

УДК 544.63+544.653

ВЫСОКОВОЛЬТОВЫЙ КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ LiCoVO_4 : РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ

К. С. Рыбаков, А. В. Ушаков[✉]

ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского»
410012, Россия, Саратов, Астраханская, 83

[✉] E-mail: arsenivushakov@ya.ru

Поступила в редакцию: 02.04.2019 / Принята: 05.05.2019 / Опубликовано онлайн: 24.06.2019

В данной работе рассматриваются перспективы разработки катодного материала на основе ванадата(V) кобальта(II)-лития (LiCoVO_4) для литий-ионного аккумулятора, подход к его получению и особенности электрохимического поведения.

LiCoVO_4 был синтезирован с использованием технологии твердофазного синтеза с предварительной механической активацией смеси исходных веществ. Наибольшую удельную катодную ёмкость на первом цикле продемонстрировал образец, полученный термообработкой при 700°C в течение 12 часов – $44 \text{ mA} \times \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Причины недостижимости теоретического уровня удельной разрядной ёмкости ($148 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) и ее деградации связываются нами с особенностями кристаллической структуры и с повышением омического сопротивления на границе электродный материал/электролит соответственно. Диффузионные стадии электродных процессов извлечения лития из данного материала и обратного внедрения характеризуются значениями коэффициента диффузии, умеренными для твердых ионных проводников.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, катодный материал, ванадат(V) кобальта(II)-лития, LiCoVO_4

High-voltage Cathode Material Based on LiCoVO_4 for Lithium-Ion Battery: Development and Research

Kirill S. Rybakov, <https://orcid.org/0000-0003-4821-2910>, rybakov-ks@ya.ru

Arseni V. Ushakov[✉], <https://orcid.org/0000-0003-0495-7750>, arsenivushakov@ya.ru

Saratov State University
83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Received: 02.04.2019 / Accepted: 05.05.2019 / Published online: 24.06.2019

This paper discusses the prospects for developing a cathode material based on the cobalt(II)-lithium vanadate(V) (LiCoVO_4) for a lithium-ion battery, an approach to its preparation and features of the electrochemical behavior.

We obtained LiCoVO_4 using solid-phase synthesis technology with preliminary mechanical activation of the mixture of starting materials. The highest specific cathode capacity in the first cycle was demonstrated by the sample obtained by heat treatment at 700°C for 12 hours – $44 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$. The reasons for the unattainability of the theoretical level of the specific discharge capacity ($148 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$) and for its degradation are associated with the features of the crystal structure and the increase in the ohmic resistance at the interface of the electrode material/electrolyte, respectively. The diffusion stages of electrode processes for the extraction of lithium from this material and its reverse insertion are characterized by the values of the diffusion coefficient, moderate for the solid ionic conductors.

Keywords: lithium-ion battery, cathode material, cobalt(II)-lithium vanadate(V), LiCoVO_4 .

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-2-90-104>

ВВЕДЕНИЕ

Аккумулирующие энергию устройства на основе литий-ионных систем широко

охватили область портативной электроники и продолжают охватывать все большее количество других областей и направлений, в том числе замещая другие традиционные энерго-

аккумулирующие устройства. Это обусловлено тем, что данные системы являются самыми энергоёмкими и энергоэффективными в сравнении с другими типами коммерчески реализованных энергоаккумулирующих систем. Параллельно с укреплением применения в разных областях расширяются требования, предъявляемые к характеристикам этих устройств. Величины рабочего напряжения и удельной зарядной/разрядной ёмкости, в совокупности определяющие уровень удельной энергии, являются наиболее важными электрическими характеристиками, обосновывающими сферу конечного применения источника тока. Данные параметры, в первую очередь, определяются рабочим потенциалом и удельной ёмкостью именно катодных материалов, поэтому совершенствование существующих и разработка новых электроположительных материалов является весьма актуальной задачей.

Ванадат(V) кобальта(II)-лития (LiCoVO_4) является привлекательным катодным материалом для литий-аккумулирующих источников тока, поскольку данный сложный оксид способен к обратимой деинтеркаляции ионов лития без значительного изменения кристаллической структуры при необычно высоком потенциале 4.2 В относительно металлического лития (это значение больше, чем у большинства коммерчески реализованных на сегодняшний день катодных материалов), а теоретическое значение удельной ёмкости для него составляет вполне приемлемые $148 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Использование данного материала при полностью реализованных теоретических возможностях в качестве катода литий-ионного аккумулятора позволило бы значительно увеличить его удельные энергетические характеристики.

LiCoVO_4 имеет структуру инвертированной шпинели (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) с параметром элементарной ячейки $(8.2785 \pm 0.0003) \text{ \AA}$ [1, 2]. Исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показало, что степени окисления кобальта и ванадия составляют +2 и +5 соответственно [3]. На основа-

нии магнитных измерений было установлено, что ионы лития статистически занимают половину октаэдрических позиций ($16d$), а ионы кобальта и ванадия статистически делят и занимают как октаэдрические ($16d$), так и тетраэдрические ($8a$) позиции, что соответствует структуре обращенной шпинели. Кристаллохимическая формула шпинели ванадата(V) кобальта(II)-лития, согласно [4], может быть записана как $(\text{V}_{0.7}^{5+}\text{Co}_{0.3}^{2+})_{8a}(\text{Li}_{1.0}\text{V}_{0.3}^{5+}\text{Co}_{0.7}^{2+})_{16d}\text{O}_4^{2-}$ (рис. 1).

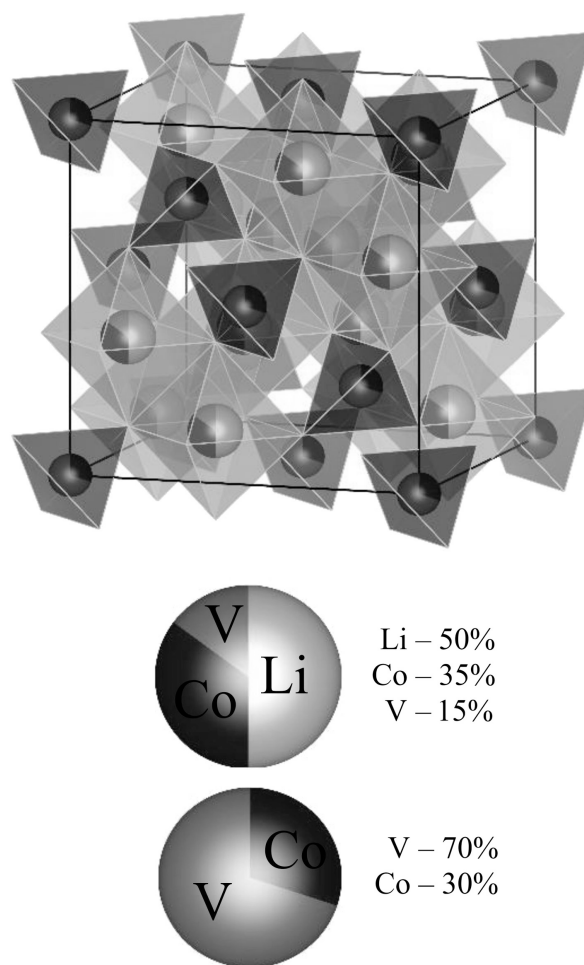


Рис. 1. Представление кристаллической структуры LiCoVO_4 в форме полиэдров по параметрам структуры [4]

Fig. 1. Graphic representation of the crystal structure of LiCoVO_4 in polyhedra form using lattice constants [4]

В качестве наиболее распространенного способа получения LiCoVO_4 (табл. 1) можно выделить твердофазный. Проведение синте-

за при высоких температурах позволяет преодолеть низкую реакционную способность исходных веществ. Тем не менее, создание подобных условий не гарантирует то, что исходные твердые фазы полностью прореагируют друг с другом или не произойдет образование вторичных фаз. При высоких температурах очень трудно управлять отдельными стадиями твердофазного процесса, поэтому зачастую возникает ситуация, при которой стадия роста кристаллитов начинает преобладать над стадией их образования. Как следствие, это приводит к их укрупнению,

что в дальнейшем плохо сказывается на электрохимических свойствах материала. Данной проблемы можно избежать, предварительно используя низкотемпературные золь-гель подход [5] или механическую активацию [6] применительно к смеси исходных веществ. При этом улучшаются условия протекания гетерогенной реакции за счет увеличения эффективной площади контакта реагирующих фаз.

