20 мкм с помощью аппликатора типа “DoctorBlade”. Подложку сушили в вакууме при температуре 110°C в течение 4 ч. Высушенную подложку подвергали горячему прессованию для получения однородного слоя катодной массы постоянной толщины, после чего штамповали дисковые электроды диаметром 15.8 мм. В качестве противоэлектрода и электрода сравнения использовали металлический литий. Электрохимический элемент типоразмера CR2032 (макет ЛИА) собирали в сухой инертной атмосфере. В качестве электролита использовали 1 М раствор $LiPF_6$ в смеси этиленкарбоната/диэтилкарбоната/пропиленкарбоната с объемным соотношением 1 : 1 : 1. В качестве сепаратора использовали микропористую трехслойную пленку типа Celgard 2500.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты химического анализа прекурсоров $NH_4NiPO_4 \cdot 6H_2O$, $NH_4CoPO_4 \cdot H_2O$ и полученных $LiNiPO_4$, $LiCoPO_4$ методом МС-ИСП. Пробоподготовку осуществляли путем растворения навески исследуемого порошка массой 0.5 г в смеси кислот $HF/HNO_3/HCl$ с использованием ультразвукового диспергирующего аппарата.

Согласно данным химического анализа прекурсоров и целевых продуктов $LiNiPO_4$ и $LiCoPO_4$, все порошки имеют близкий к стехиометрическому состав. Небольшие отклонения элементного состава прекурсоров от теоретических значений связаны с различным содержанием кристаллизационной воды. Для уточнения фазового состава полученных порошков был проведен рентгенофазовый анализ (рис. 1).

Все рефлексы дифрактограмм, представленных на рис. 1, соответствуют монофазным $LiCoPO_4$ (рис. 1а, PDF-карточка № 04-002-3618) и $LiNiPO_4$ (рис. 1б, PDF-карточка № 04-021-6520) с пространственной группой симметрии *Pnma* соответственно. Рефлексов, относящихся к примесным фазам, не зафиксировано.

Для оценки морфологии и гранулометрического состава полученных прекурсоров и целевых соединений был выполнен анализ методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 2, 3).

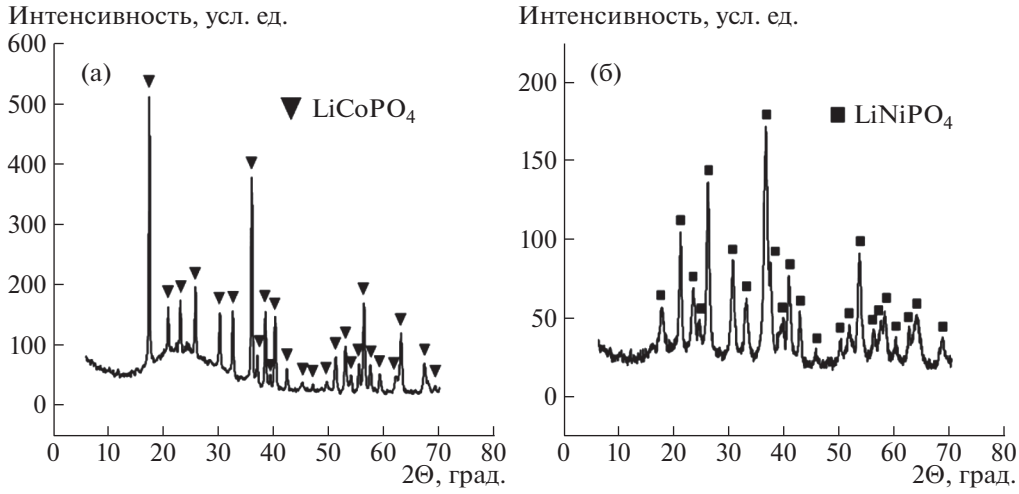

Рис. 1. Дифрактограммы продуктов $LiCoPO_4$ (а) и $LiNiPO_4$ (б).

