

УДК 541.136

КОМПОЗИТНЫЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ LiFePO_4 : СПОСОБЫ СИНТЕЗА, ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИОННО-ТРАНСПОРТНЫХ ПРОЦЕССОВ¹

© 2019 г. А. В. Иванищев^{a, *}, И. А. Иванищева^a, А. Диксит^b

^aИнститут химии, ФГБОУ ВО “Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского”, ул. Астраханская, 83, Саратов, 410012 Россия

^bДепартамент физики и центр солнечной энергетики, Индийский институт технологий Джодхпур, Раджастан, 342011 Индия

*e-mail: ivanischevav@inbox.ru

Поступила в редакцию 27.09.2018 г.

После доработки 14.01.2019 г.

Принята к публикации 12.03.2019 г.

В настоящей статье обсуждаются подходы к синтезу дисперсных катодных электродных материалов на основе интеркалируемых литием фосфатов переходных металлов на примере фосфата железа-лития. Среди многообразия методов и подходов к синтезу был выбран твердотельный синтез с предварительной механохимической обработкой смеси исходных веществ, как вариант компромисса простоты и управляемости процесса. В серии экспериментов последовательно варьировались различные факторы с целью выявления их влияния на свойства конечного продукта. Далее в статье представлены результаты последовательного исследования электрохимических свойств материала на основе LiFePO_4 с использованием комплекса электрохимических методов: гальваностатического и потенциостатического прерывистого титрования (GITT и PITT, соответственно, в англоязычной литературе), циклической вольтамперометрии (ЦВА). Был разработан оригинальный подход к графическому представлению зависимости потенциал-концентрация ионов лития в LiFePO_4 -электроде: для твердых растворов Li_xFePO_4 зависимость строилась от концентрации ионов лития, в случае $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ – от концентрации литиевых вакансий. Такой подход позволил корректно рассчитать и ввести корректирующий параметр z в модифицированное уравнение Рэндлса–Шевчика с целью определения коэффициента диффузии по данным метода ЦВА. Был выполнен анализ транзиентов GITT и PITT в рамках разработанных моделей, позволяющих описать литиевый транспорт в диффузионном слое с проницаемой внутренней границей (математическая модель гетерогенной системы с двумя находящимися в равновесии фазами и межфазной границей). Установлено хорошее соответствие теоретически рассчитанных и экспериментальных транзиентов тока и потенциала. При варьировании состава электрода по литию определены кинетические параметры литиевой интеркаляции: коэффициент диффузии лития D и константа фазового перехода h .

Ключевые слова: фосфат железа–лития (LiFePO_4), твердофазный синтез, морфология, структура, диффузия ионов лития, GITT, PITT, ЦВА

DOI: 10.1134/S0424857019080073

ВВЕДЕНИЕ

В значительном числе публикаций, посвященных разработке электродных материалов на основе LiFePO_4 , обсуждаются подходы к синтезу таких веществ. Многообразие подходов обусловлено стремлением к достижению уникальных характеристик продукта, либо упрощению и удешевлению процесса с ориентацией на промышленную технологию. Наряду с чисто практиче-

скими аспектами, касающимися выбора оптимальных условий процессов, также уделяется внимание выяснению фундаментальных закономерностей механизма синтеза фосфата железа-лития, влияния структуры и морфологии композитного материала на его электрохимические свойства.

Все это многообразие методик целесообразно классифицировать по характерным признакам, чтобы выявить особенности влияния условий процесса синтеза на свойства конечного продукта. Так, можно очертить круг веществ, применяемых в качестве прекурсоров. В качестве источни-

¹ Публикуется по докладу на XIV Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела” (Черноголовка, 9–13 сентября 2018 г.).

ка лития чаще всего используют Li_2CO_3 [1–10]. Его применение обусловлено доступностью, дешевизной, нетребовательностью к условиям хранения и т.д. Однако низкая растворимость данного соединения ограничивает его применение методиками, в которых не требуется получение истинных растворов прекурсоров: смесь веществ гомогенизируют в виде суспензии [1, 4, 5, 7], либо механически перемешивают в твердом виде в процессе измельчения [2, 3, 6, 8–10]. Другие соединения лития в качестве прекурсоров используют реже: LiNO_3 [11, 12], LiOH [13, 14], LiH_2PO_4 [15–18], $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ и прочие органические соли лития [19–21]. Их применение связано с необходимостью растворения прекурсоров в воде (LiNO_3 , $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$) либо в органических растворителях (металлорганические соединения лития). Другой причиной может быть отсутствие в смеси прекурсоров катиона, который, соединяясь с карбонат-ионом, способен образовывать газообразные соединения, например аммиак и углекислый газ. В этом случае оправдано использование LiOH . LiH_2PO_4 удобен, поскольку сразу содержит литий и фосфат-ион в необходимом для синтеза феррофосфата стехиометрическом соотношении. Применяемые прекурсоры железа также разнообразны: оно вводится как в двухвалентном состоянии $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1–3, 6, 9, 10, 18], $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [13, 16, 19, 21], металл-органические соединения [20], так и в трехвалентном $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [4, 11, 12, 15], FePO_4 [5, 7, 14, 21, 22], Fe_2O_3 [8], FeOON [17]. Следует отметить, что трехвалентное железо требует восстановления до двухвалентного, чтобы образовать феррофосфат лития. В роли восстановителя может выступать органический углеродный прекурсор, который должен содержаться в исходной смеси реагентов в достаточном количестве. Каждое из перечисленных соединений в отдельности выбрано с определенной целью и подходит для конкретного метода синтеза. Так соль с органическим анионом $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ более всего подходит для непосредственного участия в реакции образования LiFePO_4 . В этом случае органический анион легко удаляется из зоны реакции, либо участвует в образовании углеродной проводящей матрицы. Наилучшее применение это свойство находит в твердофазном синтезе в одну стадию [2, 3, 6, 9, 10, 18]. Синтез с промежуточной стадией – приготовлением раствора допускает использование соли с посторонним анионом, который, как правило, остается в растворе при отделении целевого продукта в виде осадка. Таковыми могут быть $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, а целевой продукт при этом – FePO_4 , правда, в случае двухвалентного железа требуется введение окислителя при осаждении. Наконец, третий прекурсор – источник фосфатной группы – применяется во всех методиках и

чаще всего представляет собой соль аммония и ортофосфорной кислоты различной степени замещения: двузамещенная (гидрофосфат) [11], однозамещенная (дигидрофосфат) [1, 3, 4, 6, 8–10, 12, 13, 21]; либо саму ортофосфорную кислоту [19], реже другие соли, например с органическим катионом [20].

Однако, если, как мы успели убедиться, разнообразие прекурсоров, необходимых для синтеза самого феррофосфата лития, невелико, то применяемые прекурсоры другого важнейшего компонента феррофосфатного композитного электродного материала – углерода – весьма многообразны, а предпочтение того или иного вещества не всегда теоретически обосновано. Между тем, как отмечает большинство авторов, именно углеродный компонент данного материала зачастую играет решающую роль в его работоспособности. Роль углеродной примеси в композитном материале на основе феррофосфата лития заключается в придании материалу необходимого уровня электропроводности. Впервые на возможность применения такого подхода указал Дж. Гудэнаф с сотр. [23]. С тех пор было предложено огромное множество способов реализации этой идеи, также было и немало попыток объяснить механизм действия углеродной добавки с тем, чтобы выбрать оптимальный способ ее введения. Несмотря на это, до сих пор нет однозначного лидера среди таких способов, а механизм по-прежнему остается вопросом дискуссионным. Это значит, что высоких электрохимических характеристик удастся добиться совершенно различными путями, а успех того или иного способа можно связать лишь с отдельными установленными фактами, например, высокой кристалличностью оливина, малым размером частиц, проводящими свойствами углеродной компоненты и т.д. Вместе с тем, целостной картины строения и свойств, а также процесса формирования материала во время синтеза в литературе встретить до сих пор не удается. Мы же можем попытаться выяснить взаимосвязи условий синтеза материалов и свойств получаемых продуктов. Наиболее популярными прекурсорами, пожалуй, являются различные сахара [1–4, 8, 12, 13, 16, 18] и сахароза, в частности [1, 2, 4, 12, 13, 18], а также органические кислоты [1, 4, 9, 10, 21], и в частности лимонная кислота [1, 4, 9]. В силу прекрасной растворимости этих соединений во многих средах, а также легкого диспергирования при измельчении, их применяют в качестве органических прекурсоров как в “мокрых” методах синтеза, так и в твердофазных. Другим популярным соединением, используемым в качестве прекурсора, является полиэтиленгликоль (PEG) [4, 5, 14, 15, 19]. Также встречаются и другие соединения, в том числе довольно экзотические, но не всегда авторы обосновывают свой выбор. Так, можно увидеть упоминание о

жидких минеральных маслах [11], газообразных органических веществах, например, ацетилене [20], полимерных веществах, например, политиофене [6], полианилине [21], фенол-формальдегидной смоле [17], полиэтиленоксиде, полибутадие-не, полистироле [22], поливинилового спирте [7], поли(циклотрифосфазен)-сополимер-(4,4-сульфонилдифеноле) [24]; возможно проведение полимеризации в процессе синтеза [6, 21], либо добавление уже готового полимера к смеси прекурсоров [7, 17, 22, 24]. Возможно также использование готовых углеродных материалов, например углеродных наносфер [15], сажи [8].

Значительное влияние на свойства целевого продукта оказывают особенности синтетического процесса. Методики, основанные на распылении и высушивании, либо пиролизе аэрозолей [4, 11, 18, 20] позволяют контролировать морфологию материалов. Как правило, удается получить отдельные или слабо агломерированные частицы с размером кристаллитов около 50 нм. Кроме того, они позволяют получить очень равномерное распределение углерода по поверхности частиц. Однако такие методы довольно сложны в исполнении и затратны. В противовес им методы с механохимической активацией смеси прекурсоров [2, 3, 7–10, 17, 18] более подходящи для технологического применения, но качество получаемого материала зависит от сочетания многих факторов: интенсивности и характера среды размола, сочетания прекурсоров, режима термообработки. Причем все эти факторы действуют согласованно, и представляет определенную удачу для исследователя или разработчика технологии найти оптимальные условия. Есть довольно крупный пласт методов, которые можно объединить под термином “мокрые” [1, 4, 5, 12–16, 18, 19, 21, 22]. Если в недавнем прошлом часто применялся термин золь–гель-метод, то сейчас границы часто размываются, поскольку во многих случаях можно выделить методики со стадией получения каких-либо продуктов в растворе, либо с образованием коллоидных систем – эмульсий, суспензий. Следует отметить, что мокрые методы обладают гораздо большими возможностями для контроля за ходом процесса синтеза. Этому способствует многостадийность: каждая стадия в отдельности представляет собой одну химическую реакцию с образованием полупродукта, который используется в последующей стадии. Таким образом, постепенно усложняясь, полупродукты превращаются в конечные продукты. Эта же особенность синтеза порождает его основной недостаток – сложное техническое оформление, трудно реализуемое на технологическом уровне. В твердофазном синтезе с механохимической активацией все процессы протекают одновременно, возможно участие в них газообразных продуктов, которые могут неконтролируемо уда-

ляться из зоны реакции, что лишает исследователя возможностей контроля общего хода процесса. Помочь решить эту непростую проблему может лишь детальное понимание механизма процессов синтеза и направленное воздействие на его ход путем изменения условий. Отдельно следует упомянуть [18], представляющий собой смешение всех трех описанных типов методик: там есть и стадии получения суспензии, и механохимическая активация, и пиролиз аэрозоля. Именно этот факт и заставил упомянуть эту ссылку во всех описанных типах методик. Далее в табл. 1 представлены используемые в литературе методы с краткой характеристикой морфологии и электрохимических свойств полученных материалов.

Большинство исследований LiFePO_4 посвящено его синтезу и циклируемости в неводных электролитах, но сравнительно немного работ, нацеленных на изучение электрохимической кинетики и диффузионно-транспортных процессов [25–30]. Так, в работе [25] были предложены две модели, объясняющие потерю емкости LiFePO_4 -электродом. В обеих моделях сочетание низкой скорости диффузии и низкой электронной проводимости фосфата железа–лития приводит к низкому коэффициенту использования материала. В [26] авторы рассматривают процесс обратимого литирования без образования твердых растворов. При этом в каналах структуры литий не распределяется с непрерывным изменением концентрации, а группируется в максимально заполненных участках. Авторы [29] определили направление движения ионов лития: установили, что траектория их движения не прямолинейна, и проанализировали возможность улучшения электрохимических свойств путем введения иондопантов. Исследования Чена с соавторами на микрокристалле с использованием электронной микроскопии высокого разрешения, представленные в [30], поставили под сомнение применимость радиальной модели “ядро–оболочка” к индивидуальным кристаллитам. К их сторонникам относятся также авторы работы [28], которые проводили изучение кинетики фазового превращения в материале. Одна из немногих работ [27], посвященных определению коэффициента диффузии в LiFePO_4 материале, приводит численное значение D , равное $10^{-14} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ для фазы LiFePO_4 и $10^{-16} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ для фазы FePO_4 . Немногочисленные литературные источники [27, 31, 32], которые можно привлечь к обсуждению зависимости $D(x)$ (x – мольная доля литированной формы материала), дают противоречивую информацию как в отношении хода концентрационной зависимости коэффициента диффузии, так и самих величин D . В частности, авторы [27] отмечали наличие протяженного минимума в большом интервале концентрации.