В табл. 2 представлены условия и результаты электрохимических испытаний LiCoVO_4 , а именно: нижние и верхние гра-

Таблица 1 / Table 1

Некоторые подходы для получения LiCoVO_4
Some approaches for synthesis of LiCoVO_4

| № п/п | Реакция, исходные вещества | Условия реакции | Ссылка |
|-----------------|--|--|--------|
| 1 ^a | $\text{LiVO}_3 + \text{CoC}_2\text{O}_4$ | 500°C, 7 сут | [7] |
| 2 ^a | $3\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{Co}_3\text{O}_4 + 3\text{V}_2\text{O}_5$ | 650°C, 18 ч | [5] |
| 3 ^a | $2\text{LiCoO}_2 + \text{V}_2\text{O}_3$ | 700°C, 2 ч | [8] |
| 4 ^b | $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{VO}_3$ | 400°C, 192 ч или 500°C, 48 ч | [5] |
| 5 ^a | $2\text{LiCoO}_2 + \text{V}_2\text{O}_3$ или V_2O_5 | 700°C, 1 ч | [9] |
| 6 ^a | $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Co}(\text{Ac})_2 + \text{NH}_4\text{VO}_3$ | 450°C, 4 ч | [10] |
| 7 ^b | $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{CoCO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3$ Лимонная кислота в качестве комплексообразователя | 500°C, 2 ч | [11] |
| 8 ^b | $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{VO}_3$ Растворили в 99.7% изопропанол | 150°C 10–360 ч 300–500°C 6 ч | [12] |
| 9 ^b | $\text{LiNO}_3 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{VO}_3$ Лимонная кислота в качестве комплексообразователя с последующим добавлением мочевины | 500°C, 5 ч | [13] |
| 10 ^b | $\text{LiNO}_3 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{VO}_3$ Лимонная кислота в качестве комплексообразователя | 520°C, 6 ч | [3] |

Примечание. ^a – высокотемпературный твердофазный синтез, ^b – низкотемпературный золь-гель подход в сочетании с последующей термообработкой.

ницы потенциалов при циклировании, ток заряда/разряда и величины удельной зарядной и разрядной ёмкости на первом цикле. Исходя из этих данных можно сделать вывод, что ни один из представленных в табл. 2 подходов к синтезу LiCoVO_4 не позволяет получить электродный материал с приемлемыми электрохимическими характеристиками. Можно также сделать вывод, что не существует явной корреляции между используемыми реагентами, режимами их подготовки к высокотемпературной стадии получения, условиями их взаимодействия и электрохимическими параметрами, а причина недостижимости теоретического уровня удельной ёмкости связана с ограничениями, которые накладывает сама структура LiCoVO_4 . Возможно, эти ограничения связаны со структурной недоступностью определенной части ионов лития вследствие отсутствия в кристаллической структуре необходимой системы пустот и каналов, которая смогла бы обеспечить полное извлечение ионов лития и, как итог, полную реализацию теоретической удельной ёмкости.

В работах [8, 17, 18] как раз показано, что основным недостатком этого материала являются низкая ионная и электронная проводимости. Поэтому авторы [14–16] осуществили модификацию данного материала пу-

тем легирования фазы чистого ванадата(V) кобальта(II)-лития металлами с близкими значениями ионного радиуса к ионному радиусу кобальта для возможного улучшения электрохимических свойств. В качестве легирующих добавок использовали такие металлы, как Mn, Cr, Fe, Cu, Ni. Оказалось, что модифицированный LiCoVO_4 обладает более высокими значениями удельной ёмкости и лучшей циклируемостью (табл.2). Улучшение электрохимического поведения связывают с увеличением электронной проводимости в результате частичного замещения кобальта допантом.

Существующие на сегодняшний день подходы получения ванадата(V) кобальта(II)-лития не обеспечивают синтез данного материала с необходимым уровнем электрохимических свойств. В настоящий момент это ограничивает внедрение данного материала в состав литий-аккумулирующих систем.

В данной работе представлены результаты апробации ранее не использованного подхода для получения LiCoVO_4 , а также результаты электрохимических исследований полученного материала. В качестве способа получения данного материала использовался твердофазный синтез с предварительной механической активацией, так как он имеет ряд преимуществ по сравнению с классиче-

Таблица 2 / Table 2

Обзор электрохимических характеристик
Overview of electrochemical characteristics

| № | Режим | Ёмкость заряда, мА·ч/г | Ёмкость разряда, мА·ч/г | Допирование, модификация | Ссылка |
|---|----------------|------------------------|-------------------------|-------------------------------------|------------------|
| 1 | 3.0–4.5В, 0.1С | 65–99 | 33–64 | – | [5] ^a |
| 2 | 3.0–4.5В, 0.1С | 50–101 | 29–71 | – | [5] ^b |
| 3 | 3.0–4.5В, 0.1С | 63 | 40 | – | [9] |
| 4 | 2.8–4.5В, 0.1С | 67 | 59 | – | [3] |
| 5 | 3.0–4.5В, 0.2С | 98 | 76 | Fe, Cr, Cu | [14] |
| 6 | 2.0–4.6В, 0.1С | 134 | 78 | Mn | [15] |
| 7 | 3.0–4.5В, 0.2С | 110 | 76 | Fe + Al ₂ O ₃ | [16] |

Примечание. ^{a,b} – данные для образцов, полученных по жидкофазной или полностью твердофазной методикам соответственно. Диапазон значений ёмкости соответствует испытаниям, проведенным в макетах с разными электролитами.

ским твердофазным синтезом, а также обеспечивает максимальную степень взаимодействия исходных веществ при сравнительно невысоких температурном и временном факторах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез LiCoVO_4

При синтезе таких фаз, как LiCoVO_4 , исходными веществами обычно являются оксиды или термически разлагаемые до оксидов соединения, такие как карбонаты, гидроксиды, ацетаты, оксалаты, нитраты, сульфаты металлов (в том числе соответствующие кристаллогидраты), входящих в интересующий продукт [6]. Использование соединений с органической составляющей большой молярной массы должно благоприятствовать получению дисперсного продукта, так как при термоллизе этих соединений происходит сильное уменьшение молярного объема конденсированной фазы с удалением продуктов термоллиза в форме газов. Опираясь на приведенные выше доводы, мы выбрали следующие реагенты для синтеза: Li_2CO_3 , V_2O_5 , $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Гомогенизация смеси исходных веществ осуществлялась посредством механической активации в жидкой органической дисперсионной среде. Применение жидкой дисперсионной среды преследовало задачу повышения эффективности механической обработки за счет ожидаемого снижения поверхностной прочности твердых частиц (эффекта Ребиндера). Исходные вещества Li_2CO_3 («хч», «Завод редких металлов», Россия), V_2O_5 («чда», «Химреактивснаб», Россия), $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ («ч», «Химреактивснаб», Россия) в стехиометрическом соотношении помещались в размольный стакан планетарной мельницы с мелющими телами (стальные шарики диаметром 6 мм) и заливались органическим растворителем (ацетоном). В отдельных случаях легирование целевого продукта подразумевало частичную замену ацетата кобальта на соответствующее количество

$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ («чда», «Химреактивснаб», Россия), $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ («ч», Первоуральск, Россия) или $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ («чда», НПФ «Кристалл», Россия). Механическая обработка проводилась при комнатной температуре в планетарной мельнице-активаторе АГО-2 при частоте вращения водила $560 \text{ об.} \cdot \text{мин}^{-1}$ в течение 20 минут. По меркам элементного анализа, выполненного с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-720HS (Shimadzu, Япония), примененная обработка не приводит к загрязнению реакционной смеси материалом мелющих тел.