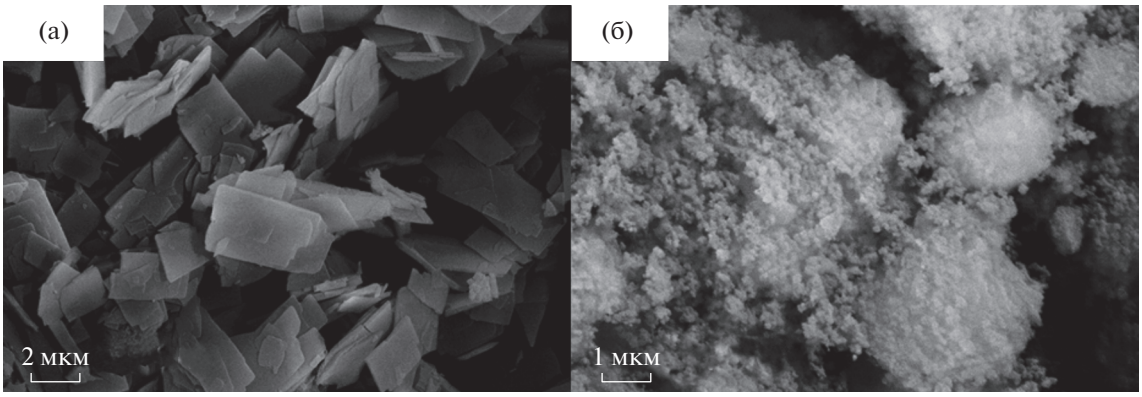

Рис. 2. СЭМ-изображения прекурсоров: $NH_4CoPO_4{\cdot}H_2O$ (а), $NH_4NiPO_4{\cdot}6H_2O$ (б).

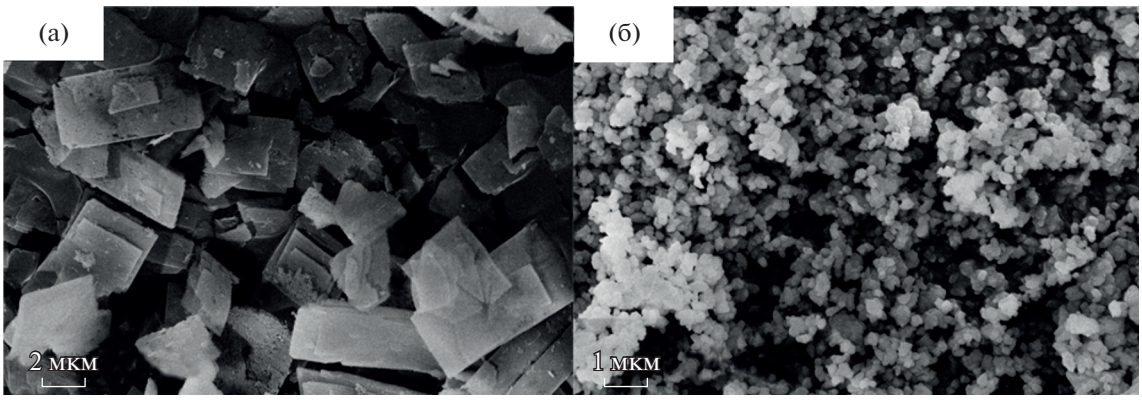

Рис. 3. СЭМ-изображения целевых соединений: $LiCoPO_4$ (а), $LiNiPO_4$ (б).

Стоит отметить, что размер и форма зерен полученных прекурсоров зависят, с одной стороны, от физико-химических условий осаждения, а с другой – от кристаллической структуры получаемых соединений (структура диттмарита в случае $NH_4CoPO_4{\cdot}H_2O$ и структура струвита в случае $NH_4NiPO_4{\cdot}6H_2O$). При этом экспериментально установлено, что наиболее дисперсные порошки, соответствующие фазе $NH_4CoPO_4{\cdot}H_2O$, образуются при мольном соотношении P : Co = 2 : 1 и температуре 80°C и преимущественно представляют собой монокристаллические пластины толщиной порядка 100–200 нм (рис. 2а). Порошки прекурсоров, соответствующие фазе $NH_4NiPO_4{\cdot}6H_2O$, характеризуются сферической морфологией с диаметром частиц 100–200 нм (рис. 2б), при этом наиболее дисперсный осадок образуется при мольном соотношении Ni : P = 5 : 1 и температуре 20–25°C.

Очевидно, что синтезированные катодные порошки $LiCoPO_4$ и $LiNiPO_4$ соответствуют классу высокодисперсных порошков и имеют регулярный гранулометрический состав, а их кристаллиты сохраняют морфологию соответствующих прекурсоров. В случае $LiCoPO_4$ следует обратить внимание на толщину полученных пластин (в среднем 100–200 нм), поскольку диффузия ионов лития преимущественно реализуется именно в направлении кристаллографической оси, совпадающей с нормалью к соответствующей плоскости пластины, что подтверждается исследованиями, опубликованными, например, в [13].

