

На правах рукописи

Сафронов Дмитрий Вадимович

**ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МАТЕРИАЛАХ
НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ СО СТРУКТУРОЙ НАСИКОН
($\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$) И ОЛИВИН (LiFePO_4)**

02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2012

**Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук**

Научный руководитель: член-корреспондент РАН, профессор
Ярославцев Андрей Борисович

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Доброхотова Жанна Вениаминовна
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт
общей и неорганической химии им. Н.С.
Курнакова Российской академии наук

кандидат химических наук
Путляев Валерий Иванович
Московский государственный университет,
Факультет наук о материалах

Ведущая организация: **Институт химии твердого тела УрО РАН**

Защита диссертации состоится «13» ноября 2012 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.02 при Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. Автореферат см. на сайте www.igic.ras.ru и на сайте ВАК.

Автореферат разослан «12» октября 2012 г.

**Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент**

Л.И. Очертянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Одной из основных задач современного материаловедения является исследование подвижности ионов и атомов в неорганических соединениях, поскольку понимание механизмов переноса позволяет направленно получать функциональные материалы с заданными свойствами.

Среди известных соединений с высокой проводимостью по ионам лития особое место занимают фосфаты поливалентных элементов со структурой НАСИКОН, поскольку помимо высокой проводимости они обладают также и рядом других уникальных свойств, в частности, высокой химической и термической стабильностью, прочностью, низким коэффициентом термического расширения. Дополнительно улучшить свойства таких материалов можно путем их гетеровалентного допирования, которое позволяет увеличить количество точечных дефектов в структуре и повысить катионную подвижность. Многообразие структурных модификаций предполагает возможность фазовых переходов. Исследование фазового состава и фазовых переходов в твердых электролитах является важной задачей.

Фосфат лития железа со структурой оливина является одним из наиболее перспективных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). К его недостаткам относят низкую проводимость ($<10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), для увеличения которой пытались использовать частичное замещение железа другими ионами. Однако сведений о процессах интеркаляции/деинтеркаляции лития, протекающих при заряде/разряде таких материалов в составе ЛИА, недостаточно.

Цель настоящей работы заключалась в синтезе новых материалов на основе сложных фосфатов путем гомо - и гетеровалентного допирования, создания композитов, обладающих улучшенными свойствами, в изучении ионной подвижности и фазовых переходов в них. Для выполнения поставленных целей представлялось необходимым решение следующих задач:

- синтезировать сложные фосфаты со структурой НАСИКОН состава $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ $\text{M}=\text{In}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$ ($x=0; 0,02; 0,05; 0,08; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,0$) и исследовать ионную подвижность и фазовые переходы в них;

- разработать и оптимизировать способы синтеза наноразмерного двойного фосфата лития железа LiFePO_4 со структурой оливин и продуктов его допирования ионами $\text{M}=\text{Co}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$;

- исследовать ионную подвижность и кинетику процессов интеркаляции / деинтеркаляции лития в материалах на основе LiFePO_4 ;

• разработать способы получения композиционных материалов на основе нанокристаллов LiFePO_4 и фосфатов со структурой НАСИКОН и исследовать их электрохимические свойства.

Научная новизна. Изучена катионная подвижность, фазовый состав и фазовые переходы в системах $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{In}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$). Выявлено влияние предыстории (температуры обработки) на эти параметры. Показано, что допирование небольшим количеством In^{3+} и Fe^{3+} приводит к значимому увеличению проводимости двойного фосфата $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Разработаны способы получения LiFePO_4 и продуктов его допирования, определены оптимальные условия, позволяющие синтезировать наноразмерные однофазные образцы. Предложен метод оценки ионной проводимости на основе данных по электрохимическому тестированию. Установлено, что процессы интеркаляции / деинтеркаляции лития в/из композиционные материалы на основе LiFePO_4 протекают по механизму гетерогенного зерна.

Практическая значимость. Получены материалы со структурой НАСИКОН состава $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ $\text{M}=\text{In}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$, характеризующиеся высокой ионной проводимостью ($1,4 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 673 К).

Получены наноразмерные материалы на основе LiFePO_4 , которые эффективно работают в качестве катодного материала в режиме работы ЛИА. Разработаны способы модификации LiFePO_4 , основанные на создании композита с проводником и на допировании, позволяющие получать материалы с высокими значениями зарядно-разрядной емкости в режиме работы ЛИА. Исследован фазовый состав активного катодного материала в ходе заряда и разряда ЛИА.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования фазового состава, фазовых переходов и катионной подвижности двойных фосфатов со структурой НАСИКОН $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ $\text{M}=\text{In}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$.
2. Результаты изучения влияния условий синтеза LiFePO_4 и продуктов его допирования ($\text{LiFe}_{1-x}\text{M}^{\text{II}}_x\text{PO}_4$ $\text{M}^{\text{II}}=\text{Co}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$; $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{PO}_4$ $\text{M}^{\text{III}}=\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$) на фазовый состав, катионную подвижность и их электрохимическое поведение.
3. Результаты исследования процессов интеркаляции/деинтеркаляции лития в материалах на основе LiFePO_4 .
4. Результаты исследования электрохимических свойств композиционных материалов на основе LiFePO_4 и фосфатов со структурой НАСИКОН.

Личный вклад автора. Диссертантом получены основные экспериментальные результаты, проведена их обработка, осуществлен синтез исследуемых об-

разцов, изучена ионная подвижность в них, сформулированы положения, выносимые на защиту, и сделаны выводы.

Диссертация соответствует паспорту специальности химия твердого тела - 02.00.21 по пунктам: 1,2,6-8.

Апробация работы. Результаты исследований представлены на следующих конференциях: 9-ая и 10-ая международная конференция «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2008, 2010); IV Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2008); 7-ая Всероссийская конференция-школа «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении» (Воронеж, 2009); 5-ая Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, 2009); 3-ий Международный форум по нанотехнологиям «Rusnanotech» (Москва, 2010); 18-ая Международная конференция по ионике твердого тела (Варшава, 2011); VIII Международная конференция «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики» (Саратов, 2011); 10-ый международный симпозиум «Systems with fast ionic transport» (Черноголовка, 2012).

Работа выполнялась в рамках плана НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 07-08-00590, 10-03-00887), программы Президиума РАН «Разработка методом получения химических веществ и создание новых материалов», Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 18 работ, из них 5 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень изданий ВАК РФ, 2 патента, 11 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 132 страницах печатного текста, содержит 10 таблиц и 46 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 138 наименований.

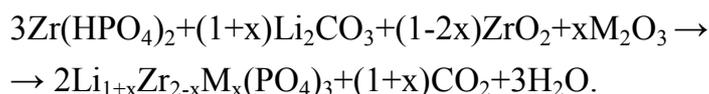
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Во введении кратко описана актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи работы.