После механической обработки ацетон отгонялся на воздухе при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение часа. Подготовленная смесь помещалась в фарфоровую лодочку для сжигания и затем в трубчатую печь. Нагрев реакционной смеси осуществлялся со скоростью $10^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ до основной температуры, которая для разных опытов варьировалась от 600 до 800°C , с 6–12 часовой выдержкой при этой температуре. В условиях нашего опыта варьируемыми параметрами были температура и длительность отжига, поскольку именно они являются ключевыми факторами, определяющими конечную химическую и гранулометрическую однородность интересующей нас фазы LiCoVO_4 . В качестве реакционной атмосферы использовался как аргон, так и воздух. Контроль выхода целевого продукта осуществлялся посредством определения массы реакционной системы до и после термообработки взвешиванием на аналитических весах HTR-80CE (ViBRA, Япония) с неопределенностью $\pm 0.1 \text{ мг}$.

Фазовый состав и морфология конечного продукта определялись рентгенофазовым анализом (РФА) и сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) соответственно. Регистрация дифрактограмм осуществлялась со скоростью $2^\circ \cdot \text{мин}^{-1}$, шагом 0.01° с применением $\text{CuK}\alpha$ излучения на дифрактометре Empyrean (Panalytical, Нидерланды). Обработка дифрактограмм осуществлялась при помощи инструментов программы

WinPLOTR пакета FullProf. Учет возможной систематической ошибки в определении межплоскостного расстояния осуществлялся экстраполяцией параметра решетки к нулевому значению функции Нельсона – Райли [19]:

$$F(\theta) = \frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta},$$

где θ – угол, соответствующий пику анализируемой фазы на дифрактограмме, рад.

При качественном определении фазового состава применялись базы данных PDF-2 и PDF-4. Полуколичественный анализ был выполнен путем определения соотношения интегральных интенсивностей всех рефлексов присутствующих фаз в образце. СЭМ выполнена на автоэмиссионном электронном микроскопе TESCAN MIRA 2 LMU (TESCAN, Чехия).

Изготовление рабочего электрода

Образец (LiCoVO_4), электропроводную добавку (ацетиленовую сажу), связующее (поливинилиденфторид, PVDF, в форме 3.00 мас.% раствора в N-метилпирролидоне) взвешивали с массовым соотношением составляющих композита LiCoVO_4 : сажа : PVDF – 80.0 : 10.0 : 10.0. Гомогенизацию суспензии проводили в ультразвуковой ванне CD-4810 (CODYSON, Китай) при частоте 28 кГц в течение 15 минут. Полученную массу наносили на алюминиевые пластины, предварительно протравленные водным раствором щелочи и многократно промытые дистиллированной водой. После намазки данные заготовки сушили на воздухе в течение 12 часов при температуре 120°C. Затем осуществляли прокатку электродов на вальцах ВП-6. Уровень нанесения активного материала (образца) на токоотвод составлял 3.0–4.0 мг·см⁻²

Электрохимические измерения

Электрохимические исследования полученных образцов осуществляли методом гальваностатического циклирования

и методом циклической вольтамперометрии в герметичных стеклянных трехэлектродных ячейках. В качестве рабочего электрода использовался композит на основе LiCoVO_4 , а в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения – металлический литий. Все электрохимические измерения проводились в электролите, представляющем собой 0.67М раствор хлората(VII) лития LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана (с объемным соотношением 7 : 3).

Проведение электрохимических измерений осуществлялось в суховоздушном термостате ТС-1/80 СПУ («Смоленское СКТБ СПУ», Россия) при температуре $(30 \pm 0.5)^\circ\text{C}$.

Гальваностатическое циклирование проводилось с использованием восьмиканального разрядно-зарядного модуля СТ-4008–10V10mA-164 с блоком управления СТ–ZWJ–4S–T (Neware, Китай). Ток определялся в соответствии с нормированной величиной 0.1С и задавался с дискретностью 1 мкА. Измерения методом циклической вольтамперометрии выполняли на многоканальном потенциостате Р-20Х8 («Элинс», Россия), скорость развертки потенциала от цикла к циклу уменьшалась от 1 до 0.05 мВ/с. Измерения осуществлялись в диапазоне потенциалов от 3 до 4.5 В отн. $\text{Li}^+|\text{Li}$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ и анализ морфологии продуктов термообработки

Фазовый состав и морфология частиц электродного материала являются характеристиками, от которых зависит функциональное поведение этого материала. Первичными характеристиками активной фазы в составе функционального материала являются параметры решетки. В табл. 3 приведены результаты определения параметра решетки по данным РФА для кубической шпинели, рассматриваемой в качестве активной фазы в составе материалов, полученных в разных режимах термообработки.

Таблица 3 / Table 3

Параметры кристаллической решетки, определенные методом РФА для различных образцов и их электрохимические свойства

Parameters of the crystal lattice determined by the XRF method for various samples and their electrochemical properties

| Формула по закладке и идентификатор образца | Условия термообработки, t , °С; τ , часы | Атмосфера | Параметр решетки*, Å | Удельная катодная ёмкость, $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ | |
|--|---|-----------|----------------------|---|-----------|
| | | | | 1-й цикл | 10-й цикл |
| LiCoVO_4 – 1 | 700; 6 | Аргон | 8.381 ± 0.010 | – | – |
| LiCoVO_4 – 2 | 700; 10 | Воздух | 8.2792 ± 0.0013 | 41 | 23 |
| LiCoVO_4 – 3 | 750; 10 | | 8.287 ± 0.006 | 28 | 17 |
| LiCoVO_4 – 4 | 800; 10 | | 8.273 ± 0.008 | 33 | 22 |
| LiCoVO_4 – 5 | 700; 12 | | 8.2774 ± 0.0004 | 44 | 28 |
| LiCoVO_4 – 6 | 700; 8 | | 8.2771 ± 0.0008 | 39 | 23 |
| LiCoVO_4 – 7 | 700; 1 | | – | 35 | 7 |
| $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{VO}_4$ – 8 | 700; 12 | | 8.2808 ± 0.0010 | 35 | 7 |
| $\text{LiCo}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{VO}_4$ – 9 | 700; 12 | | 8.297 ± 0.006 | 24 | 6 |
| $\text{LiCo}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{VO}_4$ – 10 | 700; 2 | | – | 25 | 15 |
| $\text{LiCo}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{VO}_4$ – 11 | 700; 12 | | – | 30 | 16 |
| $\text{LiCo}_{0.94}\text{Cr}_{0.06}\text{VO}_4$ – 12 | 700; 12 | | 8.2600 ± 0.0005 | 31 | 21 |
| $\text{LiCo}_{0.88}\text{Cr}_{0.12}\text{VO}_4$ – 13 | 700; 12 | | 8.2626 ± 0.0009 | 15 | 8 |
| $\text{LiCo}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}\text{VO}_4$ – 14 | 700; 12 | | 8.2613 ± 0.0003 | 39 | 23 |
| $\text{LiCo}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}\text{VO}_4$ – 15 | 700; 12 | | 8.2780 ± 0.0003 | 35 | 24 |

*Для параметра решетки как случайной величины приводится оценка математического ожидания (среднее значение) с предельной неопределенностью этой оценки при уровне значимости 5%.