Таблица 1. Методы синтеза и характеристики электродных материалов на основе LiFePO_4

Метод синтеза		Ссылка	Размер частиц/пор	Разрядная емкость (mA ч г^{-1})– ток циклирования (C)– температура ($^{\circ}\text{C}$)
Метод пиролиза аэрозоля		[11] [4] [20]	0.1–2 мкм — 50–60 нм	125–0.16–25; 140–0.16–50 150–0.1–25 165–2–25; 70–16–25
“Мокрые” методы	Золь–гель–метод	[1]	6.1–11.3 мкм	155–1–25; 110–5–25
	Золь–гель + микроволновый	[19]	(60–180)– (126–900) нм	160–0.1–25; 60–20–25
	Метод с получением истинного раствора	[12]	(0.3–1)–(1–3) мкм	160–0.1–25; 135–10–25
	Метод с получением суспензии	[15] [5]	0.2–2 мкм 0.5 мкм	145–0.1–25; 110–5–25 130–2–25
	Метод осаждения из раствора	[16] [21] [14]	50–150 нм 100–110 нм 0.02–2 мкм	160–0.1–25; 135–2–25 150–0.1–25; 125–5–25 160–0.5–25; 70–30–25
	Гидротермальный синтез	[13]	0.5–2 мкм	160–0.3–25; 130–3–25
Метод механохимической активации		[2] [3] [6] [17] [7] [8] [9] [10]	0.5–2.2 мкм (0.2–1)–(1–4) мкм 0.5–1 мкм 100 нм 0.8–1.2 мкм 0.5–10 мкм — 100 нм	175–0.1–25; 135–5–25 144–0.1–25 160–0.083–25 150–0.1–25; 120–10–25 160–0.1–25 160–0.1–25 155–0.1–25; 120–0.1–25 160–0.1–25; 115–30–25; 90–1–(–20)

После появления первой публикации об электрохимической активности литированного фосфата железа [33] получили дальнейшее развитие представления о механизме структурных и морфологических трансформаций LiFePO_4 , сопровождающих обратимое внедрение и извлечение лития. Была математически обоснована справедливость радиальной модели “ядро–оболочка”, сформулированной Гуденафом [33], с учетом как диффузии лития сквозь оболочку, так и движения межфазной границы [34]. В качестве альтернативы радиальной модели строения частицы литированного фосфата была предложена “мозаичная” модель [25].

В большинстве работ, посвященных изучению процессов переноса в интеркаляционном электродном материале, он рассматривается как твердый раствор с непрерывно изменяющейся по толщине диффузионного слоя концентрацией (например, [35–38]). Однако многие соединения, способные обратимо внедрять гостевые частицы, претерпевают при этом фазовые превращения, например [39–41]. Транспортные процессы в этих условиях обсуждаются в работах [27, 37, 42, 43].

Возникающая межфазная граница характеризуется скачкообразным изменением концентрации гостевых частиц по обеим сторонам от нее. Некоторые из соединений обладают широкой областью гомогенности, другие же материалы отличаются выраженной гетерогенностью структуры и находятся в двухфазном состоянии практически во всем рабочем диапазоне потенциалов. К числу последних относится LiFePO_4 . Вопрос о существовании твердых растворов Li_xFePO_4 и $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ (где $x \rightarrow 1$) до сих пор остается дискуссионным [26, 30, 34, 44–48]. Мы предполагаем их ограниченное присутствие в неравновесных условиях, согласно исследованиям [34, 49]. Вместе с тем необходимо учитывать существование межфазной границы, разделяющей фазу оливина LiFePO_4 и фазу гетерозита FePO_4 , образующуюся при делитировании.

Нами предложена модель, учитывающая наличие такой межфазной границы и описывающая протекание транспортных процессов в LiFePO_4 -электроде. Эта модель позволяет определить коэффициент диффузии подвижных частиц в исследуемом материале на основе анализа времен-

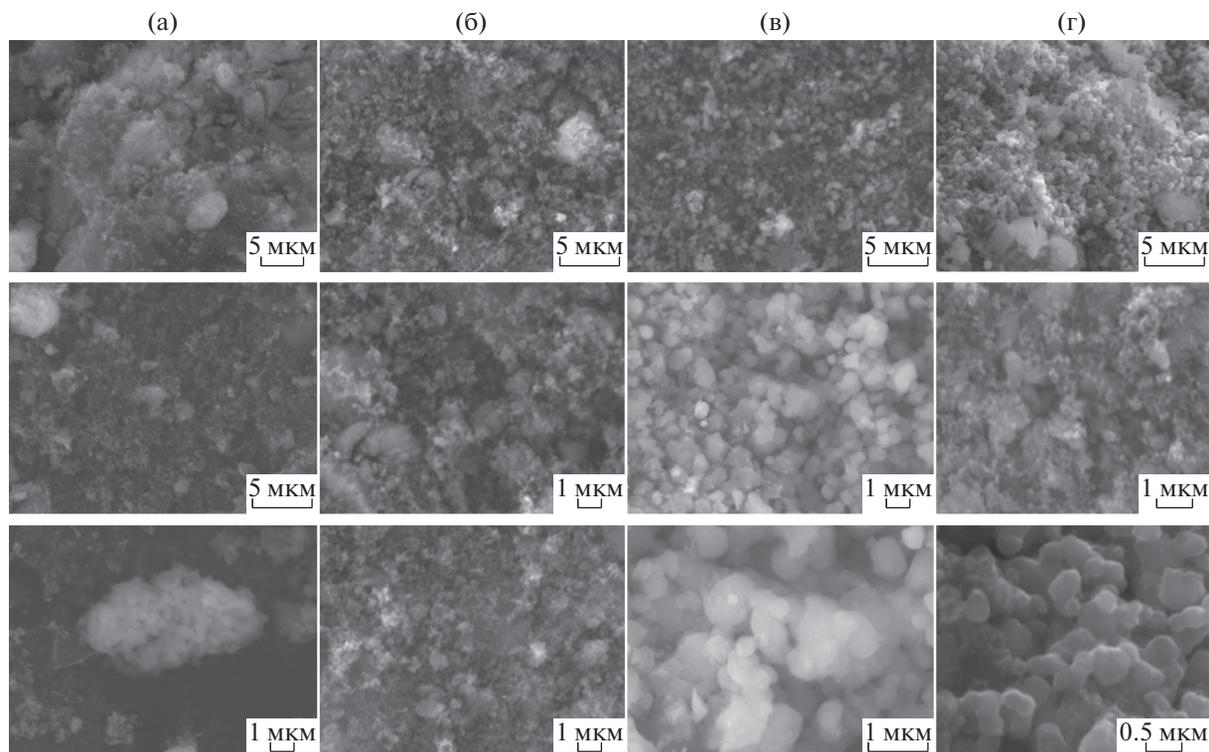


Рис. 1. Электронные микрофотографии СЭМ образцов LiFePO_4 , изготовленных различными способами: а – с применением ручного размолва смеси исходных веществ и продукта после отжига в смеси с сажей (образец № 1); б – с применением размолва в шаровой планетарной мельнице смеси исходных веществ и конечного продукта в смеси с сажей (образец № 3); в – с применением размолва в шаровой планетарной мельнице смеси исходных веществ и части сажи, и последующего размолва в мельнице конечного продукта в смеси с сажей (образец № 4); г – с применением размолва в шаровой планетарной мельнице смеси исходных веществ и PEG, и последующего размолва в мельнице конечного продукта в смеси с сажей (образец № 5).

ных зависимостей (транзиентов) при наложении ступеньки потенциала или тока. Дополнительным обоснованием применения такой модели является особенность нашего образца LiFePO_4 , частицы которого имели неактивное “ядро” материала, не участвующее в электрохимическом процессе, и небольшой толщины активную “оболочку”, которая обратимо работает на протяжении многих циклов без заметной деградации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В рамках настоящей работы было испытано несколько способов синтеза электродного материала на основе LiFePO_4 . Оптимальный способ синтеза лег в основу получения материала, в котором в дальнейшем проводилось исследование ионно-транспортных процессов. Базовая часть синтетического процесса состояла из двух стадий: смешение исходных реагентов (Li_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в мольном отношении 1 : 2 : 2), и последующие два периода отжига реакционной смеси в токе аргона при 350°C в течение 10 ч и при $650\text{--}750^\circ\text{C}$ в течение 15 ч с промежуточным размолом.

На первом этапе работы было оценено влияние способа создания электропроводной среды в межчастичном пространстве материала путем размолва материала в присутствии сажи, который выполнялся различными способами с различной интенсивностью. Образец № 1 дважды размалывался вручную как предварительно, так и при внесении сажи. Оценка морфологии образца с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 1а) показала его довольно низкую гомогенность: в основном, он состоял из агломератов диаметром 3–7 мкм частиц меньшего размера 0.7–0.9 мкм. Образец № 2 размалывался дважды, но различными способами: смесь прекурсоров обрабатывалась в планетарной шаровой мельнице, далее при добавлении сажи проводился ручной размол. Присутствия агломератов в образце уже практически не наблюдалось, однако гомогенность смеси материала и сажи была все же невысокой. Образец № 3 был размолот в планетарной мельнице уже в смеси с сажей. Электронные микрофотографии этого образца (рис. 1б) не выявляют присутствия агломератов частиц и демонстрируют высокую гомогенность распределения сажи и частиц электродного материала.

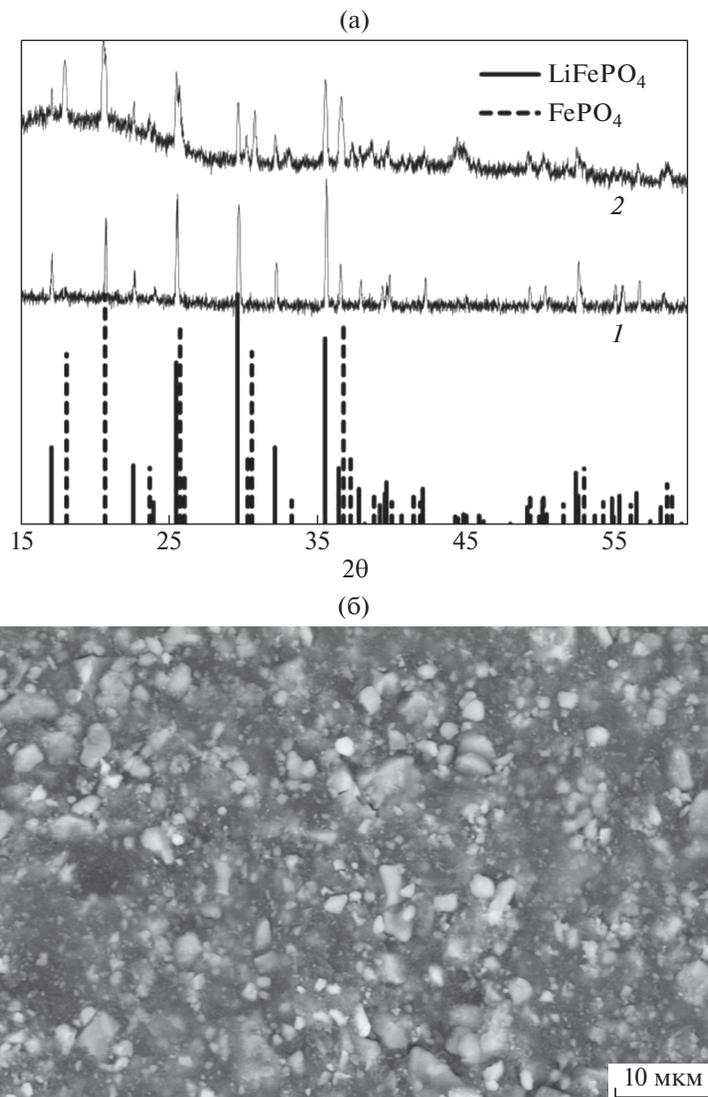


Рис. 2. Структурно-морфологические характеристики LiFePO_4 -электрода: а – рентгеновские дифрактограммы образца LiFePO_4 : 1 – до электрохимических измерений, 2 – после длительной выдержки при потенциале 3.9 В (максимально деликатированный образец); б – электронная микрофотография LiFePO_4 -электрода до электрохимического эксперимента.