1. Обзор литературы. В обзоре литературы рассмотрены основные типы точечных дефектов и механизмы диффузии, методы исследования подвижности в твердом теле. Описаны свойства фосфатов со структурой НАСИКОН и катодных материалов для ЛИА, в том числе фосфата лития железа. В заключительной части главы сделаны выводы из обзора литературы и обоснован выбор объектов исследования.

2. Экспериментальная часть. В разделе приводится описание методов синтеза и исследования материалов, используемых в работе.

Сложные фосфаты со структурой НАСИКОН $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{In}, \text{Fe}$, $x=0; 0,02; 0,05; 0,08; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,0$) получали твердофазным способом согласно схеме:



На первой стадии смесь исходных реагентов отжигали при 973 К в течение 1 ч. Полученную реакционную массу повторно перетирали и прессовали в таблетки. На второй стадии образцы снова подвергали отжигу в течение 12 ч при различных температурах (1270, 1370 и 1470 К).

LiFePO_4 и продукты его допирования состава $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}^{\text{II}}_x\text{PO}_4$, $\text{M}^{\text{II}}=\text{Co}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ и $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x\text{PO}_4$ $\text{M}^{\text{III}}=\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ ($x=0,02; 0,05; 0,1$) получали золь-гель или твердофазным методом, варьируя условия эксперимента (температура конечного отжига, набор исходных реагентов) с целью получения однофазных наноразмерных материалов. Для предотвращения процесса окисления реакцию проводили в инертной или восстановительной среде. Для дополнительного улучшения характеристик катодного материала на основе LiFePO_4 в реакционную смесь вводили источник углерода, в результате синтеза таким способом были получены фосфаты, поверхность которых покрыта слоем углерода.

Композиционные материалы, содержащие LiFePO_4 , фосфаты со структурой НАСИКОН и углерод получали путем механической активации с последующим отжигом смеси заранее полученных порошков: прекурсора для LiFePO_4 , фосфата со структурой НАСИКОН и прекурсора для углерода.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов осуществляли с использованием дифрактометра Rigaku D/MAX 2200 с высокотемпературной приставкой в диа-

пазоне $2\Theta=10^\circ-60^\circ$ (излучении CuK_α)¹. Высокотемпературные рентгенограммы снимали в режиме нагрева (скорость нагрева 10 К/мин) с остановкой при заданной температуре и выдержкой образца перед съемкой в течение 5 минут. Для обработки спектров использовали пакет программ Rigaku Application Data Processing. Спектры ЯМР высокого разрешения на ядрах ^7Li и ^{31}P регистрировали при комнатной температуре на приборе Varian 500 Minova с рабочей частотой для протонов 500 МГц². Резонансная частота для ядер ^7Li и ^{31}P составляла ~194 и ~202 МГц соответственно. Для получения спектров высокого разрешения твердых образцов использовали вращение под магическим углом (MAS) с частотой 10-15 кГц. Спектры с удовлетворительным соотношением сигнал/шум (от 70 до 2000) при естественном изотопном содержании получали путем усреднения 4-16 отдельных спектров.

Анализ микроструктуры проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе JSM-840-A фирмы «Jeol» с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) PGT IMIX³ и на Carl Zeiss NVision 40 при ускоряющем напряжении 1 кВ⁴. Термогравиметрический анализ образцов проводили с помощью термовесов TG 209 F1 Iris фирмы Netzsch в платиновых тиглях в интервале температур 298-1170 К⁵. Скорость нагрева составляла 10 град./мин навески 30-35 мг, чувствительность метода 0,0001 мг.

Измерение проводимости проводили двухконтактным методом с помощью моста переменного тока «2В-1» на переменном (в диапазоне частот 10-2000000 Гц) и постоянном токах в интервале температур 298-770 К с шагом 10 К на образцах, предварительно спрессованных в таблетки диаметром 5 мм и толщиной 1,5 мм. В качестве электродов использовали мелкодисперсную платину. Ионную проводимость при каждой температуре рассчитывали из значения сопротивления, найденного путем экстраполяции годографов импеданса на ось активных сопротивлений. Величину электронной составляющей проводимости определяли путем измерения сопротивления на постоянном токе.

Оценку электрохимических свойств материалов на основе LiFePO_4 проводили в тестовом режиме работы литий-ионной ячейки⁶. Были изготовлены элек-

¹ Съемку спектров осуществляли к.х.н. Стенина И.А., к.х.н. Пинус И.Ю., к.х.н. Новикова С.А. (ИОНХ РАН).

² Съемку ЯМР проводили Шестаков С.Л., д.ф.-м.н. Максимычев А.В. (МФТИ)

³ Съемку микрофотографий осуществлял к.х.н. Вересов А.Г. (химфак МГУ)

⁴ Съемку микрофотографий осуществлял к.х.н. Баранчиков А.Е. (ИОНХ РАН)

⁵ Измерения выполняли к.х.н. Стенина И.А и к.х.н. Караванова Ю.А. (ИОНХ РАН)

⁶ Эксперименты проводила д.х.н. Кулова Т.Л. (ИФХЭ РАН).

троды с нанесенной на алюминиевую фольгу электродной массой, состоящей из 85 мас.% активного материала, 10 мас.% электропроводящей добавки (сажа) и 5 мас.% связующего (поливинилиден фторида), растворенного в N-метил-2-пирролидиноне. Электроды выдерживали в сушильном шкафу при 330 К, после чего прессовали. Испытания проводили в трехэлектродной ячейке. Площадь рабочего электрода составила 2,25 см². Электролитом служил раствор 1 М LiPF₆ в смеси 30/70 об.% этиленкарбоната и этилметилкарбоната. Гальваностатическое циклирование ячеек проводили при комнатной температуре в пределах от 2,6 до 4,0 В для LiFePO₄ с помощью зарядно-разрядного стенда ЗРУ 50мА-10В (ООО “НТЦ Бустер”, Россия).

3. Обсуждение результатов

3.1. Сложные фосфаты со структурой НАСИКОН состава $Li_{1+x}Zr_{2-x}M_x(PO_4)_3$ ($M = In^{3+}, Fe^{3+}$)

В разделе приведены результаты исследования фазового состава, фазовых переходов и проводящих свойств продуктов допирования LiZr₂(PO₄)₃ ионами In³⁺ и Fe³⁺. С целью изучения влияния температуры отжига на свойства образцов синтез проводили при 1270, 1370 и 1470 К. Согласно данным РФА кристаллы LiZr₂(PO₄)₃, полученные при 1470 К, при комнатной температуре соответствуют триклинной модификации. Понижение температуры отжига до 1270 и 1370 К приводит к образованию смеси моноклинной и триклинной модификаций. По соотношению интенсивностей пиков в области 2Θ=13-14° и 2Θ=19-20,5° было рассчитано содержание фаз (табл. 1).