На рис. 2 представлены дифрактограммы образцов, полученных при разных условиях термообработки в воздушной атмосфере. Рентгенофазовым анализом установлено, что во всех образцах основной фазой является LiCoVO_4 (PDF № 38-1396), а в качестве примесных выступают Co_3O_4 (PDF № 42-1476) и LiCoO_2 (PDF № 44-0145).

Полученные в среде аргона образцы характеризуются большим содержанием и других примесных фаз, а именно оксидов ванадия(III) и (IV). Мы связываем это с тем, что при малом парциальном давлении кислорода происходит частичное восстановление ванадия(V) продуктами пиролиза ацетата кобальта или со смещением равновесия в сторону продуктов термического разложения V_2O_5 :



Фазовый состав продукта с увеличением температуры и времени термообработки в воздушной атмосфере качественно не изменяется. Однако увеличение длительности отжига соответствует увеличению интенсивности дифракционных пиков LiCoVO_4 относительно пиков других фаз, и это указывает на благоприятное изменение соотношения между количествами целевой и примесных фаз.

Узкие и высокие дифракционные пики, соответствующие LiCoVO_4 , свидетельствуют о том, что данная фаза хорошо окристаллизована и однородна по параметрам решетки.

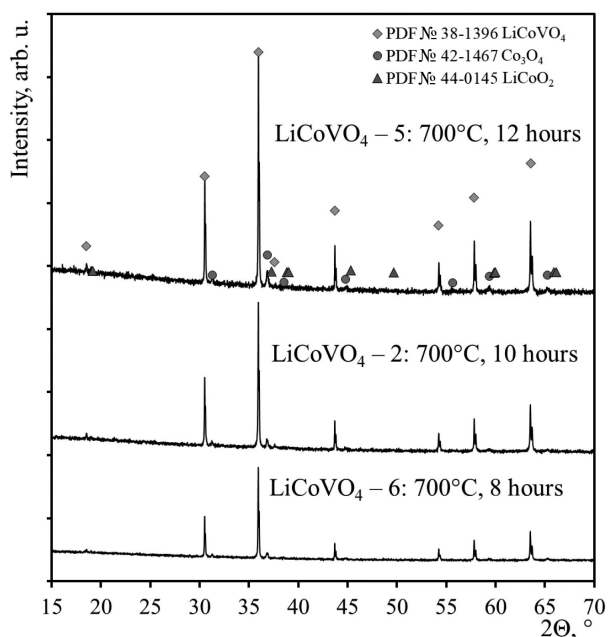


Рис. 2. Рентгенограммы образцов, отличающихся между собой условиями синтеза

Fig. 2. X-ray patterns of samples differing from each other by the synthesis conditions

Параметр решетки образца, полученного в атмосфере аргона, существенно больше, чем для образцов, полученных в воздушной атмосфере, и его распределение как случайной величины характеризуется наибольшим разбросом (наибольшей дисперсией). Для образцов, полученных в атмосфере воздуха в интервале температур (700–800)°C и длительности термообработки (8–12) ч, средние значения параметров решетки статистически неразличимы, при этом дисперсия параметра заметно возрастает при увеличении температуры синтеза рассматриваемого образца. (Установление неравенства дисперсий осуществлялось с применением статистического F -критерия. Заключение о различии дисперсий можно принять с вероятностью ошибки 0.013%, для образцов, полученных при температурах 700 и 750°C, или 15% для образцов, полученных при 750 и 800°C).

Сравнение рентгенограмм легированных образцов (рис. 3) с рентгенограммой для немодифицированного ванадата(V) кобальта(II)-лития показало, что фазы, относящиеся к соединениям марганца, отсутствуют. Можно полагать, что произо-

шло встраивание Mn в структуру шпинели. Введение марганца приводит к увеличению среднего значения параметра решетки до (8.297 ± 0.006) Å для образца с составом $\text{LiCo}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{VO}_4$ (по закладке) с одновременным увеличением дисперсии этой величины (см. табл. 3), а введение Cr, Fe привело к уменьшению параметра элементарной ячейки. Примечательно, что образец с закладываемым составом $\text{LiCo}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{VO}_4$ характеризуется наибольшей фазовой чистотой в отношении целевой фазы шпинели, а образец $\text{LiCo}_{0.88}\text{Cr}_{0.12}\text{VO}_4$ характеризуется содержанием фаз шпинели LiCoVO_4 и примесной фазы Li_3VO_4 [01-073-6058], не позволяющим выбрать среди них основную. Железосодержащие образцы и $\text{LiCo}_{0.94}\text{Cr}_{0.06}\text{VO}_4$ помимо целевой фазы LiCoVO_4 содержат в своем составе незначительное количество примесных фаз в виде Fe_2O_3 [98-018-3969] или

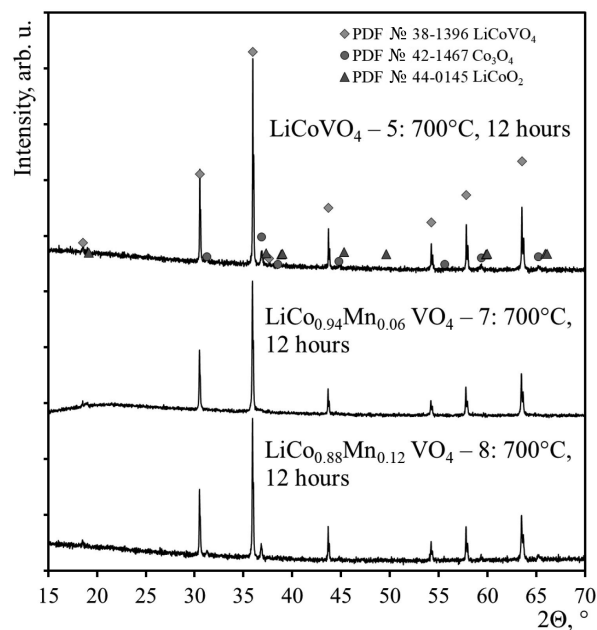


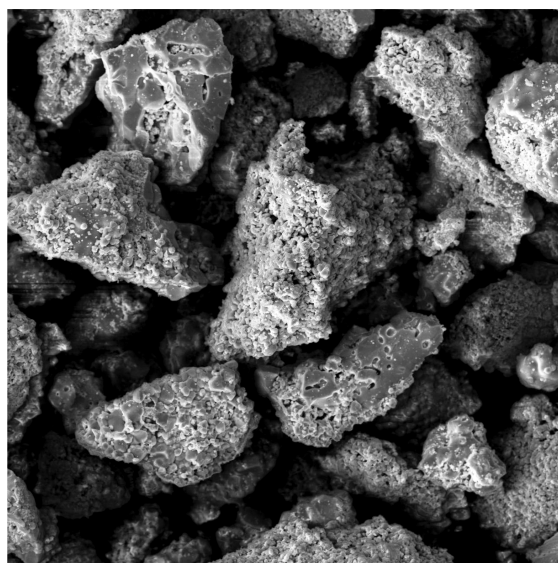
Рис. 3. Рентгенограммы образцов с наличием легирующей добавки и без нее