Следующий способ морфологической модификации материала включал двойной размол: сначала смеси прекурсоров, а затем готового материала в смеси с сажей. Сажа также вносилась в два приема: 5% сажи из общих запланированных 20% было внесено в смесь прекурсоров, остальные 15% – при размолу с сажей готового материала. Присутствие сажи во время синтеза сказалось на морфологии образца № 4: получились более мелкие, чем у образца № 3, сферообразные частицы размером 0.5–0.7 мкм (рис. 1в).

Следующим этапом модифицирования материала было варьирование химического состава углеродсодержащего прекурсора. В этом качестве для образца № 5 на первом этапе синтеза исполь-

зовался РЕГ, при этом выход углерода после отжига составил 2.5%, остальные 17.5% были внесены в ходе размолу с сажей. Для образца № 5 были получены еще более мелкие кристаллиты 0.2–0.5 мкм сферообразной формы (рис. 1г).

Применяемый нами образец LiFePO_4 представлял собой порошок серого цвета, в исходном виде фазово чистый, что подтверждается рентгенодифракционным исследованием (рис. 2а). Все пики дифрактограммы принадлежат пространственной группе Pnma с параметрами ячейки: $a = 10.331(3) \text{ \AA}$, $b = 6.010(3) \text{ \AA}$, $c = 4.695(2) \text{ \AA}$. Коэффициент использования материала составлял около 50%, что соответствует емкости примерно 90 mA ч г^{-1} при теоретической 170 mA ч г^{-1} . Рент-

геновская дифрактограмма (рис. 2а) соответствует соотношению фаз LiFePO_4 и FePO_4 в полностью электрохимически делиитированном образце около 1 : 1 по массе. Представленная на рис. 2б электронная микрофотография LiFePO_4 электрода до электрохимического эксперимента позволяет сделать вывод о приемлемом уровне однородности распределения частиц электродного материала в композите, а также о среднем размере частиц LiFePO_4 , который составляет около 1 мкм.

Композитные электроды на основе LiFePO_4 состояли из 80% электродного материала, 10% ацетиленовой сажи, 10% связующего PVdF. 1 М раствор LiPF_6 в смеси этиленкарбонат : диметилкарбонат (в объемном соотношении 1 : 1) использовался в качестве электролита. Электрохимические измерения проводились в герметичных стеклянных погружных электрохимических ячейках, содержащих наряду с исследуемым электродом, также противоэлектрод и электрод сравнения из металлического лития.

Рентгенодифракционный анализ (XRD в англоязычной литературе) синтезированных электродных материалов использовался для идентификации полученных соединений и проводился с использованием дифрактометра STOE STADI P в монохроматическом рентгеновском излучении $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$). Сканирующая электронная микроскопия материалов была выполнена с использованием микроскопа JEOL JEM 2100F. Для электрохимических исследований применялась аппаратура: многоканальный потенциостат-гальваностат Elins/P-20X8 S/N 2-3-131 (ООО “Элинс”, Россия); универсальный быстродействующий потенциостат-гальваностат Autolab/PGSTAT302N (ECO CHEMIE, Нидерланды), оборудованный анализатором частотного отклика FRA; гальваностатические зарядно-разрядные модули Neware/BTS10V10mA (Neware Technology Limited, Китай) и Booster/UZR 0.03-10 (Бустер, Россия). Электродные потенциалы приведены относительно литиевого электрода сравнения в растворе литиевой соли.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изотерма интеркаляции LiFePO_4 -электрода

Квазиравновесная зависимость потенциал–концентрация Li_xFePO_4 -электрода, полученная кулонометрическим титрованием, представлена на рис. 3а. Протяженное плато соответствует двухфазному состоянию материала (фазовому равновесию литированной и делиитированной форм). На краях зависимости наблюдается монофазное состояние материала, состав которого отражается формулами: слева – в области обедненных литием составов Li_xFePO_4 , справа – в области наиболее богатых литием составов $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$,

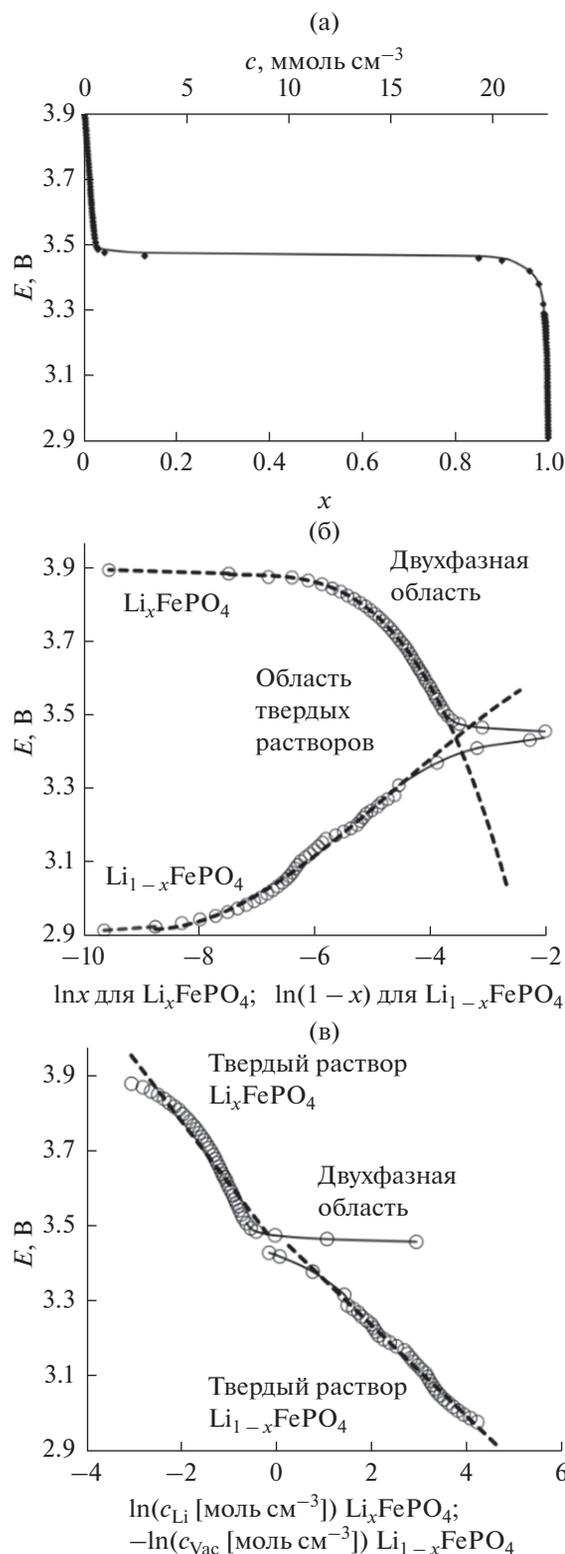


Рис. 3. Зависимости “потенциал–концентрация” Li_xFePO_4 -электрода: а – от концентрации или степени литирования x ; б – от логарифма степени литирования: доли заполненных литием мест (x) в структуре электродного материала или вакантных мест ($1-x$); в – от логарифма концентрации заполненных литием мест (c_{Li}) в структуре электродного материала или вакантных мест (c_{vac}).

при этом x варьируется в небольших пределах 0–0.02. На рис. 3а имеется дополнительная абсцисса, выраженная в единицах концентрации c_0 , ммоль см^{-3} , формально отражающей общую концентрацию лития в электроде. На самом деле, истинная концентрация ионов лития варьируется в узких пределах: 0–0.7 и 21–22.8 ммоль см^{-3} , поскольку большее изменение концентрации сразу же провоцирует фазовое расслоение в системе $\text{LiFePO}_4 \leftrightarrow \text{FePO}_4$. На рис. 3б эта же изотерма представлена в полулогарифмических координатах для лучшего представления монофазной и двухфазной областей. При этом хорошо различимы плавное изменение электродного потенциала при малом дозированном изменении состава в интервале существования какого-либо из твердых растворов Li_xFePO_4 или $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ и резкий обрыв кривых при достижении насыщенного твердого раствора и появления фазового расслоения в системе. Продолжение прерывистых линий в сторону увеличения концентрации лежит в области составов, соответствующих метастабильным твердым растворам, возникающим в неравновесных условиях (в ходе измерительного импульса). Нетрудно убедиться, что изотерма, покрывающая большую часть области существования стабильных твердых растворов, в представленных координатах адекватно линеаризуется и очевидно, что изотермы метастабильных растворов будут также приемлемо линеаризоваться на продолжении этих линий. Все же использование такой экстраполяции для расчетов кинетических характеристик литиевой интеркаляции в LiFePO_4 нельзя считать приемлемым. Поскольку именно двухфазная область интеркаляционной изотермы фосфата железа–лития покрывает подавляющую часть составов электрода по литию, исследование кинетики литиевой интеркаляции в этой области представляется весьма заманчивым.

В этом может помочь еще один своеобразный способ представления интеркаляционной изотермы LiFePO_4 -электрода. Линеаризация фрагментов изотермы для твердых растворов состава Li_xFePO_4 или $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ в отдельности показала близкий наклон этих зависимостей. Следовательно, можно провести некую усредненную линию, на которой расположатся оба фрагмента. Очевидно, что наклон их продолжения в область существования метастабильных растворов будет также близок к этой усредненной линии. Чтобы построить такую зависимость и разместить на ней все области существования стабильных и метастабильных твердых растворов, следует фрагмент изотермы для твердого раствора состава Li_xFePO_4 построить относительно c_{Li^+} — концентрации ионов лития, фрагмент же изотермы, соответствующий твердому раствору состава $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$, следует построить относительно c_{vacLi^+} — концен-

трации литиевых вакансий. В промежутке между этими фрагментами будет находиться область существования метастабильных растворов. Такое представление изотермы интеркаляции LiFePO_4 -электрода дано на рис. 3в.

Циклическая вольтамперометрия LiFePO_4 -электрода

Первичную информацию об электроде может дать циклическая вольтамперограмма, снятая в условиях линейной развертки потенциала электрода. С ее помощью можно продемонстрировать ступенчатый характер процесса внедрения, определить диапазон потенциалов и обратимость электрохимического процесса. Также может быть определен характер лимитирующей стадии в области пика вольтамперной кривой. Для этого необходимо построить зависимость плотности тока в пике от скорости развертки потенциала электрода. На рис. 4 изображены серия циклических вольтамперограмм, зарегистрированных при различных скоростях развертки потенциала, а также зависимости тока в пике вольтамперограммы от скорости развертки в координатах $i_p - v^{0.5}$. Линейность этих зависимостей свидетельствует о диффузионном контроле процесса внедрения лития в LiFePO_4 -электрод. Оценить коэффициент диффузии электроактивных частиц D позволяет модифицированное уравнение Рэндлса–Шевчика. При этом следует иметь в виду, что для расчета плотности тока следует использовать истинную поверхность электрода, равную совокупной поверхности всех частиц LiFePO_4 , которая может в значительной степени отличаться от видимой его поверхности: так, для представленных на рис. 4 данных видимая поверхность составляла около 1 см^2 , в то время как истинная была 87 см^2 .

$$i_p = 0.4463v^{1/2} z^{1/2} n^{3/2} F^{3/2} c_0 D_{\text{av}}^{1/2}, \quad (1)$$

где v — скорость линейной развертки электродного потенциала, В с^{-1} ; n — число электронов в электрохимическом процессе; F — постоянная Фарадея, Кл моль^{-1} ; R — универсальная газовая постоянная, $\text{Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$; T — абсолютная температура, К ; D_{av} — усредненный химический коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \text{ с}^{-1}$; c_0 — начальная (максимальная) концентрация ионов лития (для анодной развертки потенциала) или литиевых вакансий (для катодной развертки потенциала); z — поправочный параметр, рассчитанный из наклона изотермы интеркаляции, линеаризованной в полулогарифмических координатах (рис. 3в). Значение параметра z в среднем составляло 0.2, c_0 — 0.0228 моль см^{-3} . Рассчитанный коэффициент диффузии лития в среднем составил $3 \times 10^{-12} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Это значение

укладывается в диапазон значений D , определенных в ряде работ [50–59].