Таблица 1. Соотношение фаз (%) в образцах Li_{1+x}Zr_{2-x}In_x(PO₄)₃, полученных при 1270 и 1470 К.

x	1270К			1470К		
	трикл.	монокл.	орторомб.	трикл.	гексагон	орторомб.
0	40	60	-	100	-	-
0,02	7	93	-	~43	~54	~3
0,05	~5	~95	-	-	~95	~5
0,08	-	100	-	-	~93	~7
0,1	-	100	-	-	90	10
0,3	-	-	100	-	30	70
0,5	-	-	100	-	-	100
0,7	-	-	100	-	-	100
0,9	-	-	100	-	-	100
1	-	-	100	-	-	100

Образцы $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$ с низким содержанием индия ($0,02 \leq x \leq 0,05$) не являются однофазными. На рентгенограммах присутствуют рефлексы, соответствующие триклинной и моноклинной (синтез при 1270 К) или триклинной и гексагональной модификациям (синтез при 1470 К). Относительная интенсивность высокосимметричной фазы растет с увеличением содержания индия. Увеличение степени допирования приводит к образованию однофазных образцов, кристаллизующихся в орторомбической модификации.

Для корректного сопоставления свойств образцы в линейке состава $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ были получены при 1270 К, поскольку соединения со степенью допирования $x > 0,3$ инконгруентно плавятся при более высокой температуре. Однофазные материалы образуются лишь при $x \geq 0,08$ и кристаллизуются в моноклинной ($x = 0,08; 0,1$) и орторомбической модификации ($x \geq 0,3$).

Уточнены параметры элементарных ячеек для полученных образцов. При малых степенях замещения ($x < 0,3$) они изменяются в пределах погрешности. При $x \geq 0,3$ параметры a и b с увеличением степени допирования монотонно понижаются, а параметр c растет. Общий объем ячейки практически не изменяется.

Важную информацию о фазовом состоянии образца позволяют получить данные ЯМР. Спектр ЯМР ^{31}P для $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ представлен триплетом (рис. 1а), соответствующим трем неэквивалентным атомам фосфора в триклинной модификации. Увеличение степени замещения циркония на индий приводит к постепенному уширению линий. Причем для образца $\text{Li}_{1,02}\text{Zr}_{1,98}\text{In}_{0,02}(\text{PO}_4)_3$ интенсивность линии с химическим сдвигом ≈ 24 м.д. понижается из-за уменьшения содержания триклинной фазы, что согласуется с данными РФА (табл. 1). Для $\text{Li}_{1,5}\text{Zr}_{1,5}\text{In}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$, кристаллизующегося в орторомбической модификации, спектр представлен набором линий, химический сдвиг которых отличается от таковых для триклинной и моноклинной фаз. Данные ЯМР ^7Li подтверждают трансформацию триклинной модификации в орторомбическую (рис. 1б).

По данным РФА переход $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ из триклинной модификации в гексагональную протекает в широком интервале температур (рис. 2). При нагревании из-за трансформации ячейки наблюдается уменьшение интенсивности рефлексов триклинной и увеличение интенсивности рефлексов гексагональной фаз. В некотором интервале температур в $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ сосуществуют две фазы. Наиболее вероятно, что это определяется наличием малых кластеров с различной степенью разупорядоченности ионов лития и, следовательно, с различной структурой.

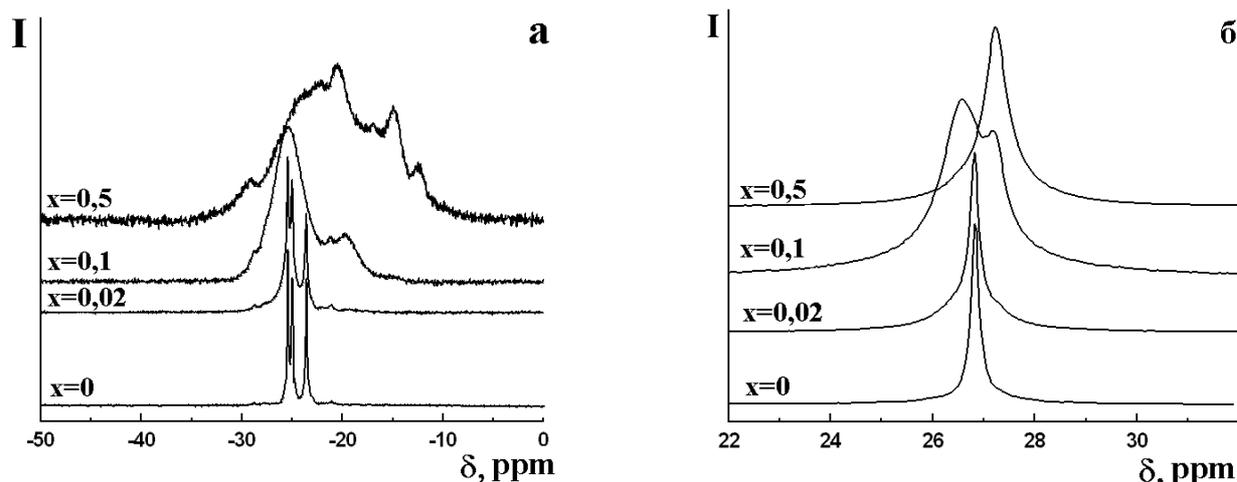


Рис. 1. Спектры ЯМР на ядрах ^{31}P (а) и ^7Li (б) для образцов $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$, синтезированных при 1470 К.

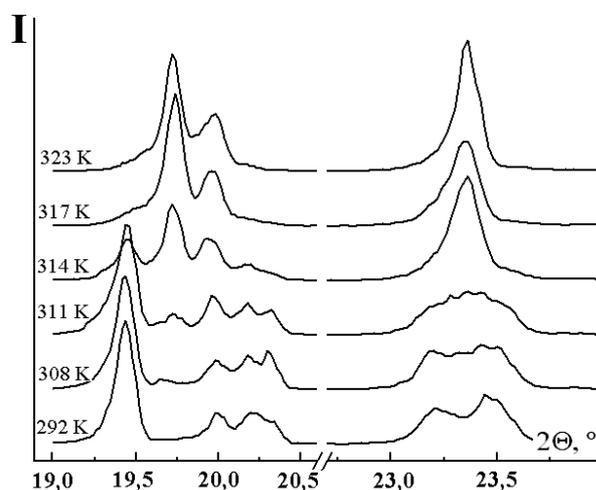


Рис. 2. Фрагменты рентгенограмм $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, полученного при 1470 К.