Fig. 3. X-ray patterns of samples with dopant and without it

Cr_2O_3 [00-059-0308] соответственно, поэтому в отношении данных образцов нельзя сделать заключение о факте легирования

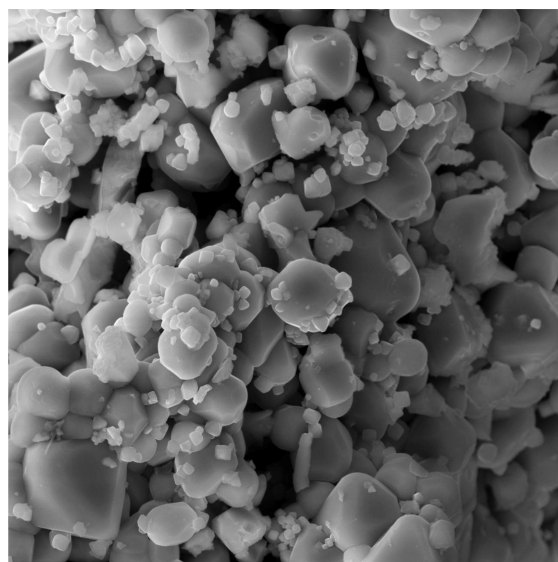
На рис. 4 представлены микрофотографии порошка LiCoVO_4 , полученные мето-

дом сканирующей электронной микроскопии. При умеренном разрешении (рис. 4, а) видно, что образец представляет из себя агрегаты, средний размер которых составляет 100 мкм. Увеличение разрешения (рис. 4, б) показывает, что агрегаты состоят из зерен, размер которых не превышает 10 мкм.



100 μm

a/a



10 μm

b/b

Рис. 4. Микрофотографии СЭМ порошка $\text{LiCoVO}_4\text{-5}$ ($t = 700^\circ\text{C}$, $\tau = 12$ ч, воздушная атмосфера) при разном разрешении

Fig. 4. SEM images of $\text{LiCoVO}_4\text{-5}$ ($t = 700^\circ\text{C}$, $\tau = 12$ h, air) powder at different spatial resolution

Влияние температуры и длительности термообработки реакционной системы на электрохимические свойства продукта

Поскольку основным направлением разработки является получение материала на основе LiCoVO_4 с необходимым уровнем электрохимических свойств, а не чистой фазы, основным критерием сравнения образцов являлось именно их электрохимическое поведение. Впоследствии для возможности воспроизведения функциональных характеристик материала при синтезе на другом оборудовании электрохимическое поведение следует сопоставлять с фазовой однородностью продукта.

Для выяснения зависимости между условиями высокотемпературного твердофазного синтеза в механически активированной системе и электрохимическими характеристиками был осуществлен ряд синтезов различной длительности при различных температурах. Электрохимические свойства материалов, полученных при разных режимах термообработки, представлены в табл. 3. Максимальное значение удельной разрядной (катодной) ёмкости было зарегистрировано для образца, полученного отжигом при 700°C в течение 12 ч и составило $44 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ (рис. 5, а).

Форма кривых заряда и разряда является типичной для всех синтезированных образцов. На анодных и катодных кривых присутствует продолжительный участок замедленного изменения потенциала в области 4.0–4.3 В отн. Li^+/Li , определяющий величину накопленного или отданного заряда. Первый анодный полуцикл сопровождается необратимыми побочными процессами, проявляющимися в малой кулоновской эффективности на первом цикле. Возможно, это связано с окислением компонентов электролита и формированием на поверхности частиц LiCoVO_4 пленки, представляющей собой нерастворимые продукты окисления, на последующих циклах препятствующей прямому контакту катода и электролита и тормозящей окисление электролита. На втором цикле происходит существен-

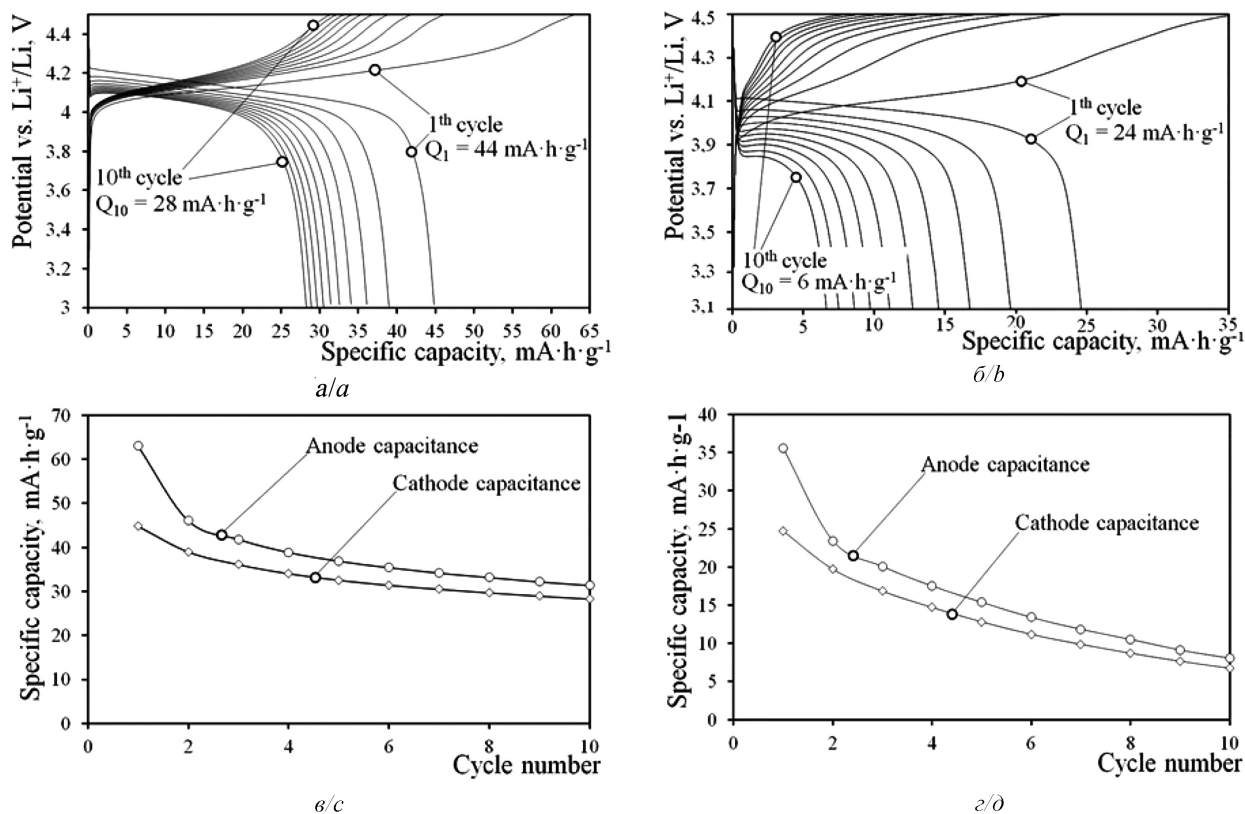


Рис. 5. Электрохимическое поведение электродных материалов LiCoVO_{4-5} (а, в) и $\text{LiCo}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{VO}_{4-9}$ (б, г), полученных термообработкой при 700°C в течение 12 ч в воздушной атмосфере. Представлены кривые гальваностатического заряда и разряда (а, б), зависимости анодной и катодной удельных ёмкостей от номера цикла (в, г)

Fig. 5. Electrochemical behavior of LiCoVO_{4-5} (a, c) and $\text{LiCo}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{VO}_{4-9}$ (b, d) electrode materials obtained by heat treatment at 700°C during 12 h in air. The curves of galvanostatic charge and discharge (a, b), dependences of the anodic and cathodic specific capacities on the cycle number (c, d) are presented

ное уменьшение удельной разрядной ёмкости; на всех последующих циклах наблюдаем продолжающееся, но уже замедленное снижение удельной разрядной ёмкости (рис. 5, в).