Проверка условия линейности электрохимического отклика LiFePO₄-электрода

Необходимым условием применимости уравнений используемых нами электрохимических методов является линейность электрохимического отклика LiFePO₄-электрода. Для этого был использован метод импульсной хронопотенциометрии. На рис. 5а–5д представлены транзистенты потенциала, снятые при варьировании тока в широких пределах. Согласно наиболее простой диффузионной модели – полубесконечной диффузии, эти транзистенты должны линейризоваться в координатах $E(t^{0.5})$. Одновременно на рис. 5а–5д приведена дифференциальная форма зависимости, постоянство производной может служить мерой соответствия экспериментальной кривой предполагаемой линейной форме в указанных координатах. При всех использованных величинах тока начальный участок линейризуется в таких координатах. Однако протяженность такого линейного участка (относительного постоянства дифференциальной формы зависимости) тем меньше, чем выше ток. Линейный фрагмент также может быть экстраполирован на бесконечно малое время ($t \rightarrow 0$). Такая экстраполяция дает отсечку на оси ординат, представляющую собой постоянную (не зависящую от времени) составляющую поляризации электрода. Эти величины, определенные для серии токов, позволяют построить по точкам поляризационную характеристику LiFePO₄-электрода. Она представлена на рис. 5е и демонстрирует линейность в чрезвычайно широком (более 2-х порядков) интервале токов. Нелинейность же самих транзистентов потенциалов не свидетельствует о нелинейности системы, она свидетельствует лишь о более сложном механизме литиевого транспорта в LiFePO₄-электроде, чем это предполагается моделью полубесконечной диффузии. При больших величинах токового импульса и довольно большом диапазоне изменения электродного потенциала возможной причиной нелинейности транзистента является нелинейная форма изотермы интеркаляции LiFePO₄-электрода в том же диапазоне потенциалов.

Еще одним критерием линейности системы является диапазон независимости определяемых диффузионных параметров от величины создаваемых концентрационных возмущений. Здесь постоянство дифференциальной формы зависимости $E(t^{0.5}) - dE/dt^{0.5}(t^{0.5})$ не может служить однозначным критерием, требуется более универсальная характеристика. Таким универсальным критерием может служить величина W , эквивалентная по раз-

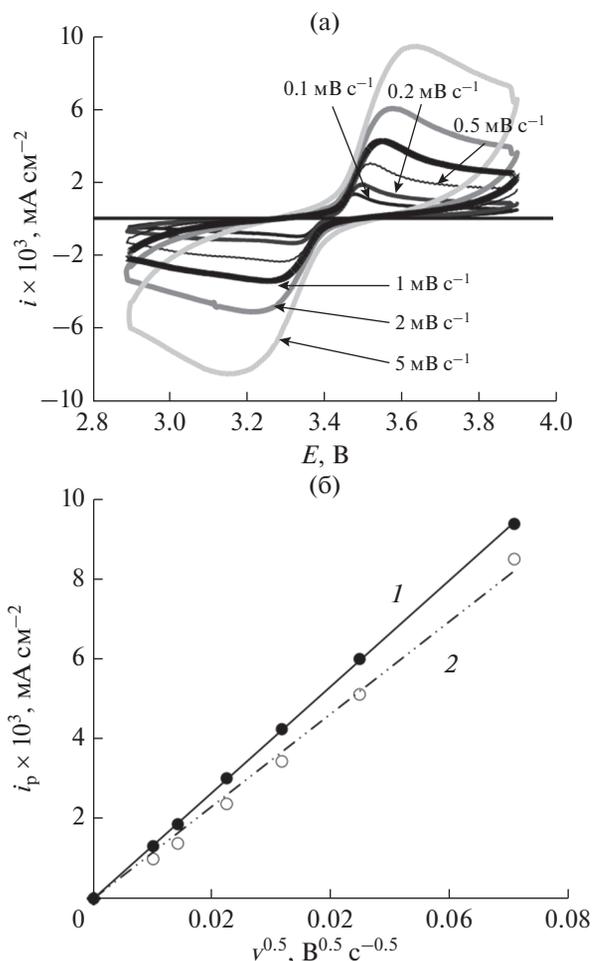


Рис. 4. Результаты циклической вольтамперометрии LiFePO₄-электрода: а – циклические вольтамперограммы LiFePO₄-электрода, зарегистрированные для серии скоростей развертки потенциала от 0.1 до 5 мВ с⁻¹, б – зависимости тока в пике вольтамперограммы от скорости развертки потенциала в степени 0.5 (1 – для анодного тока, 2 – для катодного тока).

мерности постоянной Варбурга, однако определяемая не из импедансного спектра, а из хронопотенциограммы:

$$\frac{dE}{d\sqrt{t}} \frac{1}{\sqrt{8}} = \frac{|dE/dc_s|}{nF\sqrt{2D}} = W. \quad (2)$$

Данные, представленные в табл. 2, характеризуют изменение параметра W при изменении тока в диапазоне 0.05–10 мА и при двух временах наблюдения: 0.04 и 0.25 с. Как можно убедиться, изменение параметра W , непосредственно связанного с определяемым коэффициентом диффузии D , в чрезвычайно широком диапазоне измерительных воздействий очень невелико. Возможно, это небольшое изменение связано с изменением термодинамического параметра

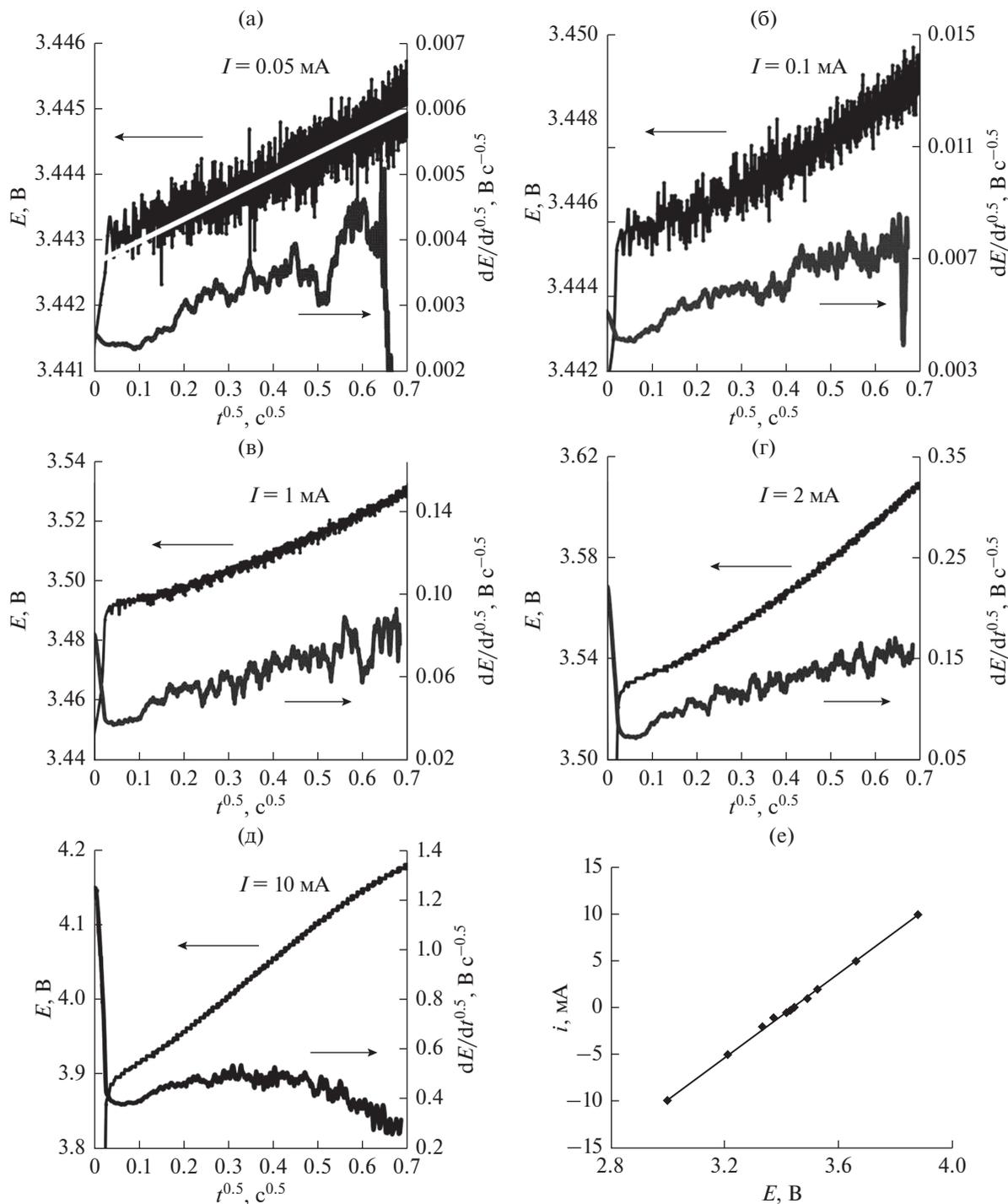


Рис. 5. Хронопотенциограммы Li_xFePO_4 -электрода при начальном потенциале $E_0 = 3.429$ В, $x = 0.66$ (двухфазная область) в диапазоне коротких времен при различных токах: а – 0.05 мА, б – 0.1 мА, в – 1 мА, г – 2 мА, д – 10 мА; е – поляризационная зависимость кинетического тока – результат экстраполяции $t \rightarrow 0$ начального фрагмента $E(\sqrt{t})$ -зависимости. Прямая линия – подтверждение линейности $E(i)$ -зависимости.

dE/dc_s в каждом случае в охватываемом транзиемтом диапазоне потенциалов. И, самое главное: очевидно, что изменение наклона хронопотенциограммы $dE/dt^{0.5}$ не связано с нарушением условия линейности системы.

Гальваностатическое прерывистое титрование LiFePO_4 -электрода

Регистрируемые нами транзиенты потенциала при достаточно длинных временах наблюдения (100 с) имели различную форму в зависимости от

потенциала электрода. В двухфазной области $E(t)$ зависимость имела тенденцию к достаточно быстрому выходу на предельное значение. В однофазной области потенциал неограниченно возрастал. С использованием набора параметров модели S, L, h, D и dE/dc_s проводилась компьютерная обработка экспериментальных транзитов (подгонка или фиттинг теоретических кривых под экспериментальные). Одновременное варьирование большого числа параметров создавало неопределенность, поэтому параметры, которые могли быть определены независимыми способами, фиксировались. Так, были зафиксированы истинная рабочая поверхность электрода, которая составляла 92 см², а также максимальная глубина диффузионного проникновения 10⁻⁵ см. Их определяли из зарядно-разрядных кривых и данных сканирующей электронной микроскопии.

В дальнейшем применялся следующий алгоритм анализа хронопотенциометрических данных. Начальный потенциал пары импульс+релаксация E_0 известен из экспериментального транзита. Далее проводился расчет толщины диффузионного проникновения L по формуле:

$$L = L_{\max} \left(1 - \sqrt[3]{1 - \frac{\sum_k Q_{\text{pulse}}}{Q_{\text{total}}}} \right), \quad (3)$$

где L_{\max} соответствует среднему радиусу частицы, $\sum_k Q_{\text{pulse}}$ – суммарный заряд, пропущенный через электрод за k шагов титрования, Q_{total} – полный заряд, соответствующий максимальной емкости электрода. В результате, неизвестными оставались лишь параметры h, D и dE/dc_s , которые определялись путем варьирования (табл. 3). В результате варьирования для каждого случая геометрии диффузионного пространства (полубесконечная диффузия, ограниченная диффузия с блокирующей внутренней границей, диффузия с проницаемой внутренней границей) транзит потенциала имел своеобразную форму (рис. 6). Так, в случае полубесконечной диффузии поляризация возрастает неограниченно; в случае диффузии с блокирующей внутренней границей наблюдается еще более быстрый рост потенциала без выхода на предел. В случае проницаемой внутренней границы $E(t)$ -кривая выходит на предел; время выхода на предельное значение потенциала зависит от константы проницаемости границы (h): t относительно мало при $h \rightarrow \infty$ и сравнительно велико при $h \rightarrow 0$. Как видно из рис. 6, наилучшее соответствие экспериментальных и теоретических кривых наблюдалось в случае проницаемой внутренней границы, который соответствует уравнениям (4) и (5), вывод которых

Таблица 2. Угловые коэффициенты $dE/dt^{0.5}$ транзитов потенциала LiFePO₄-электрода при различных значениях тока I и времени t . Параметр W рассчитан в соответствии с уравнением (2)

$I, \text{ mA}$	$t_1 = 0.04 \text{ c}$		$t_2 = 0.25 \text{ c}$	
	$\left(\frac{d\Delta E}{d\sqrt{t}}\right), \text{ В c}^{-0.5}$	$W, \text{ Ом см}^2 \text{ c}^{-0.5}$	$\left(\frac{d\Delta E}{d\sqrt{t}}\right), \text{ В c}^{-0.5}$	$W, \text{ Ом см}^2 \text{ c}^{-0.5}$
0.05	0.0030	5.5	0.0032	5.9
0.1	0.0054	5.0	0.0068	6.2
1	0.054	5.0	0.069	6.3
2	0.10	4.6	0.14	6.4
10	0.47	4.3	0.48	4.4

был подробно рассмотрен в нашей более ранней статье [60].

$$\Delta E_i = \Delta E_{\text{SEI}} + \frac{i}{nFDh} \left| \frac{dE}{dc_s} \right| \times \left(1 + hL - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2hL(\alpha_n^2 + (hL)^2)}{\alpha_n^2(hL + (hL)^2 + \alpha_n^2)} \exp\left[-\frac{\alpha_n^2 Dt}{L^2}\right] \right) \times \Delta E_{i=0} = 2 \left| \frac{dE}{dc_s} \right| \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{D\alpha_n^2 t}{L^2}\right] \times \frac{\left(h^2 + \frac{\alpha_n^2}{L^2}\right)}{\left(\frac{\alpha_n^2}{L^2} + h^2\right)L + h} \int_0^L f(z') \cos\left(\frac{\alpha_n}{L} z'\right) dz'. \quad (4)$$

Потенциостатическое прерывистое титрование LiFePO₄-электрода

Экспериментальные токовые транзиты $i(t)$ были проанализированы сходным образом. В качестве варьируемых параметров модели использовались $D, dE/dc_s$ и R_{SEI} (табл. 4). Параметры рассматривались как независимые друг от друга, однако возможно, они происходят из одного общего свойства материала. Форма экспериментальных транзитов тока в двухфазной области (3.56–3.25 В) указывает на применимость в данном случае диффузионной модели с фазовым переходом на внутренней межфазной границе. В двойных логарифмических координатах $i(t)$ -кривые имеют Z-образную форму (рис. 7а). Это обусловлено различием характерных времен различных лимитирующих составляющих процесса. Верхний горизонтальный участок обусловлен ограничением тока сопротивлением SEI (Solid Electrolyte Interphase в англоязычной литературе, известный под названием “твердоэлектролитный поверхностный слой” или “поверхностный пассивирующий слой” в русскоязычной литературе).