Зависимости проводимости от состава проходят через максимум при $x=0,05-0,08$ (рис. 3,4). Для материалов $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{Fe}_x(\text{PO}_4)_3$ наблюдается второй максимум при $x=0,7$ (рис. 4). Повышение проводимости при малых степенях допирования объясняется увеличением концентрации носителей электричества. Процессы дефектообразования, протекающие при

При нагревании $\text{Li}_{1,02}\text{Zr}_{1,98}\text{In}_{0,02}(\text{PO}_4)_3$ происходят два фазовых перехода: в низкотемпературной области (313-333 К) из триклинной модификации в гексагональную и в высокотемпературной (473-623 К) из моноклинной в орторомбическую модификацию (табл. 2). В ходе обоих фазовых переходов совокупное процентное соотношение триклинной и гексагональной фаз не изменяется и остается близким к 7 %.

Таблица 2. Фазовый состав (%)

$\text{Li}_{1,02}\text{Zr}_{1,98}\text{In}_{0,02}(\text{PO}_4)_3$, полученного при 1270К.

T, К	трикл.	монокл.	гексагон.	ортор.
291	7	93	-	-
296	7	93	-	-
313	~5	~93	~2	-
323	~4	~93	~3	-
333	~2	~93	~5	-
373	-	93	7	-
473	-	93	7	-
523	-	87	7	6
573	-	-	7	93
773	-	-	7	93

внедрении катионов M^{3+} (In^{3+} и Fe^{3+}) в структуру $LiZr_2(PO_4)_3$, можно описать квазихимической реакцией:



где надстрочные индексы « $*$ » и « $'$ » обозначают положительный и отрицательный заряд ионов относительно позиции в решетке, а подстрочные - локализацию ионов в структуре. Меньший положительный заряд ионов M^{3+} в позиции Zr^{4+} компенсируется за счет внедрения в междоузлия ионов лития. Поэтому при низком содержании иона M^{3+} концентрация носителей электричества растет. Увеличение степени допирования сопровождается ассоциацией дефектов.

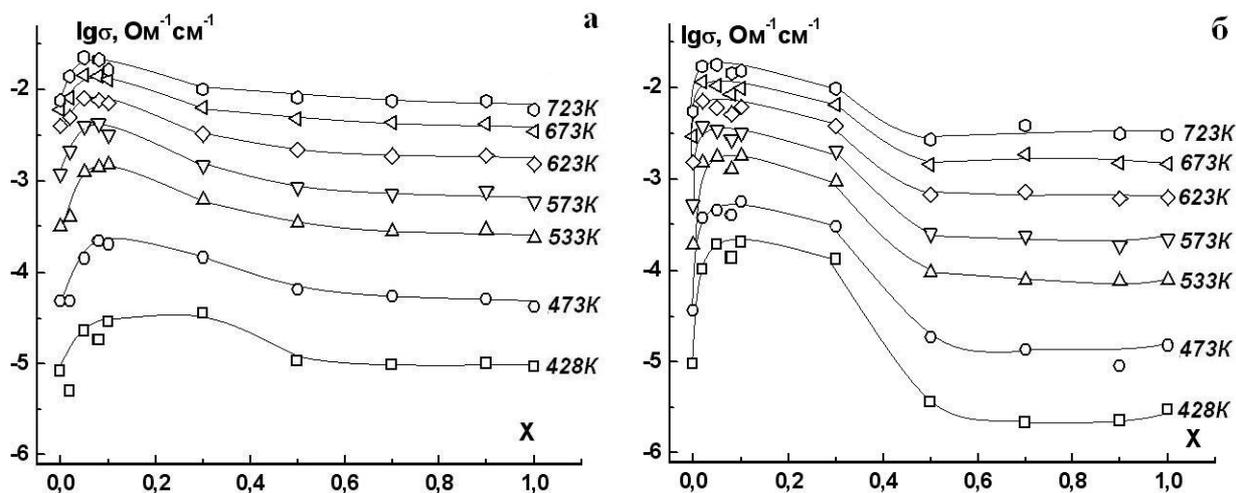


Рис. 3. Зависимости ионной проводимости от степени допирования для образцов $Li_{1+x}Zr_{2-x}In_x(PO_4)_3$, синтезированных при 1270 (а) и 1470 (б) К.

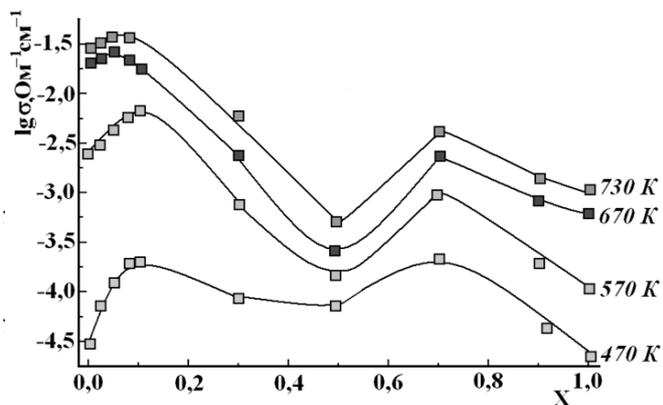


Рис. 4. Зависимости проводимости от степени допирования для образцов $Li_{1+x}Zr_2Fe_x(PO_4)_3$, синтезированных при 1270 К.

Образцы $Li_{1+x}Zr_{2-x}In_x(PO_4)_3$ с $x \geq 0,3$ вне зависимости от температуры синтеза принадлежат к орторомбической модификации. Максимальной проводимостью характеризуются материалы, полученные при 1270 К. Основным фактором,

Исследовано влияние температуры отжига на проводящие свойства материалов, допированных ионами индия. Максимальной проводимостью в области низких степеней замещения ($x \leq 0,1$) обладают образцы, полученные при 1470 К (рис. 3б). Это согласуется с данными РФА, согласно которым в состав материала входит высокопроводящая гексагональная фаза (табл. 1).

влияющим на проводящие свойства, видимо является размер частиц. По данным СЭМ при повышении температуры отжига от 1270 до 1470 К размер образующихся кристаллов постепенно увеличивается (рис. 5).