Для оценки принципиальной возможности и обратимости электрохимического процесса, а также электрохимической производительности, макеты ЛИА на основе $LiCoPO_4$ были исследованы методом циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов 0–5.2 В при скорости развертки потенциала 1 мВ $с^{-1}$ (рис. 4), а также проведено зарядно-разрядное циклирование первых 10 циклов при плотностях тока, соответствующих скорости заряда/разряда 1C, 5C и 10C (0.4175, 2.0875, 4,175 мА $см^{-2}$ соответственно) (рис. 5). Поскольку средний рабочий потенциал $LiNiPO_4$ (5.1–5.2 В) существенно превышает предел электрохимической стабильности используемого электролита, для оценки его электрохимических характеристик необходимо использовать

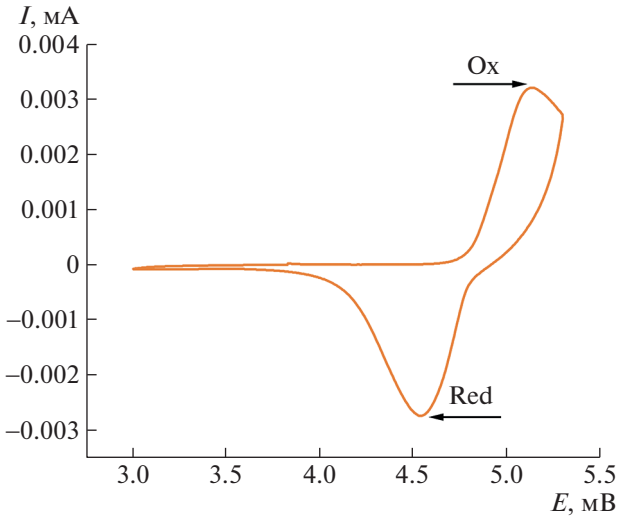

Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма макета ЛИА на основе $LiCoPO_4$.

электролит с расширенным окном электрохимической стабильности, либо альтернативный анод, обладающий рабочим потенциалом не менее 1 В против редокс пары Li/Li^+.

На вольтамперограмме макета ЛИА на основе $LiCoPO_4$ присутствуют четкие окислительные и восстановительные максимумы, соответствующие значениям потенциалов 5.1 и 4.6 В соответственно, что свидетельствует о обратимости электрохимического процесса. Однако сравнительно большое различие значений потенциалов окисления и восстановления указывает на низкую скорость диффузии ионов лития, вызванную, с одной стороны, протеканием побочных реакций, а с другой – образованием твердоэлектролитного слоя на поверхности электродов во время электрохимического процесса.

Проведенное зарядо-разрядное циклирование макетов ЛИА в диапазоне потенциалов 3–5.1 В, где в качестве катода использовали $LiCoPO_4$, показало, что даже при относительно больших плотностях тока (1C, 5C) производительность полученного материала остается достаточно высокой и превосходит многие аналоги [16, 17]. Выбор диапазона потенциалов обусловлен термодинамическим окном устойчивости используемого электролита, однако стоить отметить, что нижняя граница потенциала 3 В выше потенциала восстановления компонентов электролита на аноде во избежание образования излишне плотного твердоэлектролитного слоя. А верхняя граница 5.1 В превышает потенциал окисления электролита, но необходима для полного заряда батареи. Разрядная емкость составила 71.6, 74.7 мАч $г^{-1}$ после первого разрядного цикла и 80.9 и 62.3 мАч $г^{-1}$ после десятого разрядного цикла при плотностях тока 1C и 5C соответственно. Однако производительность сильно падает при плотности тока, соответствующей скорости разряда 10C, что связано с разложением компонентов используемого электролита при повышенных мощностных нагрузках [18]. Следует отметить, что, как правило, немодифицированный $LiCoPO_4$ проявляет низкую электрохимическую активность, поскольку делитированная фаза $CoPO_4$ является чрезвычайно активной и легко вступает во взаимодействие с компонентами электролита даже при нормальных условиях, что приводит к быстрой потере емкости и деградации электрохимической системы в целом. При этом наилучшие электрохимические характеристики, по сравнению с аналогами,