Таблица 3. Электрохимические характеристики фаз LiFePO_4 и FePO_4 , полученные при анализе хронопотенциометрических данных

Внешняя фаза	Состав материала (x в Li_xFePO_4)	D , $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$ (включение/выключение тока)	h , см^{-1}	dE/dc_s , В моль $^{-1} \text{см}^3$	Максимальное концентрационное возмущение, ммоль см^{-3}
Катодная поляризация					
LiFePO_4	0.034	$7.0 \times 10^{-15}/7.0 \times 10^{-15}$	$3.7 \times 10^5/3.0 \times 10^5$	-12	1.83
	0.068	$8.0 \times 10^{-15}/1.0 \times 10^{-14}$	$5.4 \times 10^5/3.7 \times 10^5$	-20	0.91
	0.136	$9.0 \times 10^{-15}/8.0 \times 10^{-15}$	$7.0 \times 10^5/1.2 \times 10^6$	-32	0.46
	0.204	$6.3 \times 10^{-15}/1.8 \times 10^{-14}$	$1.0 \times 10^7/1.2 \times 10^6$	-57	0.30
	0.272	$8.9 \times 10^{-15}/2.0 \times 10^{-14}$	$9.0 \times 10^7/4.0 \times 10^6$	-75	0.23
	0.340	$1.2 \times 10^{-14}/2.7 \times 10^{-14}$	$8.0 \times 10^7/1.0 \times 10^7$	-107	0.18
	0.408	$2.0 \times 10^{-14}/3.3 \times 10^{-14}$	$5.0 \times 10^7/2.0 \times 10^7$	-170	0.15
	0.476	$5.6 \times 10^{-14}/4.7 \times 10^{-14}$	$3.3 \times 10^5/3.0 \times 10^7$	-260	0.13
	0.544	$9.0 \times 10^{-14}/4.4 \times 10^{-14}$	$1.7 \times 10^5/8.0 \times 10^7$	-320	0.11
	0.612	$1.1 \times 10^{-13}/4.8 \times 10^{-14}$	$1.0 \times 10^5/7.0 \times 10^7$	-440	0.10
	0.680	$2.3 \times 10^{-13}/5.6 \times 10^{-14}$	$5.0 \times 10^4/3.0 \times 10^7$	-620	0.09
Анодная поляризация					
FePO_4	0.976	$6.0 \times 10^{-15}/1.8 \times 10^{-14}$	$4.2 \times 10^5/1.0 \times 10^5$	-15	2.59
	0.932	$6.0 \times 10^{-15}/6.0 \times 10^{-15}$	$9.0 \times 10^5/1.1 \times 10^6$	-28	0.91
	0.830	$1.0 \times 10^{-14}/1.5 \times 10^{-14}$	$1.1 \times 10^6/1.4 \times 10^6$	-60	0.37
	0.796	$1.2 \times 10^{-14}/2.1 \times 10^{-14}$	$1.1 \times 10^6/1.1 \times 10^6$	-72	0.30
	0.762	$1.4 \times 10^{-14}/2.5 \times 10^{-14}$	$1.3 \times 10^6/1.2 \times 10^6$	-85	0.26
	0.728	$1.2 \times 10^{-14}/3.0 \times 10^{-14}$	$8.0 \times 10^7/1.0 \times 10^6$	-100	0.23
	0.660	$2.5 \times 10^{-14}/4.0 \times 10^{-14}$	$7.0 \times 10^7/3.0 \times 10^6$	-160	0.18
	0.558	$4.5 \times 10^{-14}/4.5 \times 10^{-14}$	$8.0 \times 10^7/8.0 \times 10^7$	-260	0.14
	0.456	$8.5 \times 10^{-14}/4.5 \times 10^{-14}$	$9.0 \times 10^4/1.0 \times 10^8$	-350	0.11

Наклонный участок соответствует диффузионному контролю. Нижний горизонтальный участок отвечает фазовому превращению на внутренней границе, происходящему с постоянной скоростью. Дальнейшее снижение тока происходит по завершении фазового превращения. Такое электрохимическое поведение двухфазного материала обсуждалось в работах [38, 43, 61]. Поверхностное торможение имеет место в анодных и катодных материалах ЛИА, однако причины явления различны. В случае анодных материалов – это восстановительная активность поверхности по отношению к компонентам электролита. В случае катодных – это может быть, например, взаимодействие с электролитом в присутствии следов влаги. Например, из LiPF_6 в электролите в присутствии следов воды возможно образование HF, которая взаимодействует с LiFePO_4 с образованием диэлектрической пленки LiF [62]. Мы предполагаем замедленный транспорт ионов Li^+ в качестве основной причины поверхностного торможения. Точковый транзит в монофазной области представлен на рис. 76. Он соответствует ограничен-

ной диффузии с блокирующей внутренней границей. Оба эти варианта хорошо описываются уравнениями (6) и (7), подробно рассмотренными в нашей работе [60].

$$i(t) = \frac{nFDh\Delta E}{(2+hL)} \frac{dc_s}{dE} - nFDh\Delta E \frac{dc_s}{dE} \times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\beta_n \cos(\beta_n)}{\left(\left(\frac{hL}{2}\right)^2 + \frac{hL}{2} + \beta_n^2\right) \sin \beta_n} \exp\left(-\beta_n^2 \frac{4Dt}{L^2}\right) + nFDh\Delta E \frac{dc_s}{dE} \times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha_n \sin(\alpha_n)}{\left(\left(\frac{hL}{2}\right)^2 + \frac{hL}{2} + \alpha_n^2\right) \cos \alpha_n} \exp\left(-\alpha_n^2 \frac{4Dt}{L^2}\right), \quad (6)$$

$$i(t) = \frac{2nFD\Delta E}{L} \frac{dc_s}{dE} \times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\alpha_n^2 + (hL)^2) \sin^2 \alpha_n}{\alpha_n^2 + hL + (hL)^2} \exp\left(-\frac{\alpha_n^2 Dt}{L^2}\right). \quad (7)$$

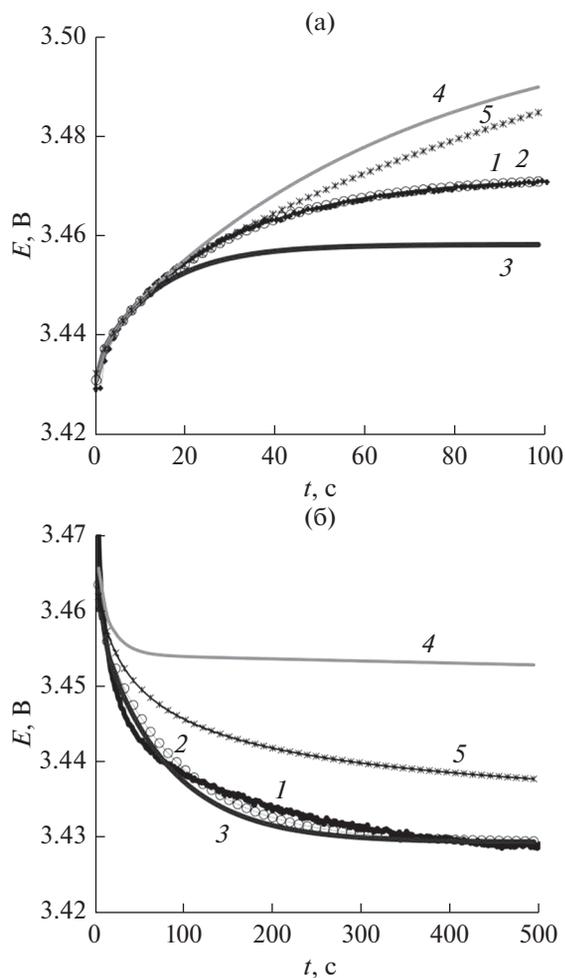


Рис. 6. Хронопотенциограммы LiFePO₄-электрода: а – при наложении прямоугольной ступеньки тока, б – после выключения тока (релаксация потенциала): 1 – экспериментальные кривые, 2–5 – рассчитанные в соответствии с уравнениями (4) и (5) при следующем наборе параметров: $L = 6 \times 10^{-7}$ см, $D = 1.1 \times 10^{-14}$ см² с⁻¹, $dE/dc_s = -93$ В см³ моль⁻¹, $E_0 = 3.429$ В и замедленном транспорте на границе $z = 0$. Расчет кривых проводился с учетом следующих условий: 2 – замедленный транспорт на границе $z = L$ ($h = 3.3 \times 10^6$ см⁻¹), 3 – не лимитированный транспорт на границе $z = L$ ($h \rightarrow \infty$), 4 – непроницаемая граница $z = L$ ($h \rightarrow 0$), 5 – полубесконечная диффузия ($L \rightarrow \infty$).

*Коэффициент диффузии лития
и другие электрохимические характеристики
LiFePO₄-электрода*

Как становится понятным из представленного в настоящей статье материала, возможность четкого разделения термодинамических и кинетических компонентов электрохимических характеристик интеркаляционных систем представляется сомнительной. Так, уравнение Нернста, наиболее теоретически обоснованное соотноше-

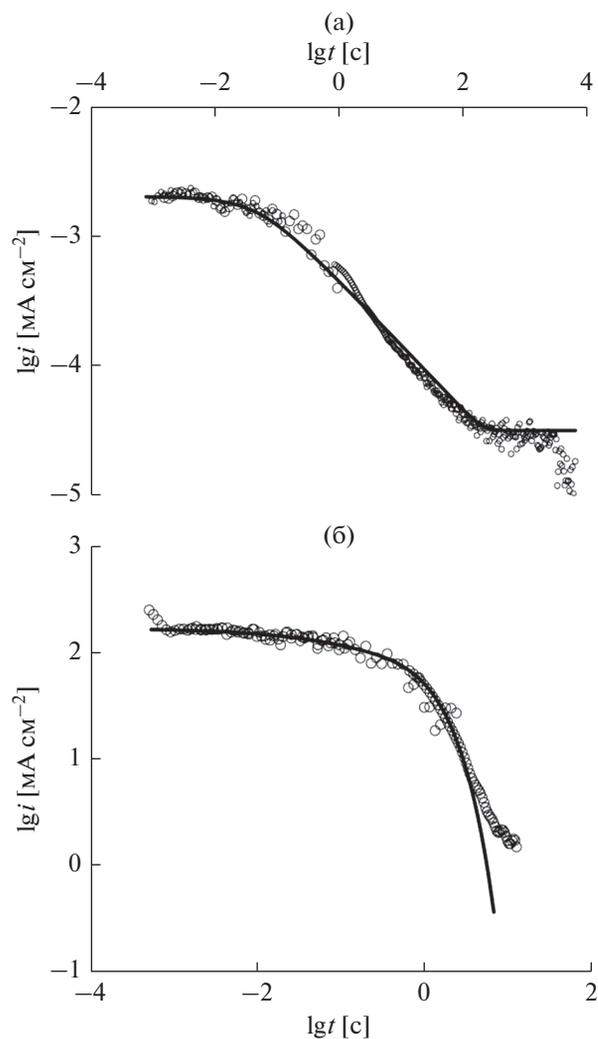


Рис. 7. Хроноамперограммы LiFePO₄-электрода при наложении прямоугольной ступеньки потенциала $\Delta E = \pm 10$ мВ: а – в двухфазной области составов электрода по литию, б – в однофазной области составов электрода по литию. Пустые маркеры – экспериментальные данные, сплошные линии – рассчитанные в соответствии с уравнениями: а – уравнением (6) при следующем наборе параметров: $L = 2.7 \times 10^{-6}$ см, $D = 1.1 \times 10^{-14}$ см² с⁻¹, $R_{SEI} = 2.7$ кОм см², начальный потенциал $E = 3.422$ В; б – уравнением (7) при следующем наборе параметров: $L = 3.8 \times 10^{-8}$ см, $D = 1.5 \times 10^{-15}$ см² с⁻¹, $R_{SEI} = 4.1$ кОм см², начальный потенциал $E = 3.61$ В.