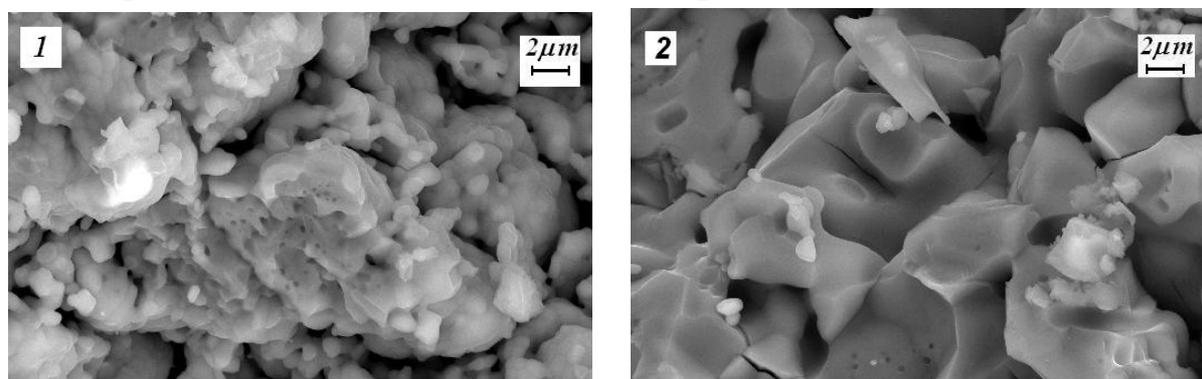


Рис. 5. Микрофотографии $\text{Li}_{1,3}\text{Zr}_{1,7}\text{In}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$, синтезированного при 1270 (1) и 1470 К (2).

Зависимости проводимости от обратной температуры для $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и образцов, допированных ионами индия и железа, синтезированных при 1270 К, можно разделить на два линейных участка, отличающихся энергией активации. Энергия активации проводимости в области низких температур (413-573 К) практически в два раза выше (72-88 кДж/моль), чем в области высоких (573-773 К, 30-47 кДж/моль). Это согласуется с данными о наличии фазовых переходов из моноклинной в орторомбическую модификацию при температуре около 570 К (табл. 2). Изменение фазового состава при допировании материалов также приводит к закономерному изменению значений энергии активации проводимости. По мере повышения степени замещения циркония в образцах, полученных при 1470 К, наблюдается понижение энергии активации проводимости в пределах существования гексагональной модификации от 60 до 42 кДж/моль, что связано с понижением вклада в эту величину энтальпии образования дефектов, значительная часть которых формируется за счет допирования. Переход в орторомбическую модификацию при увеличении содержания индия сопровождается скачкообразным повышением энергии активации проводимости.

3.2. Фосфат лития железа LiFePO_4

Исследование фазового состава и морфологии. С целью получения материалов с оптимальными свойствами, варьировались методы и условия синтеза образцов LiFePO_4 . Были апробированы твердофазный и золь-гель методы. В качестве оптимального был выбран золь-гель метод. Для проведения электрохимического тестирования получали композиты, содержащие 4 мас.% углерода

($\text{LiFePO}_4+4\% \text{C}$), для исследования проводимости синтезировали LiFePO_4 в восстановительной среде.

Для определения условий синтеза золь-гель методом, позволяющих получать образцы с минимальным размером частиц, варьировали температуру конечного отжига. По данным РФА LiFePO_4 начинает кристаллизоваться в орторомбической модификации при температуре 673 К, однако содержит примеси исходных реагентов. Однофазный образец с минимальным размером частиц (в среднем 40 нм) можно получить при 873 К. Повышение температуры приводит к росту частиц (отжиг при 1123 К приводит к образованию кристаллитов размером ~500 нм).

Электрохимическое тестирование LiFePO_4 и исследование процессов деинтеркаляции и интеркаляции ионов лития. Исследованы свойства LiFePO_4 в режиме работы ЛИА. Для композита $\text{LiFePO}_4+4\% \text{C}$ значения емкости в ходе первого цикла заряда / разряда током 0,1 С составляют около 150 / 138 мАч/г, что достаточно близко к теоретическому значению (169 мАч/г). При увеличении количества циклов заряд-разряда при малых значениях силы тока (0,1С) емкость при разряде практически не меняется и держится на уровне >135 мАч/г в течение 50 циклов, что свидетельствует о стабильности катодного материала.

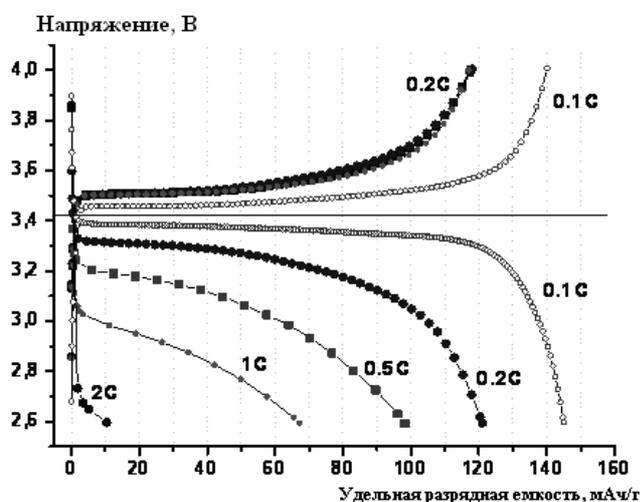


Рис. 6. Зарядно-разрядные кривые для $\text{LiFePO}_4+4\% \text{C}$ при разряде различными токами (0,1С-2С).

На рис. 6 представлены зарядно-разрядные кривые на скоростях разряда от 0,1 до 2 С для катодного материала на основе $\text{LiFePO}_4+4\% \text{C}$. При увеличении силы тока разрядная емкость резко падает из-за роста сопротивления материала. Таким образом, катодный материал на основе LiFePO_4 не обеспечивает удовлетворительного значения емкости при повышенном токе. Однако удельная разрядная емкость материала восстанавливается до исходного значения после проведения цикла заряд-разряд током 0,2 С. Это означает, что необратимого разрушения материала не происходит и его емкость ограничивается кинетическими факторами.

Для получения катодных материалов с оптимальными свойствами важно понимание процессов, протекающих в режиме работы ЛИА. С этой точки зрения

актуальной задачей является исследование кинетики процессов заряда и разряда активного материала в режиме работы ЛИА. Данные РФА показывают, что все подвергающиеся заряду и разряду образцы содержат две кристаллические фазы: LiFePO_4 и FePO_4 . При этом параметры их элементарных ячеек практически не меняются с точностью до погрешности определения. В широком диапазоне степеней заряда и разряда ячейки оба этих процесса протекают при достаточно близких значениях потенциала. Заметное отклонение от этого среднего значения наблюдается только вблизи от нулевой и 100% зарядки аккумулятора и определяется растворимостью FePO_4 в LiFePO_4 и LiFePO_4 в FePO_4 . Исходя из зависимости изменения потенциала рабочего электрода от времени при заряде / разряде постоянным током по положению перегиба была рассчитана область сосуществования твердых растворов, которая составила 4% для FePO_4 в LiFePO_4 и 2,5% для LiFePO_4 в FePO_4 . В широком диапазоне степеней заряда и разряда аккумулятора эти процессы протекают в области сосуществования двух твердых растворов состава $\text{Li}_{0,96}\text{FePO}_4$ и $\text{Li}_{0,025}\text{FePO}_4$ и их можно описать с помощью модели гетерогенного зерна (рис. 7). Сосуществование этих двух фаз обеспечивает потенциал 3,4225 В на границе их раздела.