Выявление причины снижения ёмкости от цикла к циклу в дальнейшем будет способствовать выработке направления исследований для ее устранения. Для установления причины деградации электрода в процессе циклирования был использован один из наиболее простых и доступных методов диагностики, а именно: построение гальваностатических зарядных и разрядных кривых в нормированном виде и выявление изменения формы нормированных кривых от цикла к циклу [20]. Если дегра-

дация обусловлена потерей активного вещества, все нормированные кривые совпадают. В случае, когда деградация связана с образованием изолирующих поверхностных пленок, нормированные кривые смещаются по оси потенциалов. При структурных изменениях происходит качественное изменение формы гальваностатических кривых.

Анализ нормированных кривых (рис. 6) показал, что сохранение формы кривых свидетельствует о неизменности механизма внедрения лития в ванадат(V) кобальта(II)-лития, а уменьшение ёмкости связано с возрастанием омического сопротивления в результате образования пассивных пленок на поверхности шпинели.

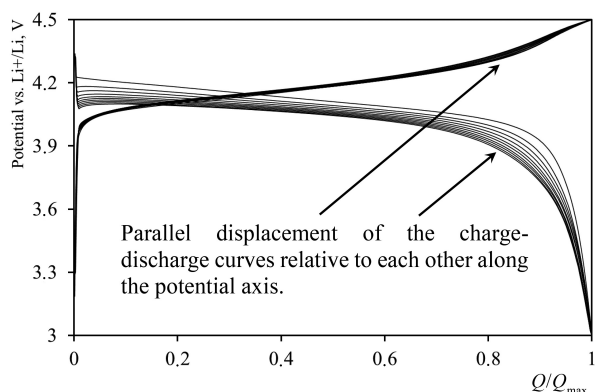


Рис. 6. Кривые гальваностатического заряда/разряда $\text{LiCoVO}_4\text{-5}$ ($t = 700^\circ\text{C}$, $\tau = 12$ ч) в нормированном виде

Fig. 6. Curves of galvanostatic charge/discharge of $\text{LiCoVO}_4\text{-5}$ ($t = 700^\circ\text{C}$, $\tau = 12$ h) in normalized form

Для образца с лучшими электрохимическими характеристиками стабилизация происходит при больших значениях удельной ёмкости, что указывает на более высокую структурную стабильность данного образца при инетркаляции/деинтеркаляции лития или же на образование пассивных плёнок меньшей толщины. Частичное замещение кобальта на марганец, хром или железо в условиях, приведенных в табл. 3, не позволило положительно повлиять на электрохимическое поведение данного материала, а в ряде случаев и вовсе ухудшило его (см. рис. 5, б, г). Образцы, содержащие марганец, имеют отличную от всех остальных форму зарядной кривой с заметным участком замедленного изменения потенциала выше 4.3 В, дополнительного к соответствующему для нелегированного LiCoVO_4 , что свидетельствует о вовлечении в электрохимический процесс помимо ионов кобальта и ионов марганца в составе шпинели. Железо- и хромсодержащие образцы качественно имеют такую же форму гальваностатической кривой, что и у немодифицированных образцов, это говорит о том, что соответствующие примеси не принимают значимого участия в электродном процессе.

Сопоставление данных электрохимических и дифракционных измерений с температурой и длительностью отжига (см. табл. 3) позволяет заключить, что суще-

ственных корреляций между условиями синтеза и электрохимическими параметрами нет: для образцов нелегированного LiCoVO_4 , отличающихся условиями термообработки в диапазонах температуры ($700\text{--}800^\circ\text{C}$) и длительности (1–12 ч), начальная удельная ёмкость составляет значение от 28 до $44 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ без явной тенденции к монотонному возрастанию или убыванию при монотонном изменении параметров термообработки.

Вместе с тем некоторые тенденции, определяющие изменение электрохимического поведения в серии рассмотренных материалов на основе LiCoVO_4 , все же присутствуют.

Увеличение доли активной фазы кубической шпинели LiCoVO_4 в составе материала, увеличение ее кристалличности в пределах группы, представленной легированными марганцем и нелегированными образцами, соответствует увеличению начальной удельной ёмкости электродного материала. Это заключение можно сделать на основе приведенных выше сведений о фазовом составе образцов и в соответствии с данными табл. 3 и рис. 2, 3.

В пределах каждой из групп, представленных нелегированными образцами или образцами, полученными закладкой одного из заместителей (Mn, Fe или Cr), увеличению начальной удельной ёмкости соответствует уменьшение параметров решетки (см. табл. 3).

Удельная катодная ёмкость, большая или равная $35 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, наблюдается преимущественно для образцов, характеризующихся неопределенностью параметра решетки, меньшей 0.001 \AA . Так, в соответствии с данными табл. 3, из семи образцов, неопределенность параметра решетки основной фазы которых удовлетворяет обозначенному критерию (образцы 5–8 и 12–15), пять характеризуются удельной ёмкостью, большей или равной $35 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$; правило нарушается для хромсодержащих образцов. Из шести случаев удельной ёмкости $\geq 35 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ (образцы 2, 5–8, 14, 15) только одному слу-

чаю соответствует неопределенность $\Delta a = 0.0013 \text{ \AA}$.

Таким образом, с улучшением электрохимического поведения связаны: увеличение фазовой чистоты продукта, уменьшение параметра решетки a основной фазы, уменьшение дисперсии распределения этого параметра по данным для разных пиков дифрактограммы.

Характеристика электродных процессов

Циклическая вольтамперометрия (ЦВ) является полезным электрохимическим инструментом для определения характеристик электродной реакции. На рис. 7 представлена характерная для LiCoVO_4 циклическая вольтамперная кривая, показывающая при первом сканировании один широкий пик окисления при 4.4 В, который соответствует окислению кобальта $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + e^-$ и, соответственно, переходу кобальта из октаэдрической позиции в тетраэдрическую, и один широкий пик восстановления при 3.7 В, соответствующий обратному переходу $\text{Co}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$. Небольшое относительное смещение потенциалов анодного и катодного пиков, а также соответствие ёмкости анодного и катодного полуциклов при уменьшении скорости развертки потенциала указывает на хорошую обратимость деинтеркалирования ионов Li^+ из LiCoVO_4 .

Высоты пика окисления и пика восстановления, а также расстояние между пиками противоположных процессов по шкале потенциалов уменьшаются с уменьшением скорости развертки потенциала. Это говорит о том, что среди возможных диффузионного и кинетического торможения исследуемого электродного процесса однозначно выделить лимитирующую стадию затруднительно: стадия диффузии ионов лития и стадия разряда-ионизации в сопоставимой друг с другом степени влияют на скорость всего процесса.