ние в настоящее время, дает абсолютно недвусмысленное выражение: $|dE/dc|_{c_0} = RT/nFc_0$. Однако его непосредственное применение для описания термодинамики интеркаляционных систем встречает существенные затруднения. Применение различных подходов: уравнений Нернста и Фрумкина, эмпирических соотношений приво-

Таблица 4. Электрохимические характеристики фаз LiFePO_4 и FePO_4 , полученные при анализе хроноамперометрических данных

Внешняя фаза	Состав материала (x в Li_xFePO_4)	D , $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$	h , см^{-1}	R_{SEI} , КОм см^2	Максимальное концентрационное возмущение, ммоль см^{-3}
Катодная поляризация					
LiFePO_4	0.001	2.3×10^{-14}	2.8×10^5	2.4	4.11
	0.003	5.5×10^{-13}	5.7×10^4	2.5	0.80
	0.006	2.1×10^{-15}	3.9×10^7	2.7	0.40
	0.008	5.7×10^{-15}	1.8×10^7	3.0	0.27
	0.011	7.6×10^{-15}	1.8×10^7	2.9	0.20
	0.014	1.2×10^{-14}	1.8×10^7	2.5	0.16
	0.017	2.8×10^{-14}	6.9×10^6	4.1	0.13
	0.023	1.3×10^{-16}	5.5×10^8	2.3	0.73
	0.035	4.7×10^{-16}	2.8×10^8	2.7	1.13
	0.045	2.8×10^{-16}	3.0×10^8	2.7	0.64
	0.065	3.8×10^{-16}	3.9×10^8	1.6	0.51
	0.078	2.1×10^{-15}	5.1×10^7	4.6	0.70
	0.097	7.6×10^{-15}	2.3×10^7	4.3	0.80
	0.267	1.1×10^{-14}	4.4×10^7	2.7	0.46
	0.518	4.2×10^{-14}	1.7×10^7	3.2	1.11
	0.618	5.7×10^{-14}	2.3×10^7	2.9	0.67
	0.735	1.5×10^{-13}	2.3×10^7	2.1	0.218
	0.987	3.8×10^{-13}	1.8×10^7	2.1	0.133
	0.993	4.0×10^{-11}	4.6×10^5	4.4	0.004
0.996	7.6×10^{-11}	2.3×10^5	4.9	0.0024	
0.999	7.6×10^{-11}	3.0×10^5	6.3	0.0006	
Анодная поляризация					
FePO_4	0.773	1.0×10^{-14}	3.3×10^7	1.5	6.53
	0.726	6.5×10^{-15}	7.0×10^7	1.0	6.53
	0.228	6.0×10^{-14}	2.0×10^7	1.3	4.22
	0.132	8.0×10^{-14}	5.0×10^7	0.6	0.73
	0.044	1.4×10^{-13}	3.0×10^7	0.8	0.60
	0.029	1.4×10^{-13}	4.0×10^7	0.6	0.10

дит к значительному разбросу в значениях определяемого коэффициента диффузии лития [27, 38, 63]. В принципе, обработка экспериментальных транзиев тока и потенциала в соответствии с упомянутыми выше уравнениями не требует заведомо известного вида изотермы интеркаляции. Параметр dE/dc_s наряду с другими – коэффициентом диффузии D , кинетической константой H (или h) – может быть найден как варьируемый параметр модели. Результаты такой обработки представлены в табл. 3 и 4.

Таким образом, были получены значения D для всего диапазона значений x . D возрастает с ростом x в катодном направлении изменения состава электрода и убывает от x в анодном направлении. В данном случае важно, что транспорт ионов лития в каждом случае происходит в различных средах: в первом случае – в LiFePO₄, во втором случае – в FePO₄. В то же время модель транспорта с фазовым переходом не подходит в области существования метастабильных твердых растворов (в нашем случае $0 < x < 0.02$ и $0.95 < x < 1$). В таких условиях в большей степени подходит более простая классическая модель с блокирующей внутренней границей (уравнение (7)). Как не сложно убедиться (табл. 3 и 4), наблюдается хорошее соответствие зависимостей $D(x)$, полученных методами ГИТТ и РИТТ при изменении состава электрода в катодном направлении, и гораздо худшее соответствие при изменении состава в анодном направлении. Более того, транзистенты потенциала оказывались пригодными для обработки в более узком диапазоне x , чем транзистенты тока. Вероятно, наблюдаемый факт различной степени корреляции результатов двух методов в различных диапазонах x обусловлен одним и тем же фактором. Используемый теоретический подход основан на строгом соблюдении условий: постоянстве параметров D и H , линейности зависимостей $E(c_s)$ и $E(i)$ в ходе измерительного воздействия. Все эти условия могут не соблюдаться во всем диапазоне концентраций. Так, величина изменения потенциала в ходе наложения гальваностатического импульса одной и той же амплитуды меняется весьма значительно в разных точках на оси концентраций лития в электроде, поскольку в каждом импульсе мы можем непосредственно дозировать заряд, но лишь опосредованно концентрационное возмущение. Его значение в каждом случае оказывается различным. В то же время, в потенциостатическом методе дозируется изменение потенциала, но также нет возможности дозировать концентрационные возмущения. В этом смысле, гальваностатический метод более предпочтителен. Максимальные концентрационные возмущения из расчета пропущенного через электрод заряда и объема диффузионного слоя также представлены в табл. 3 и 4. Эти значения

оказываются того же уровня, что и рассчитанные из концентрационных профилей (рис. 8), либо несколько выше таковых, рассчитанных в соответствии с уравнениями (8), (9) и (10), подробно рассмотренными в нашей работе [60].

$$\Delta c_i(z, t) = \frac{i}{nFDh} \left(1 + hL \left(1 - \frac{z}{L} \right) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2hL (\alpha_n^2 + (hL)^2) \cos \frac{\alpha_n z}{L}}{\alpha_n^2 (hL + (hL)^2 + \alpha_n^2)} \exp \left[-\frac{\alpha_n^2 D t}{L^2} \right] \right), \quad (8)$$

$$\Delta c_{i=0}(z, t) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{D \alpha_n^2 t}{L^2} \right] \times \frac{\left(h^2 + \frac{\alpha_n^2}{L^2} \right) \cos \left(\frac{\alpha_n}{L} z \right)}{\left(\frac{\alpha_n^2}{L^2} + h^2 \right) L + h} \int_0^L f(z') \cos \left(\frac{\alpha_n}{L} z' \right) dz', \quad (9)$$

$$\Delta c(z, t) = \frac{h \left(z - \frac{L}{2} \right) \Delta E}{(2 + hL)} \frac{dc_s}{dE} - \frac{hL \Delta E}{2} \frac{dc_s}{dE} \times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \left(\beta_n \left(\frac{2z}{L} - 1 \right) \right)}{\left(\left(\frac{hL}{2} \right)^2 + \frac{hL}{2} + \beta_n^2 \right) \sin \beta_n} \exp \left(-\beta_n^2 \frac{4Dt}{L^2} \right) + \frac{\Delta E}{2} \frac{dc_s}{dE} - \frac{hL \Delta E}{2} \frac{dc_s}{dE} \times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos \left(\alpha_n \left(\frac{2z}{L} - 1 \right) \right)}{\left(\left(\frac{hL}{2} \right)^2 + \frac{hL}{2} + \alpha_n^2 \right) \cos \alpha_n} \exp \left(-\alpha_n^2 \frac{4Dt}{L^2} \right). \quad (10)$$

Различие в концентрационных возмущениях на один порядок величины привлекает внимание. На самом деле, это несоответствие – мнимое. Оно обусловлено игнорированием при простом расчете (табл. 3 и 4) захватывания ионов лития на внутренней границе (фазовый переход), и, как следствие, завышением этого значения. С точки зрения минимизации концентрационных возмущений, измерения следует вести в двухфазной области составов, поскольку в ней концентрация снижается за счет частичного поглощения ионов лития на внутренней границе. В этом случае расчеты гальваностатических (рис. 8а, 8б) и потенциостатических (рис. 8в) концентрационных профилей с использованием определенных при моделировании транзистентов потенциала и тока наборов параметров модели дают более адекватную оценку концентрационных возмущений, во всех случаях они не превышают 2%.

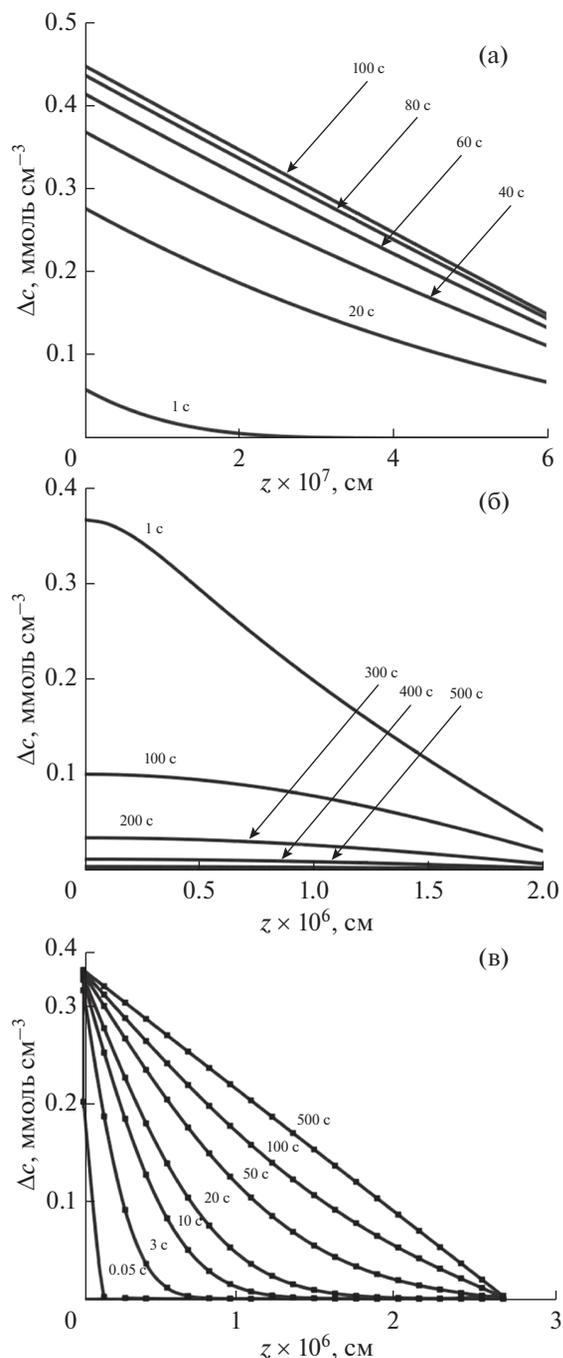


Рис. 8. Рассчитанные профили концентрации в частице LiFePO_4 для различных моментов времени: а – профили в условиях наложения ступеньки тока при следующем наборе параметров $i = 5.42 \times 10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}$, $L = 6 \times 10^{-7} \text{ cm}$, $D = 1.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $h = 3.3 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$, рассчитанные в соответствии с уравнением (8); б – профили в последующем периоде бестоковой релаксации потенциала, рассчитанные в соответствии с уравнением (9) при следующем наборе параметров: $L = 2 \times 10^{-6} \text{ cm}$, $D = 2.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $h = 3.5 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$; в – профили в условиях наложения ступеньки потенциала, рассчитанные в соответствии с уравнением (10) при следующем наборе параметров: $\Delta E = \pm 10 \text{ mV}$, $L = 2.7 \times 10^{-6} \text{ cm}$, $D = 1.1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $R_{\text{SEI}} = 2.7 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$.