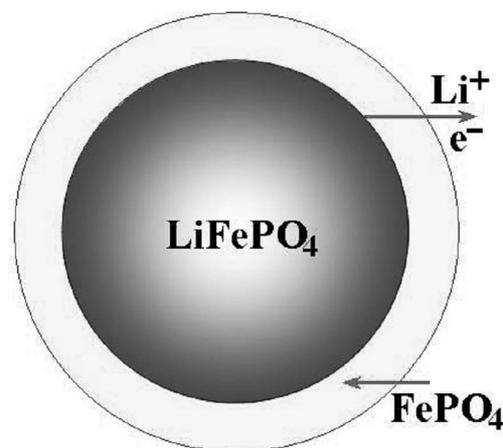


Рис. 7. Схема диффузии ионов и электронов в ходе процесса деинтеркаляции лития из LiFePO_4 по модели гетерогенного зерна.

Основываясь на модели гетерогенного зерна, сопротивление аккумулятора (R) можно рассчитать по формуле:

$$R = R_0 + (1/N) \rho r / [4 \pi r_0 (r_0 - r)] = R_0 + \rho r r_0 / [S (r_0 - r)], \quad (2)$$

где R_0 – сопротивление электролита, углеродного слоя и границы раздела фаз, N – число частиц, r_0 – средний радиус частиц, S – суммарная площадь поверхности частиц, ρ и r – удельное сопротивление и толщина образующейся фазы. Вклад R_0 не должен изменяться в зависимости от степени заряда/разряда аккумулятора и толщины растущего слоя.

Однако расчет сопротивлений ячейки при различной силе тока показывает, что эти величины не являются постоянными, причем сопротивление зависит от силы тока сильнее, чем от толщины слоя растущей фазы. Можно сделать предположение о наличии перенапряжения, необходимого для осуществления процессов заряда/разряда. Линейный ход зависимостей напряжения от силы тока

после выхода их на стационарные значения подтверждает сделанное предположение (рис. 8). Их экстраполяция на нулевую силу тока позволила получить значения потенциалов в квазиравновесных условиях ($3,4461 \pm 0,0009$ В для заряда и $3,4189 \pm 0,0008$ В для разряда). Перенапряжение в процессе заряда и разряда аккумулятора составляет ≈ 24 и ≈ 4 мВ. Были рассчитаны величины удельного сопротивления фаз с учетом вклада перенапряжений (табл. 3). Материал в заряженном состоянии ($\text{Li}_{0,025}\text{FePO}_4$) имеет более высокую проводимость, чем в разряженном ($\text{Li}_{0,96}\text{FePO}_4$) на фоне меньшей нестехиометрии. Это свидетельствует о большей подвижности ионов лития по междуузельному механизму в LiFePO_4 .

Методом импедансной спектроскопии исследована проводимость LiFePO_4 при различной температуре в инертной атмосфере. Ее значение при комнатной температуре настолько мало, что измерить его данным методом невозможно. Линейный ход зависимости проводимости от температуры позволяет с помощью экстраполяции оценить ее величину при 25°C . Значения ионной проводимости LiFePO_4 , полученные из данных импедансной спектроскопии ($6 \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и рассчитанные на основании сопротивления электрохимической ячейки в процессе тестирования ($7,2 \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), близки друг к другу. Данный подход может быть применим для оценки ионной проводимости электродов в ЛИА.

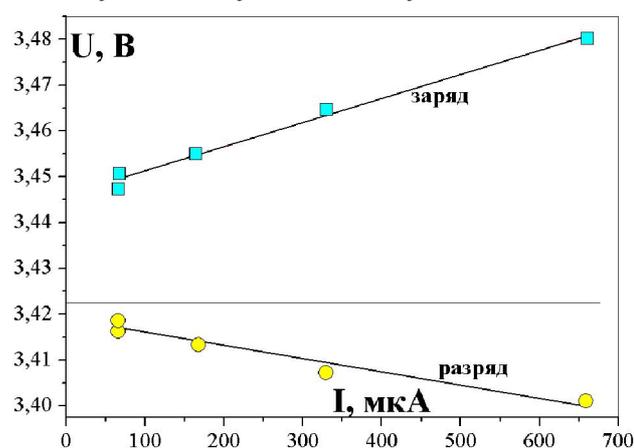


Рис. 8. Зависимости напряжения ячейки на основе LiFePO_4 от силы тока. Горизонтальная линия соответствует равновесному значению потенциала в системе $\text{Li}_{0,025}\text{FePO}_4 + \text{Li}_{0,96}\text{FePO}_4$ ($3,4225\text{В}$).

Таблица 3. Параметры нестехиометрии и удельная проводимость сосуществующих твердых растворов катода на основе LiFePO_4 .

Состав твердого раствора	$\text{Li}_{0,025}\text{FePO}_4$	$\text{Li}_{0,96}\text{FePO}_4$
Нестехиометрия, %	2,5	4
Средняя валентность железа	2,98	2,04
Удельное сопротивление, $\text{Ом} \cdot \text{см}$	$(9,69 \pm 0,09) \cdot 10^{10}$	$(1,39 \pm 0,01) \cdot 10^{11}$

3.3. Продукты гомо- и гетеровалентного допирования LiFePO_4

Для увеличения токов заряда следует проводить модификацию окисленной формы (FePO_4) катионами, имеющими стабильную и более низкую по сравне-

нию с Fe^{3+} степень окисления, либо переходящими в трехвалентное состояние при более высоких потенциалах, например, Co^{2+} и Mg^{2+} . Также целесообразно провести гетеровалентное допирование LiFePO_4 , например, ионами Al^{3+} и Cr^{3+} , имеющими близкий радиус к Fe^{2+} , что может позволить увеличить ионную проводимость материала в литированном состоянии.

По данным РФА замещение части ионов Fe^{2+} гомо- и гетеровалентными ионами не приводит к изменению структуры и на рентгенограммах допированных образцов наблюдаются рефлексы орторомбической модификации оливина. Однако на рентгенограммах продуктов гетеровалентного допирования $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{III}}=\text{Al}^{3+}$, Cr^{3+}) даже при самом низком содержании M^{III} присутствуют рефлексы, соответствующие $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$, что свидетельствует о том, что ионы не встраиваются в структуру LiFePO_4 , поэтому не имеет смысла рассматривать их электрохимические свойства.