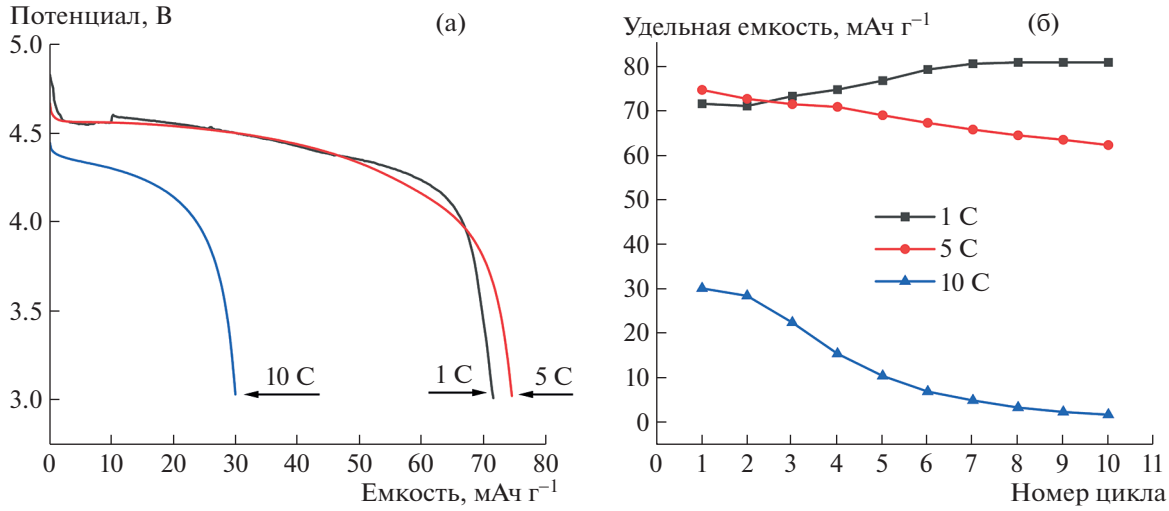

Рис. 5. Циклическая производительность макета ЛИА на основе $LiCoPO_4$: разрядная емкость первого цикла (а), зависимость разрядной емкости от номера цикла (б).

отмечены у катодных порошков $LiCoPO_4$ с определенной морфологией, такой как нанопластины или нанонити [16]. В дальнейшем планируются исследования по стабилизизации полученного порошка и улучшению его электрохимических характеристик путем создания композита ядро/оболочка, где ядром является $LiCoPO_4$, а оболочкой будет служить высокопроводящее покрытие, ограничивающие взаимодействие фазы $CoPO_4$ с компонентами электролита и увеличивающее транспортные характеристики материала.

ВЫВОДЫ

Таким образом, разработан новый малоотходный низкотемпературный способ синтеза субмикронных двойных фосфатов лития кобальта и лития никеля с заданной морфологией. Показано, что полученный нанопластинчатый порошок $LiCoPO_4$ проявляет электрохимическую активность и может быть использован в качестве высоковольтового катодного материала ЛИА. Для оценки электрохимических характеристик $LiNiPO_4$ следует использовать либо электролит с расширенным окном термодинамической стабильности, либо альтернативный металлическому литию анод.

Представленный в работе метод синтеза двойных фосфатов лития кобальта и лития никеля защищен патентом на изобретение [19].