Для рассматриваемого материала наблюдается близкая к линейной зависимость

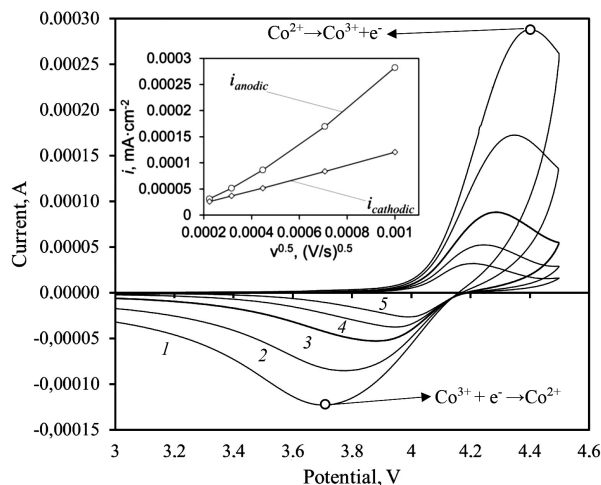


Рис. 7. Циклические вольтамперограммы $\text{LiCoVO}_4\text{-5}$ ($t = 700^\circ\text{C}$, $\tau = 12 \text{ ч}$), мВ/с: 1 – 1, 2 – 0.5, 3 – 0.2, 4 – 0.1, 5 – 0.05. Вставка – зависимость плотности тока пика от скорости развертки потенциала в линеаризованных координатах

Fig. 7. Cyclic voltammograms of $\text{LiCoVO}_4\text{-5}$ ($t = 700^\circ\text{C}$, $\tau = 12 \text{ h}$), мВ/с: 1 – 1, 2 – 0.5, 3 – 0.2, 4 – 0.1, 5 – 0.05. Insertion – dependence of specific peak current vs. potential sweep rate in linearized coordinates

величины плотности тока катодного и анодного пиков от корня квадратного из скорости развертки потенциала (вставка на рис. 7), для интерпретации этой зависимости применяем модель Рэндлса – Шевчика:

$$i_p = 0.4463 v^{1/2} \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} c_0 D^{1/2},$$

где i_p – плотность тока катодного пика, $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; v – скорость поляризации, $\text{В}\cdot\text{с}^{-1}$; n – число электронов, участвующих в процессе; $F = 96485.34$ – постоянная Фарадея, $\text{Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$; $R = 8.314$ – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$; T – абсолютная температура, К ; c_0 – начальная концентрация электроактивных частиц, $\text{моль}\cdot\text{см}^{-3}$; D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$.

Электроактивными частицами в рассматриваемой модели при интерпретации анодных пиков следует полагать ионы лития, доступные для извлечения из фазы шпинели, при интерпретации катодных пиков – вакансии для ионов лития, доступные для внедрения в них лития. Начальную концентрацию электроактивных частиц в рассматриваемой

фазе можно оценить по формуле:

$$c_0 = n(\text{Li}) \cdot \frac{\rho}{M},$$

где $n(\text{Li}) = 1$ – число атомов лития, входящих на формульную единицу LiCoVO_4 ; $\rho = 4.234$ – плотность фазы LiCoVO_4 [1], $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$; $M = 180.81$ – молярная масса LiCoVO_4 , $\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$

Оцененные значения коэффициента диффузии для катодного и анодного направлений составили умеренные для твердых ионных проводников значения $D_{\text{кат}} = 3.7 \times 10^{-13} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ и $D_{\text{ан}} = 2.8 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ соответственно. Первое значение можно полагать характеризующим восстановленную форму электродного материала, второе – окисленную.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ванадат(V) кобальта(II)-лития был успешно получен высокотемпературным твердофазным взаимодействием с предварительной механической активацией смеси исходных веществ, что было подтверждено рентгенофазовым анализом.

Электрохимическое функционирование данного материала в области потенциалов от 3 до 4.5 В обнаруживает основной участок замедленного изменения потенциала, происходящий на 4.2 В. Однако ввиду структурных особенностей данного материала, в первую

очередь из-за низких ионной и электронной проводимостей, это функционирование связано с ограничениями в демонстрируемой удельной ёмкости и стабильности циклирования. Наибольшую удельную катодную ёмкость на первом цикле продемонстрировал образец, полученный термообработкой при 700°C в течение 12 часов – 44 мА·ч/г. Модификация марганцем, хромом и железом при сохранении режима термообработки не позволила положительно повлиять на электрохимические характеристики.

Для электродной реакции извлечения лития из LiCoVO_4 и его обратного внедрения характерен смешанный контроль. Скорость реакции в сопоставимой степени определяется кинетикой стадий переноса заряда и массопереноса. Диффузионная стадия процессов интеркаляции/деинтеркаляции лития характеризуется умеренными для твердых ионных проводников значениями коэффициентов диффузии $D_{\text{кат}} = 3.7 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ и $D_{\text{ан}} = 2.8 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$.

Использование LiCoVO_4 на текущем этапе его разработок в составе катода литий-ионного аккумулятора не является целесообразным ввиду практической реализации его ёмкости не более 30% от теоретической. Поэтому для повышения уровня электрохимических свойств необходимо вести дальнейшие разработки данного материала, уделяя внимание структурным особенностям и способам воздействия на них.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы статьи выражают благодарность кандидату физико-математических наук И. А. Бобрикову за регистрацию рентгенограмм, В. В. Галушке за проведение морфологического анализа СЭМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-00591).

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors want to thank Ivan A. Bobrikov for registration of X-ray diffraction data, Victor V. Galushka for SEM.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 16-33-00591).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wong-Ng W., McMurdie H. F., Paretzkin B., Zhang Y., Davis K. L., Hubbard C. R., Dragoo A. L., Stewart J. M. Reference X-ray diffraction powder patterns of fifteen ceramic phases // Powder Diffr. 1987. Vol. 2. P. 257–265.

2. Leonidova O. N., Voronin V. I., Leonidov I. A., Samigullina R. F., Slobodin B. V. Crystal structures of double vanadates LiCoVO_4 and $\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{1.25}\text{VO}_4$ // J. Struct. Chem. 2004. Vol. 44, iss. 2. P. 277–283.

3. Prakash D., Masuda Y., Sanjeeviraja C. Structural, electrical and electrochemical studies of LiCoVO₄ cathode material for lithium rechargeable batteries // *Powder Technol.* 2013. Vol. 235. P. 454–459.
4. Bernier J. C., Poix P., Michel A. Etude cristallographique et magnetique de deux vanadates mixtes spinelles // *Bull. Soc. Chim. France.* 1963. Vol. 1963. P. 445–446.
5. Fey G. T.-K., Huang D.-L. Synthesis, characterization and cell performance of inverse spinel electrode materials for lithium secondary batteries // *Electrochim. Acta.* 1999. Vol. 45, № 1–2. P. 295–314.
6. Kosova N. V., Vosel S. V., Anufrienko V. F., Vasenin N. T., Devyatkina E. T. Reduction processes in the course of mechanochemical synthesis of Li_{1+x}V₃O₈ // *J. Solid State Chem.* 2001. Vol. 160, № 2. P. 444–449.
7. Bernier C., Poix P., Michel A. Sur deux vanadates mixtes du type spinelle // *C. R. Hebd. Séances Acad. sci.* 1961. Vol. 253. P. 1578.
8. Fey G. T.-K., Li W., Dahn J. R. LiNiVO₄: a 4.8 volt electrode material for lithium cells // *J. Electrochem. Soc.* 1994. Vol. 141, № 9. P. 2279–2282.
9. Fey G. T.-K., Perng W.-B. A new preparation method for a novel high voltage cathode material: LiNiVO₄ // *Mater. Chem. Phys.* 1997. Vol. 47, № 2–3. P. 279–282.
10. Chen W., Mai L. Q., Xu Q., Zhu Q. Y., Yang H. P. Novel soft solution synthesis and characterization of submicromic LiCoVO₄ // *Mater. Sci. Eng., B.* 2003. Vol. 100, № 3. P. 221–224.
11. Van Landschoot N., Kwakernaak C., Sloof W. G., Kelder E. M., Schoonman J. A structural investigation of the influence of dopants on the electronic properties of LiCoVO₄ // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 25, № 15. P. 3469–3477.
12. Thongtem T., Phuruangrat A., Thongtem S. Analyses of nano-crystalline LiCoVO₄ prepared by solvothermal reaction // *Mater. Lett.* 2006. Vol. 60, № 29–30. P. 3776–3781.
13. Fey G. T.-K., Muralidharan P., Cho Y.-D. Electrochemical studies on surface coated LiCoVO₄ with Al₂O₃ derived from carboxylate-alumoxane for lithium-ion cells // *J. Power Sources.* 2007. Vol. 174, № 2. P. 1152–1155.
14. Van Landschoot N., Kelder E. M., Schoonman J. Citric acid-assisted synthesis and characterization of doped LiCoVO₄ // *Solid State Ionics.* 2004. Vol. 166, № 3–4. P. 307–316.
15. Kitajou A., Yoshida J., Nakanishi S., Okada S., Yamaki J. I. Cathode properties of Mn-doped inverse spinels for Li-ion battery // *J. Power Sources.* 2013. Vol. 244. P. 658–662.
16. Van Landschoot N., Kelder E. M., Kooyman P. J., Kwakernaak C., Schoonman J. Electrochemical performance of Al₂O₃-coated Fe doped LiCoVO₄ // *J. Power Sources.* 2004. Vol. 138, № 1–2. P. 262–270.
17. Fey G. T. K., Wang K. S., Yang S. M. New inverse spinel cathode materials for rechargeable lithium batteries // *J. Power Sources.* 1997. Vol. 68, № 1. P. 159–165.
18. Fey G. T.-K., Wu C.-S. Dopant effects and conductivity studies on a new high voltage cathode material with inverse spinel structure // *Pure Appl. Chem.* 1997. Vol. 69, № 11. P. 2329–2334.
19. Nelson J. B., Riley D. P. An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals // *Proc. Phys. Soc.* 1945. Vol. 57, № 3. P. 160–177.
20. Кулова Т. Л., Скундин А. М. Простой метод диагностики причин деградации электродов при циклировании литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика.* 2011. Т. 11, № 4. С. 171–178.