Для $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4$, $\text{M}^{\text{II}}=\text{Co}^{2+}$, Mg^{2+} рассчитаны параметры элементарной ячейки. Внедрение ионов M^{II} приводит к их незначительному изменению. Эффективность допирования была подтверждена данными РСМА – расчетные и практические соотношения $\text{Fe/P/M}^{\text{II}}/\text{O}$ совпадают. Допирование LiFePO_4 приводит к заметному увеличению размера частиц, что связано с ростом скорости протекания диффузионных процессов при конечном отжиге из-за повышения концентрации дефектов в допированных образцах. Так, для $\text{LiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{PO}_4$ средний размер частиц в 6 раз больше, чем для LiFePO_4 и составляет около 260 нм, а для образцов $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ - около 500 нм.

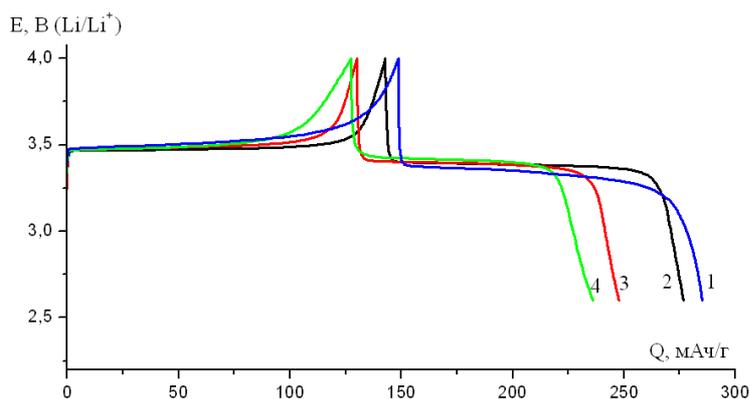


Рис. 9. Зарядно-разрядные кривые первого цикла на токе 0,1С для образцов: 1 – LiFePO_4 , 2 – $\text{LiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{PO}_4$, 3 – $\text{LiFe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{PO}_4$, 4 – $\text{LiFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{PO}_4$.

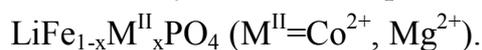
ионов Co^{2+} она возрастает. Это определяется существенным понижением сопротивления вновь формирующейся фазы, содержащей ионы лития. Величины

Допирование LiFePO_4 ионами Co^{2+} и Mg^{2+} приводит к уменьшению зарядной емкости ЛИА (рис. 9). При этом емкость материалов, содержащих Mg^{2+} существенно ниже, чем содержащих Co^{2+} . В то же время, скорость заряда ЛИА на основе допированных образцов заметно отличается от LiFePO_4 : при внедрении ионов

удельного сопротивления, рассчитанные из данных электрохимического тестирования исследуемых материалов, приведены в таблице 4. Для образцов $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4$ скорость заряда понижается относительно LiFePO_4 . Часть ионов магния может размещаться в позициях лития, поскольку их ионные радиусы близки, что существенным образом затрудняет перенос Li^+ .

Наибольшей скоростью заряда, наибольшим коэффициентом диффузии лития и наименьшим сопротивлением характеризуется образец состава $\text{LiFe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{PO}_4$ (табл. 4). Наличие максимума на зависимости проводимости от состава объясняется понижением активности дефектов и концентрации носителей. Увеличение степени замещения приводит к образованию ионных пар типа $[(\text{Co}^{2+})^* \text{Li}_i^-]$, в составе которых двухзарядные ионы кобальта имеют отрицательный, а ионы лития в междоузлиях (Li_i) – положительный заряд относительно своей позиции в решетке FePO_4 .

Таблица 4. Величины удельного сопротивления (ρ , Ом·см)



Материал	заряд	разряд
LiFePO_4	$(9,69 \pm 0,05) \cdot 10^{10}$	$(1,39 \pm 0,01) \cdot 10^{11}$
$\text{LiFe}_{0,98}\text{Co}_{0,02}\text{PO}_4$	$(5,89 \pm 0,07) \cdot 10^9$	$(9,55 \pm 0,04) \cdot 10^9$
$\text{LiFe}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{PO}_4$	$(5,64 \pm 0,02) \cdot 10^9$	$(1,25 \pm 0,02) \cdot 10^{10}$
$\text{LiFe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{PO}_4$	$(1,38 \pm 0,01) \cdot 10^{10}$	$(1,28 \pm 0,01) \cdot 10^{10}$
$\text{LiFe}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{PO}_4$	$(5,66 \pm 0,08) \cdot 10^{12}$	$(4,60 \pm 0,06) \cdot 10^{11}$
$\text{LiFe}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{PO}_4$	$(4,72 \pm 0,05) \cdot 10^{12}$	$(6,71 \pm 0,10) \cdot 10^{11}$
$\text{LiFe}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{PO}_4$	$(2,67 \pm 0,03) \cdot 10^{12}$	$(5,90 \pm 0,03) \cdot 10^{11}$

Понижение зарядной и разрядной емкости допированных образцов можно объяснить уменьшением содержания железа. Зависимость емкости от состава оказывается нелинейной и экспериментально полученная величина ниже расчетной, обозначенной на рисунке пунктирной линией (рис. 10). С увеличением степени допирования увеличивается разница между экспериментом и расчетом. Это может быть связано с формированием кластеров, включающих двухвалентные допирующие ионы. По-

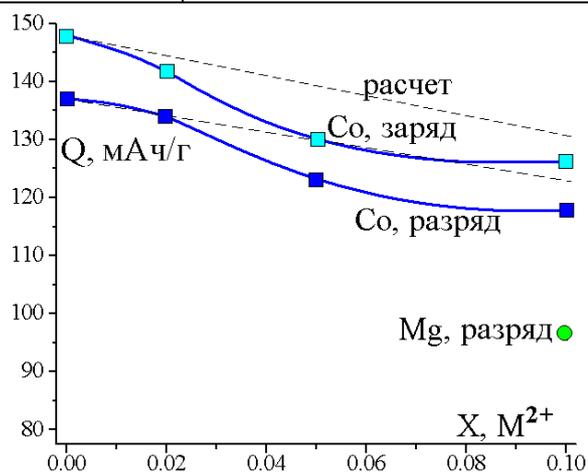
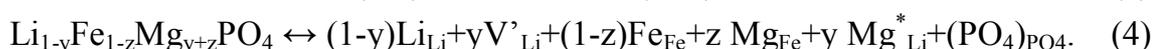


Рис. 10. Зависимости зарядной и разрядной емкости $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($\text{M}=\text{Co}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$) от степени замещения железа при токе 0,1С.

сколькx взаимная растворимость фаз LiFePO_4 и FePO_4 достаточно низка, ионы Co^{2+} могут «вытесняться» из формирующейся фазы FePO_4 в процессе заряда аккумулятора, образуя кластеры состава $\text{LiFe}_q\text{Co}_{1-q}\text{PO}_4$ с повышенным содержанием кобальта, захватывающими также часть ионов двухвалентного железа.