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают искреннюю благодарность доктору технических наук Владимиру Ивановичу Иваненко, внесшему неоценимый вклад в развитие, поддержку и реализацию идеи, а также сотрудникам лаборатории физико-химических методов анализов ИХТРЭМС КНЦ РАН В.В. Семушину, Н.А. Яковлевой, К.А. Яковлеву, Т.И. Макаровой.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования выполнены в рамках госзадания по теме FMEZ-2022-0015.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kraytsberg A., Ein-Eli Y.* // Adv. Energy Mater. 2012. V. 2. № 8. P. 922–939. https://doi.org/10.1002/aenm.201200068
2. *Song S., Peng X., Huang K., Zhang H., Wu F., Xiang Y., Zhang X.* // Nanoscale Res. Lett. 2020. V. 15. P. 110. https://doi.org/10.1186/s11671-020-03335-8
3. *Кулова Т.Л.* // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 1. С. 3–28. https://doi.org/10.7868/S0424857013010118
4. *Örnek A.* // J. Colloid Interface Sci. 2017. V. 504. P. 468–478. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.05.118
5. *Tolganbek N., Yerkinbekova Y., Kalybekkyzy S., Bakenov Zh., Mentbayeva A.* // J. Alloys Compd. 2021.V. 882. P. 160774. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160774
6. *Cheng Q., Zhao X., Yang G., Mao L., Liao F., Chen L., He P., Pan D., Chen Sh.* // Energy Stor. Mater. 2021. V. 41. P. 842–882. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.07.017
7. *Kosova N.V., Podgornova O.A., Devyatkina E.T., Podugolnikov V.R., Petrov S.A.* // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 20697–20705. https://doi.org/10.1039/C4TA04221B
8. *Herle P., Ellis B., Coombs N., Nazar L.F.* // Nat. Mater. 2004. V. 3. № 3. P. 147–152. https://doi.org/10.1038/nmat1063
9. *Biendicho J.J., West A.R.* // Solid State Ion. 2011. V. 203. № 1. P. 33–36. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.08.006
10. *Truong Q.D., Devaraju M.K., Tomai T., Honma I.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. № 20. P. 9926–9932. https://doi.org/10.1021/am403018n
11. *Kempaiah Devaraju M., Duc Truong Q., Hyodo H., Sasaki Y., Honma I.* // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 11041. https://doi.org/10.1038/srep11041
12. *Pourhakkak P., Taghizadeh A., Taghizadeh M., Ghaedi M., Haghdoust S.* // Interface Sci. Technol. 2021. V. 33. P. 1–70. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818805-7.00001-1
13. *Li Z., Peng Z., Zhang H., Hu T., Hu M., Zhu K., Wang X.* // Nano Lett. 2016. V. 16. №. 1. P. 795–799. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04855
14. *Ludwig J., Nilges T.* // J. Power Sources. 2018. V. 382. P. 101–115. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.038
15. *Karafiludis S., Buzanich A.G., Heinekamp C., Zimathies A., Smales J.G., Hodoroaba V.-D., ten Elshof J.E., Emmerling F., Stawski T.M.* // Nanoscale. 2023. V. 15. № 8. P. 3952–3966. https://doi.org/10.1039/D2NR05630E
16. *Zhang M., Garcia-Araez N., Hector A. L.* // J. Mater. Chem. A. 2018. V.6 № 30. P. 14483–14517. https://doi.org/10.1039/C8TA04063J
17. *Sreedeep S., Natarajan S., Aravindan V.* // Curr. Opin. Electrochem. 2022. V. 31. P. 100868. https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100868
18. *Markevich E., Sharabi R., Gottlieb H., Borgel V., Fridman K., Salitra G., Aurbach D., Semrau G., Schmidt M.A., Schall N., Bruenig C.* // Electrochem. Commun. 2012. V. 15. № 1. P. 22–25. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.11.014
19. *Маслова М.В., Жаров Н.В., Иваненко В.И.* Способ получения двойного ортофосфата лития и переходного металла. Патент RU 2022 120 287 A от 01.03.2023 г.

A NEW APPROACH TO THE SYNTHESIS OF HIGHLY DISPERSED DOUBLE LITHIUM-NICKEL AND DOUBLE LITHIUM-COBALT PHOSPHATES WITH THE DESIGNED PARTICLE MORPHOLOGY

N. V. Zharov[a,#], M. V. Maslova[a], and Corresponding Member of the RAS A. I. Nikolaev[a]

[a] *I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Russian Academy of Sciences Kola Science Center, 184209 Apatity, Russian Federation*

[#] *E-mail: n.zharov@ksc.ru*

The paper presents a new low-temperature method for the synthesis of highly dispersed powders of double phosphates $LiCoPO_4$ and $LiNiPO_4$ using low-waste technology. It has been shown that the morphology and particle size of the obtained materials depend on the type of initial precursors. The obtained compounds are characterized by elemental, XRD, SEM, cyclic volammetry, cyclic chronopotentiometry analyses. A new approach to the synthesis of submicron powders of lithium double phosphates and transition metal (nickel, cobalt) is more effective compared to current methods.

Keywords: synthesis, double phosphates, cathode, electrode materials, electrochemical properties