Стоит отдельно обсудить достоверность определяемых параметров, в частности D . Главным образом, она определяется надежностью определения S и L . Так, если задаваемое значение площади рабочей поверхности электрода вдвое меньше истинной, определяемые значения dE/dc_s и R_{SEI} будут вдвое завышены, при этом на значениях параметров D and h это никак не отразится. Двукратная переоценка параметра L приведет к четырехкратной переоценке параметра D двукратной переоценке параметра dE/dc_s , а также двукратной недооценке параметра h . При этом некорректная оценка L никак не отразится на определяемом значении R_{SEI} . Все вышеупомянутое касается метода ГИТТ. Что касается РИТТ, то ошибка в значении L создаст трехкратно увеличенную ошибку в оценке D , и двукратно увеличенную ошибку в оценке h . Двукратная переоценка площади поверхности электрода S создаст лишь двукратную переоценку R_{SEI} . В этом смысле РИТТ более предпочтителен для определения коэффициента диффузии, поскольку позволяет рассчитать D из наклона транзиевтов тока в координатах $\lg i - \lg t$ без знания истинной площади рабочей поверхности электрода.

Однако, ко всему вышеизложенному следует добавить, что набор значений D при различных x следует воспринимать как эффективную величину, на которую оказывает влияние ряд факторов. Один из них – это процедура прерывистого титрования. В рассматриваемой системе существуют “наведенные” твердые растворы, которые порождаются в данном случае, как раз, измерительным воздействием. Естественно, что степень пересыщения таких растворов зависит от условий этого воздействия. С каждым последующим импульсом в анодном или катодном направлении степень насыщения твердого раствора снижается, поскольку нарастает толщина и, соответственно, объем диффузионного слоя. Вместе с этим снижается сопротивление для диффузии лития, а, следовательно, возрастает коэффициент диффузии лития D в материале. В результате, коэффициент диффузии растет при движении как в анодном направлении поляризации электрода (от максимально литированного состояния), так и в катодном направлении (от максимально делитированного состояния). Следует также заметить, что в каждом таком случае диффузия происходит в различных фазах: при движении в анодном направлении в фазе FePO_4 , при движении в катодном направлении – в фазе LiFePO_4 . Поэтому вполне объяснимо, что при смене направления поляризации электрода происходит скачкообразное изменение величины D : оно обусловлено резкой сменой характера среды, в которой происходит диффузия.

Полученные в настоящей работе значения коэффициента диффузии лития в структуре оливина LiFePO_4 согласуются с таковыми, полученными рядом других исследователей на материале с размером частиц порядка микрометров, например, [27]. Однако для материалов с наноразмерной морфологией в литературе описана качественно иная картина электрохимического поведения. Так, например, Седер [64] обнаружил способность таких материалов выдерживать чрезвычайно высокие токи заряда/разряда, что обусловлено чрезвычайно высокими, в общем-то не свойственными для твердого тела значениями коэффициента диффузии лития, который по расчетам составлял $10^{-8} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Для обоснования механизма такой высокоскоростной диффузии Делма с сотр. [65] приводит логически согласованную модель, в соответствии с которой литий в LiFePO_4 способен с высокой скоростью диффундировать в направлении (010) (D порядка $10^{-8} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$), что сопровождается фазовым переходом с продвижением межфазной границы в перпендикулярном диффузии ионов лития направлении. Отчасти с ней согласуется модель Лаффонта с сотр. [26], однако последняя выглядит более продуманной и хорошо оформленной. Авторы неопровержимо доказывают, что наноразмерные кристаллиты различных материалов имеют анизотропию ионопроводящих свойств, а направления движения ионов в структуре и межфазной границы ортогональны друг другу. В микроразмерных частицах оливина наноразмерные кристаллиты сгруппированы в более крупные агломераты и ориентированы в них хаотически.

Сравнивая подход настоящей работы и подход Делма с сотр. [65], можно предположить, что они не противоречат друг другу, а лежат в нескольких различных плоскостях. Мы развиваем макроскопический подход, применимый не только к рассматриваемым объектам, но и, вообще говоря, к любым системам, в которых возможен диффузионный перенос. Такой подход не требует знания микроскопического механизма процесса, природы подвижных носителей заряда и других особенностей процесса. Он основан на решении фундаментальных уравнений Фика с соответствующими условиями. Модель [65] призвана детально объяснить, как происходит диффузионный перенос в структуре оливина. В этом смысле, представленный в настоящей работе подход, берущий за основу модель “ядро—оболочка” вполне допустим. Полученные нами невысокие значения коэффициента диффузии в результате обработки экспериментальных транзиентов тока и потенциала могут быть обусловлены определенным кристаллографическим несовершенством каналов (010) микрометровой протяженности. В качестве другого возможного объяснения того, как появ-

ляется изотропия микрометровых кристаллитов, можно предложить механизм ее появления в результате хаотической агрегации анизотропных нанокристаллитов.

Еще один заслуживающий внимания факт отметил Митонг с сотр. [66]. Он наблюдал максимумы на хроноамперометрических кривых наноразмерных материалов, которые авторы объяснили процессом нуклеации. Возможно, только размером эффектом можно объяснить столь существенное изменение формы хроноамперограмм при переходе от микрометровых размеров к наноразмерам. Возможно, отсутствие в нашем случае таких характерных участков на хроноамперограммах обусловлено постоянным присутствием в материале обеих фаз LiFePO_4 и FePO_4 , и в таких условиях стадия нуклеации не имела места. Отсюда можно заключить, что нуклеация не является обязательной стадией для электрохимических преобразований в интеркаляционных системах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей статье были обсуждены подходы к синтезу дисперсных катодных электродных материалов на основе интеркалируемых литием фосфатов переходных металлов на примере фосфата железа—лития. Фосфатные материалы отличаются сильной асимметрией проводящих свойств: многим из них присущ высокий уровень ионной проводимости, но большинство таких материалов имеет крайне низкую электронную проводимость. Это обстоятельство требует принятия определенных мер по обеспечению работоспособности интеркаляционного материала. Решением проблемы стало диспергирование его частиц в электропроводящей среде — матрице из углеродных материалов. В этой связи реализация потенциально высоких характеристик многих фосфатных материалов является предметом оптимизации свойств углеродной матрицы и морфологии частиц материала. Среди многообразия методов и подходов к синтезу был выбран твердотельный синтез с предварительной механохимической активацией смеси исходных веществ, как вариант компромисса простоты и управляемости процесса. В серии экспериментов последовательно варьировались различные факторы с целью выявления их влияния на свойства конечного продукта. Так, в широких пределах варьировалась интенсивность механической обработки: применялась обработка как с использованием ручных измельчающих инструментов, так и механизированная механическая обработка в шаровой планетарной мельнице в различных режимах. Углеродная проводящая матрица в межчастичном пространстве основного интеркаляционного компонента создавалась как путем одновременного введения готовых углеродных

товых материалов во время одностадийной механической обработки, так и путем поэтапного введения прекурсоров и готовых углеграфитовых материалов на различных этапах многостадийной механической обработки. Способы введения компонентов углеродной матрицы оказывали влияние на морфологию интеркаляционного компонента и проводящие свойства матрицы. Оптимум электрохимических характеристик материала соответствовал наиболее высокой степени гомогенности углеграфитовой матрицы и узкому распределению частиц округлой формы по размерам. Этому оптимуму соответствовали условия получения материала с двухстадийной механохимической обработкой в шаровой мельнице: на предварительном этапе обрабатывалась смесь прекурсоров для синтеза с прекурсором углеродной матрицы, на втором этапе проводилась механическая обработка готового продукта в смеси с готовым углеграфитовым компонентом.

Далее в статье представлены результаты последовательного исследования электрохимических свойств материала на основе LiFePO_4 с использованием комплекса электрохимических методов: ГИТТ, РИТТ, ЦВА. Термодинамическая зависимость потенциал–состав интеркаляционного электрода на основе LiFePO_4 отражает выраженное “двухфазное” поведение материала: на ней присутствуют широкая область составов, соответствующая равновесию литированной (LiFePO_4) и делитированной (FePO_4) форм материала, а также узкие краевые участки, отвечающие монофазному состоянию с непрерывно меняющейся концентрацией лития в структуре (твердые растворы Li_xFePO_4 и $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$). Именно эти краевые области пригодны для анализа термодинамической зависимости потенциал–концентрация интеркаляционного электрода. С этой целью был разработан оригинальный подход к графическому представлению такой зависимости: для твердых растворов Li_xFePO_4 зависимость строилась от концентрации ионов лития, в случае $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ — от концентрации литиевых вакансий. В этом случае обе зависимости хорошо укладывались на одну прямую в координатах Нернста. Такой подход позволял корректно рассчитать и ввести корректирующий параметр z в модифицированное уравнение Рэндлса–Шевчика с целью определения коэффициента диффузии по данным метода ЦВА.

Был выполнен анализ транзиентов ГИТТ и РИТТ в рамках разработанных моделей, позволяющих описать литиевый транспорт в диффузионном слое с проницаемой внутренней границей (математическая модель гетерогенной системы с двумя находящимися в равновесии фазами и межфазной границей). Установлено хорошее соответствие теоретически рассчитанных транзиентов экспериментальным. При варьировании состава

электрода по литию определены кинетические параметры литиевой интеркаляции: коэффициент диффузии лития D и константа фазового перехода h . Установлено, что значение этих параметров возрастает с увеличением толщины диффузионного слоя (продвижением внутренней межфазной границы вглубь частицы) как в направлении литирования, так и делитирования. Данный факт интерпретирован с точки зрения уменьшения концентрации лития в неравновесных наведенных внешним возмущающим воздействием твердых растворах Li_xFePO_4 и $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ в объеме диффузионного слоя в связи с улучшающимися условиями выравнивания концентрации по мере увеличения его объема (уменьшением градиента концентрации). В результате, снижается интенсивность взаимодействий притяжения между внедряющимися ионами лития и, как следствие, снижаются диффузионные затруднения.

Также была выполнена комплексная проверка применимости теоретических подходов для анализа транзиентов тока и потенциала LiFePO_4 -электрода, основным условием которого являлось соблюдения линейности системы. Для этого был разработан специальный алгоритм и получено выражение для универсального оценочного критерия. Анализ экспериментальных транзиентов тока, зарегистрированных в чрезвычайно широкой области токов и поляризацій, показал, что система остается линейной как в области лимитирования диффузии, так и переноса лития через границу электрод|электролит.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-53-45004) и DST правительства Индии (проект № INT/RUS/RFBFR/320).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim, J.-K., Choi, J.-W., Chauhan, G.S., Ahn, J.-H., Hwang, G.-C., Choi, J.-B., and Ahn, H.-J., Enhancement of electrochemical performance of lithium iron phosphate by controlled sol-gel synthesis, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, p. 8258.
2. Wang, K., Cai, R., Yuan, T., Yu, X., Ran, R., and Shao, Z., Process investigation, electrochemical characterization and optimization of LiFePO_4/C composite from mechanical activation using sucrose as carbon source, *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, p. 2861.
3. Gao, X., Hu, G., Peng, Z., and Du, K., LiFePO_4 cathode powder with high energy density synthesized by wa-