REFERENCES

1. Wong-Ng W., McMurdie H. F., Paretzkin B., Zhang Y., Davis K. L., Hubbard C. R., Drago A. L., Stewart J. M. Reference X-ray diffraction powder patterns of fifteen ceramic phases. *Powder Diffr.*, 1987, vol. 2, pp. 257–265.
2. Leonidova O. N., Voronin V. I., Leonidov I. A., Samigullina R. F., Slobodin B. V. Crystal structures of double vanadates LiCoVO₄ and Li_{0.5}Co_{1.25}VO₄. *J. Struct. Chem.*, 2004, vol. 44, iss. 2, pp. 277–283.
3. Prakash D., Masuda Y., Sanjeeviraja C. Structural, electrical and electrochemical studies of LiCoVO₄ cathode material for lithium rechargeable batteries. *Powder Technol.*, 2013, vol. 235, pp. 454–459.
4. Bernier J. C., Poix P., Michel A. Etude cristallographique et magnetique de deux vanadates mixtes spinelles [Magnetic and crystallographic study of two mixed spinel vanadates]. *Bull. Soc. Chim. France*, 1963, vol. 1963, pp. 445–446 (in French).
5. Fey G. T.-K., Huang D.-L. Synthesis, characterization and cell performance of inverse spinel electrode materials for lithium secondary batteries. *Electrochim. Acta*, 1999, vol. 45, no. 1–2, pp. 295–314.
6. Kosova N. V., Vosel S. V., Anufrienko V. F., Vasenin N. T., Devyatkina E. T. Reduction processes in the course of mechanochemical synthesis of Li_{1+x}V₃O₈. *J. Solid State Chem.*, 2001, vol. 160, no. 2, pp. 444–449.
7. Bernier C., Poix P., Michel A. Sur deux vanadates mixtes du type spinelle [On two mixed vanadates of the spinel type]. *C. R. Hebd. Séances Acad. sci.*, 1961, vol. 253, pp. 1578 (in French).
8. Fey G. T.-K., Li W., Dahn J. R. LiNiVO₄: a 4.8 volt electrode material for lithium cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, vol. 141, no. 9, pp. 2279–2282.

9. Fey G. T.-K., Perng W.-B. A new preparation method for a novel high voltage cathode material: LiNiVO₄. *Mater. Chem. Phys.*, 1997, vol. 47, no. 2–3, pp. 279–282.
10. Chen W., Mai L. Q., Xu Q., Zhu Q. Y., Yang H. P. Novel soft solution synthesis and characterization of submicromic LiCoVO₄. *Mater. Sci. Eng., B*, 2003, vol. 100, no. 3, pp. 221–224.
11. Van Landschoot N., Kwakernaak C., Sloof W. G., Kelder E. M., Schoonman J. A structural investigation of the influence of dopants on the electronic properties of LiCoVO₄. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, vol. 25, no. 15, pp. 3469–3477.
12. Thongtem T., Phuruangrat A., Thongtem S. Analyses of nano-crystalline LiCoVO₄ prepared by solvothermal reaction. *Mater. Lett.*, 2006, vol. 60, no. 29–30, pp. 3776–3781.
13. Fey G. T.-K., Muralidharan P., Cho Y.-D. Electrochemical studies on surface coated LiCoVO₄ with Al₂O₃ derived from carboxylate-alumoxane for lithium-ion cells. *J. Power Sources*, 2007, vol. 174, no. 2, pp. 1152–1155.
14. Van Landschoot N., Kelder E. M., Schoonman J. Citric acid-assisted synthesis and characterization of doped LiCoVO₄. *Solid State Ionics*, 2004, vol. 166, no. 3–4, pp. 307–316.
15. Kitajou A., Yoshida J., Nakanishi S., Okada S., Yamaki J. I. Cathode properties of Mn-doped inverse spinels for Li-ion battery. *J. Power Sources*, 2013, vol. 244, pp. 658–662.
16. Van Landschoot N., Kelder E. M., Kooyman P. J., Kwakernaak C., Schoonman J. Electrochemical performance of Al₂O₃-coated Fe doped LiCoVO₄. *J. Power Sources*, 2004, vol. 138, no. 1–2, pp. 262–270.
17. Fey G. T. K., Wang K. S., Yang S. M. New inverse spinel cathode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Power Sources*, 1997, vol. 68, no. 1, pp. 159–165.
18. Fey G. T.-K., Wu C.-S. Dopant effects and conductivity studies on a new high voltage cathode material with inverse spinel structure. *Pure Appl. Chem.*, 1997, vol. 69, no. 11, pp. 2329–2334.
19. Nelson J. B., Riley D. P. An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals. *Proc. Phys. Soc.*, 1945, vol. 57, no. 3, pp. 160–177.
20. Kulova T. L., Skundin A. M. A simple method for diagnosing the causes of electrode degradation during cycling of lithium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2011, vol. 11, no. 4, pp. 171–178 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Рыбаков Кирилл Сергеевич – магистрант, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: +7(8452)51-64-13, e-mail: rybakov-ks@ya.ru

Ушаков Арсений Владимирович – кандидат химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: +7(8452)51-64-13, e-mail: arsenivushakov@ya.ru

Библиографическое описание статьи

Рыбаков К. С., Ушаков А. В. Высоковольтный катодный материал литий-ионного аккумулятора на основе LiCoVO₄: разработка и исследование // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19, № 2. С. 90–104. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-2-90-104>

For citation

Rybakov K. S., Ushakov A. V. High-voltage Cathode Material Based on LiCoVO₄ for Lithium-Ion Battery: Development and Research. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 2, pp. 90–104 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-2-90-104>