- ter quenching treatment, *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, p. 4777.
- Yu, F., Zhang, J., Yang, Y., and Song, G., Reaction mechanism and electrochemical performance of LiFePO₄/C cathode materials synthesized by carbothermal method, *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, p. 7389.
 - Yang, L., Liang, G., Wang, L., Zhi, X., and Ou, X., Effect of consumption amount of lithium salt on the properties of LiFePO₄/C cathode materials, *J. Alloy. Compd.*, 2010, vol. 496, p. 376.
 - Bai, Y.-M., Qiu, P., Wen, Z.-L., and Han, S.-C., Improvement of electrochemical performances of LiFePO₄ cathode materials by coating of polythiophene, *J. Alloy. Compd.* 2010, vol. 508, p. 1.
 - Zhao, B., Jiang, Y., Zhang, H., Tao, H., Zhong, M., and Jiao, Z., Morphology and electrical properties of carbon coated LiFePO₄ cathode materials, *J. Power Sources*, 2009, vol. 189, p. 462.
 - Liu, H.-P., Wang, Z.-X., Li, X.-H., Guo, H.-J., Peng, W.-J., Zhang, Y.-H., and Hu, Q.-Y., Synthesis and electrochemical properties of olivine LiFePO₄ prepared by a carbothermal reduction method, *J. Power Sources*, 2008, vol. 184, p. 469.
 - Zhang, D., Cai, R., Zhou, Y., Shao, Z., Liao, X.-Z., and Ma, Z.-F., Effect of milling method and time on the properties and electrochemical performance of LiFePO₄/C composites prepared by ball milling and thermal treatment, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 2653.
 - Cheng, F., Wan, W., Tan, Z., Huang, Y., Zhou, H., Chen, J., and Zhang, X., High power performance of nano-LiFePO₄/C cathode material synthesized via lauric acid-assisted solid-state reaction, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 2999.
 - Myung, S.-T., Komaba, S., Hirosaki, N., Yashiro, H., and Kumagai, N., Emulsion drying synthesis of olivine LiFePO₄/C composite and its electrochemical properties as lithium intercalation material, *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, p. 4213.
 - Kadoma, Y., Kim, J.-M., Abiko, K., Ohtsuki, K., Ui, K., and Kumagai, N., Optimization of electrochemical properties of LiFePO₄/C prepared by an aqueous solution method using sucrose, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 1034.
 - Pei, B., Wang, Q., Zhang, W., Yang, Z., and Chen, M., Enhanced performance of LiFePO₄ through hydrothermal synthesis coupled with carbon coating and cupric ion doping, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 5667.
 - Wang, M., Xue, Y., Zhang, K., and Zhang, Y., Synthesis of FePO₄·2H₂O nanoplates and their usage for fabricating superior high-rate performance LiFePO₄, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 4294.
 - Liu, Y., Cao, C., and Li, J., Enhanced electrochemical performance of carbon nanospheres–LiFePO₄ composite by PEG based sol–gel synthesis, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 3921.
 - Liu, Y. and Cao, C., Enhanced electrochemical performance of nano-sized LiFePO₄/C synthesized by an ultrasonic-assisted co-precipitation method, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 4694.
 - Yang, G., Zhang, X., Liu, J., He, X., Wang, J., Xie, H., and Wang, R., Synthesis of LiFePO₄/polyacenes using iron oxyhydroxide as an iron source, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 1211.
 - Huang, B., Zheng, X., Fan, X., Song, G., and Lu, M., Enhanced rate performance of nano–micro structured LiFePO₄/C by improved process for high-power Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 4865.
 - Zhang, Y., Feng, H., Wu, X., Wang, L., Zhang, A., Xia, T., Dong, H., and Liu, M., One-step microwave synthesis and characterization of carbon-modified nanocrystalline LiFePO₄, *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, p. 3206.
 - Waser, O., Buchel, R., Hintennach, A., Novak, P., and Pratsinis, S.E., Continuous flame aerosol synthesis of carbon-coated nano-LiFePO₄ for Li-ion batteries, *J. Aerosol Sci.*, 2011, vol. 42, p. 657.
 - Wang, Y., Sun, B., Park, J.-S., Kim, W.-S., Kim, H.-S., and Wang, G., Morphology control and electrochemical properties of nanosize LiFePO₄ cathode material synthesized by co-precipitation combined with in situ polymerization, *J. Alloy. Compd.*, 2011, vol. 509, p. 1040.
 - Nien, Y.-H., Carey, J.R., and Chen, J.-S., Physical and electrochemical properties of LiFePO₄/C composite cathode prepared from various polymer-containing precursors, *J. Power Sources*, 2009, vol. 193, p. 822.
 - Padhi, A.K., Nanjundaswamy, K.S., and Goodeenough, J.B., Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, p. 1188.
 - Zhao, X., Tang, X., Zhang, L., Zhao, M., and Zhai, J., Effects of neodymium aliovalent substitution on the structure and electrochemical performance of LiFePO₄, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 5899.
 - Andersson, A.S. and Thomas, J.O., The source of first-cycle capacity loss in LiFePO₄, *J. Power Sources*, 2001, vol. 97–98, p. 498.
 - Laffont, L., Delacourt, C., Gibot, P., Wu, M.Y., Kooyman, P., Masquelier, C., and Tarascon J.M., Study of the LiFePO₄/FePO₄ Two-Phase System by High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy, *Chem. Mater.*, 2006, vol. 18, p. 5520.
 - Prosini, P.P., Lisi, M., Zane, D., and Pasquali, M., Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO₄, *Solid State Ionics*, 2002, vol. 148, p. 45.
 - Allen, J.L., Jow, T.R., and Wolfenstine, J., Kinetic Study of the Electrochemical FePO₄ to LiFePO₄ Phase Transition, *Chem. Mater.*, 2007, vol. 19, p. 2108.
 - Islam, M.S., Driscoll, D.J., Fisher, C.A.J., and Slater, P.R., Atomic-Scale Investigation of Defects, Dopants, and Lithium Transport in the LiFePO₄ Olivine-Type Battery Material, *Chem. Mater.*, 2005, vol. 17, p. 5085.
 - Chen, G., Song, X., and Richardson, T.J., Electron Microscopy Study of the LiFePO₄ to FePO₄ Phase Transition, *Electrochem. Solid St.*, 2006, vol. 9, p. A295.

31. Prosini, P.P., Lisi, M., Scaccia, S., Carewska, M., Cardellini, F., and Pasquali, M., Synthesis and Characterization of Amorphous Hydrated FePO_4 and Its Electrode Performance in Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, p. A297.
32. Levi, M.D., Markevich, E., and Aurbach, D., Comparison between Cottrell diffusion and moving boundary models for determination of the chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrodes, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 51, p. 98.
33. Padhi, A.K., Nanjundaswamy, K.S., Masquelier, C., Okada, S., and Goodenough, J.B., Effect of Structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ Redox Couple in Iron Phosphates, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, p. 1609.
34. Srinivasan, V. and Newman, J., Discharge Model for the Lithium Iron-Phosphate Electrode, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, p. A1517.
35. Wen, C.J., Boukamp, B.A., Huggins, R.A., and Wepner, W., Thermodynamic and Mass Transport Properties of "LiAl", *J. Electrochem. Soc.*, 1979, vol. 126, p. 2258.
36. Uchida, T., Tanjo, Y., Wakihara, M., and Taniguchi, M., Nickel-Molybdenum Sulfide $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_{7.9}$ as the Cathode of Lithium Secondary Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137, p. 7.
37. Ma, J., Wang, C., and Wroblewski, S., Kinetic characteristics of mixed conductive electrodes for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 2007, vol. 164, p. 849.
38. Shin, H.-C. and Pyun, S.-I., The kinetics of lithium transport through $\text{Li}_{1-\delta}\text{CoO}_2$ by theoretical analysis of current transient, *Electrochim. Acta*, 1999, vol. 45, p. 489.
39. Ohzuku, T., Kitagawa, M., and Hirai, T., Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell. II X-Ray Diffractonal and Electrochemical Characterization on Deep Discharge Products of Electrolytic Manganese Dioxide, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137, p. 40.
40. Ohzuku, T., Kato, J., Sawai, K., and Hirai, T., Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cells. IV. Jahn-Teller Deformation of Formula in Formula, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, vol. 138, p. 2556.
41. Farcy, J., Messina, R., and Perichon, J., Kinetic Study of the Lithium Electroinsertion in V_2O_5 by Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, vol. 137, p. 1337.
42. Tang, X.-C., Song, X.-W., Shen, P.-Z., and Jia, D.-Z., Capacity intermittent titration technique (CITT): A novel technique for determination of Li^+ solid diffusion coefficient of LiMn_2O_4 , *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, p. 5581.
43. Pyun, S.-I. and Kim, S.-W., Lithium transport through $\text{Li}_{1-\delta}\text{Mn}_2\text{O}_4$ electrode involving the ordering of lithium ion by numerical analysis of current transient, *J. Power Sources*, 2001, vol. 97–98, p. 371.
44. Delacourt, C., Poizot, P., Tarascon, J.-M., and Masquelier, C., The existence of a temperature-driven solid solution in Li_xFePO_4 for $0 \leq x \leq 1$, *Nat. Mater.*, 2005, vol. 4, p. 254.
45. Yamada, A., Koizumi, H., Sonoyama, N., and Kanno, R., Phase Change in Li_xFePO_4 , *Electrochem. Solid St.*, 2005, vol. 8, p. A409.
46. Yamada, A., Koizumi, H., Nishimura, S.-I., Sonoyama, N., Kanno, R., Yonemura, M., Nakamura, T., and Kobayashi, Y., Room-temperature miscibility gap in Li_xFePO_4 , *Nat. Mater.*, 2006, vol. 5, p. 357.
47. Prosini, P.P., Modeling the Voltage Profile for LiFePO_4 , *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, p. A1925.
48. Chung, S.-Y., Bloking, J.T., and Chiang, Y.-M., Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes, *Nat. Mater.*, 2002, vol. 1, p. 123.
49. Delacourt, C., Rodríguez-Carvaja, J., Schmitt, B., Tarascon, J.-M., and Masquelier, C., Crystal chemistry of the olivine-type Li_xFePO_4 system ($0 \leq x \leq 1$) between 25 and 370°C, *Solid State Sci.*, 2005, vol. 7, p. 1506.
50. Tang, K., Yu, X., Sun, J., Li, H., and Huang, X., Kinetic analysis on LiFePO_4 thin films by CV, GITT, and EIS, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 4869.
51. Zhang, S.M., Zhang, J.X., Xu, S.J., Yuan, X.J., and He, B.C., Li ion diffusivity and electrochemical properties of FePO_4 nanoparticles acted directly as cathode materials in lithium ion rechargeable batteries, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 88, p. 287.
52. Liu, H., Li, C., Zhang, H.P., Fu, L.J., Wu, Y.P., and Wu, H.Q., Kinetic study on LiFePO_4/C nanocomposites synthesized by solid state technique, *J. Power Sources*, 2006, vol. 159, p. 717.
53. Gao, F. and Tang, Z., Kinetic behavior of LiFePO_4/C cathode material for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, p. 5071.
54. Liu, J., Jiang, R., Wang, X., Huang, T., and Yu, A., The defect chemistry of LiFePO_4 prepared by hydrothermal method at different pH values, *J. Power Sources*, 2009, vol. 194, p. 536.
55. Li, L., Tang, X., Liu, H., Qu, Y., and Lu, Z., Morphological solution for enhancement of electrochemical kinetic performance of LiFePO_4 , *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 56, p. 995.
56. Jiang, Z. and Jiang, Z.-J., Effects of carbon content on the electrochemical performance of LiFePO_4/C core/shell nanocomposites fabricated using $\text{FePO}_4/\text{polyaniline}$ as an iron source, *J. Alloy. Compd.*, 2012, vol. 537, p. 308.
57. Zhao, D., Feng, Y.-L., Wang, Y.-G., and Xia, Y.-Y., Electrochemical performance comparison of LiFePO_4 supported by various carbon materials, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 88, p. 632.
58. Sun, C.S., Zhou, Z., Xu, Z.G., Wang, D.G., Wei, J.P., Bian, X.K., and Yan, J., Improved high-rate charge/discharge performances of LiFePO_4/C via V-doping, *J. Power Sources*, 2009, vol. 193, p. 841.
59. Churikov, A.V., Ivanishchev, A.V., Ivanishcheva, I.A., Sycheva, V.O., Khasanova, N.R., and Antipov, E.V., Determination of lithium diffusion coefficient in LiFePO_4 electrode by galvanostatic and potentiostatic intermittent titration techniques, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 2939.

60. Иванищев, А.В., Чуриков, А.В., Иванищева, И.А., Ушаков, А.В., Снеха, М.Дж., Баббар, П., Диксит, А. Модели литиевого транспорта и их приложение к определению диффузионных характеристик интеркаляционных электродов. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 795. [Ivanishchev, A.V., Churikov, A.V., Ivanishcheva, I.A., Ushakov, A.V., Sneha, M.J., Babbar, P., and Dixit, A., Models of Lithium Transport as Applied to Determination of Diffusion Characteristics of Intercalation Electrodes, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 706.]
61. Shin, H.-C. and Pyun, S.-I., An investigation of the electrochemical intercalation of lithium into a Li_{1- δ} CoO₂ electrode based upon numerical analysis of potentiostatic current transients, *Electrochim. Acta*, 1999, vol. 44, p. 2235.
62. Aurbach, D., Markovsky, B., Salitra, G., Markevich, E., Talyossef, Y., Koltypin, M., Nazar, L., Ellis, B., and Kovacheva, D., Review on electrode–electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 2007, vol. 165, p. 491.
63. Levi, M.D. and Aurbach, D., Frumkin intercalation isotherm *D* a tool for the description of lithium insertion into host materials: a review, *Electrochim. Acta*, 1999, vol. 45, p. 167.
64. Kang, B. and Ceder, G., Battery materials for ultrafast charging and discharging, *Nature*, 2009, vol. 458, p. 190.
65. Delmas, C., Maccario, M., Croguennec, L., Le Cras, F., and Weil, F., Lithium deintercalation in LiFePO₄ nanoparticles via a domino-cascade model, *Nat. Mater.*, 2008, vol. 7, p. 665.
66. Meethong, N., Kao, Y.-H., Carter, W.C., and Chiang, Y.-M., Comparative Study of Lithium Transport Kinetics in Olivine Cathodes for Li-ion Batteries, *Chem. Mater.*, 2010, vol. 22, p. 1088.