Следует отметить, что емкость образцов, содержащих Mg^{2+} , существенно ниже, чем Co^{2+} , и сильно отличается от расчетных величин (рис. 10). Это подтверждает, что значительная часть Mg^{2+} входит в позиции лития, снижая его содержание в образце и снижая емкость. С точки зрения теории дефектообразования формулу полностью разряженных материалов, допированных кобальтом, можно представить как (3), а допированных магнием как (4):



Подстрочные индексы обозначают позиции, в которых находятся ионы, надстрочные «'» и «*» - отрицательный и положительный заряд ионов относительно занимаемой в решетке позиции, V'_{Li} - вакансии в позиции Li. Резкое понижение емкости Mg^{2+} -содержащих образцов свидетельствует о том, что $y > z$.

Таким образом, допирование LiFePO_4 кобальтом и магнием приводит к понижению зарядной и разрядной емкости. При этом в магнийсодержащих материалах это понижение существенно больше из-за того, что значительная часть Mg^{2+} попадает в позиции лития. Для кобальтсодержащих образцов происходит замещение железа, что сопровождается разупорядочением структуры. Это приводит к ускорению процессов заряда аккумуляторных ячеек, несмотря на существенное увеличение размера частиц.

3.4. Композиционные материалы на основе LiFePO_4 и фосфатов со структурой НАСИКОН

Основным недостатком LiFePO_4 является низкая ионная проводимость. Предполагается, что создание композитов на его основе, содержащих небольшое количество фосфата со структурой НАСИКОН, который обладает высокой ионной проводимостью, может позволить улучшить свойства LiFePO_4 . В качестве добавки было выбрано соединение состава $\text{Li}_{1,3}\text{Ti}_{1,7}\text{Fe}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$, которое характеризуется высокими значениями проводимости при невысокой температуре ($6,3 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 298 К).

На рентгенограммах композиционных материалов $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_{1,3}\text{Ti}_{1,7}\text{Fe}_{0,3}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ присутствуют рефлексы орторомбической модификации LiFePO_4 со структурой оливина. Также в области $2\theta=24,9^\circ$ наблюдается

пик, соответствующий наиболее интенсивному сигналу фазы $\text{Li}_{1,3}\text{Ti}_{1,7}\text{Fe}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$, интенсивность которого увеличивается по мере увеличения содержания этого соединения в композиционном материале.

Согласно данным СЭМ добавление в реакционную смесь предварительно полученного $\text{Li}_{1,3}\text{Ti}_{1,7}\text{Fe}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$ перед проведением финальной стадии синтеза LiFePO_4 приводит к росту среднего размера частиц до 100 нм (рис. 11), что, видимо, сопряжено с ростом скорости протекания диффузионных процессов при конечном отжиге вследствие повышения концентрации дефектов в образцах.

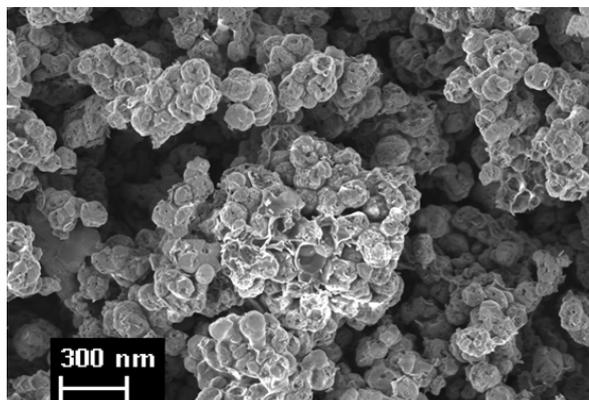


Рис. 11. Микрофотография $\text{LiFePO}_4 + 5\% \text{Li}_{1,3}\text{Ti}_{1,7}\text{Fe}_{0,3}(\text{PO}_4)_3 + 4\% \text{C}$.

Проводимость композитов $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_{1,3}\text{Ti}_{1,7}\text{Fe}_{0,3}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ увеличивается по сравнению с LiFePO_4/C по мере увеличения содержания высокопроводящей фазы фосфата со структурой НАСИКОН с $6 \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ для LiFePO_4 до $1 \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ для образца, содержащего 10 мас.% $\text{Li}_{1,3}\text{Ti}_{1,7}\text{Fe}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$.

Электрохимическое тестирование показало эффективность использования композиционного материала на основе фосфата лития железа и сложного фосфата со структурой НАСИКОН. Так, например, для образца, содержащего 5 мас.% фосфата со структурой НАСИКОН, удельная емкость материала составляет 154 мАч/г при токе 0.1С, в то время как для LiFePO_4 , полученного в аналогичных условиях - лишь 138 мАч/г.

Таким образом, композиты на основе LiFePO_4 и ионного проводника можно рассматривать в качестве перспективных катодных материалов для ЛИА.

4. Выводы

1. Синтезированы и, с привлечением методов физико-химического анализа, охарактеризованы материалы состава $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{In}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$). Показано, что их фазовый состав зависит от температуры отжига.

2. С помощью высокотемпературного РФА исследованы фазовые переходы в продуктах гетеровалентного допирования $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$. На примере $\text{Li}_{1,02}\text{Zr}_{1,98}\text{In}_{0,02}(\text{PO}_4)_3$ показано, что материалы различного состава претерпевают фазовые переходы: в низкотемпературной области (313-333 К) из триклинной

модификации в гексагональную и из моноклинной в орторомбическую модификацию при температурах 473-623 К.

3. Допирование двойного фосфата лития-циркония приводит к существенному увеличению проводимости по ионам лития при малых степенях замещения ($x \leq 0,1$) и к понижению энергии ее активации. Показано, что зависимости проводимости от степени допирования проходят через максимум при $x=0,05-0,08$. Для железосодержащих образцов наблюдается второй максимум при степени замещения $x \approx 0,7$.

4. Получены материалы на основе LiFePO_4 и продуктов его допирования. Исследованы процессы интеркаляции и деинтеркаляции лития в / из материал в процессе разряда и заряда аккумулятора и установлено, что они протекают по модели гетерогенного зерна. Определена растворимость LiFePO_4 в FePO_4 и FePO_4 в LiFePO_4 .

5. Разработан способ оценки удельного сопротивления активного катодного материала в процессе заряда / разряда, учитывающий вклады перенапряжений. Показано, что внедрение ионов кобальта в структуру LiFePO_4 приводит к увеличению ионной проводимости.

6. Получены композиционные материалы на основе LiFePO_4 с различным содержанием фосфата со структурой НАСИКОН состава $\text{Li}_{1,3}\text{Ti}_{1,7}\text{Fe}_{0,3}(\text{PO}_4)_3$. Показано, что создание композитов приводит к увеличению скорости ионного переноса и удельной емкости материала в сравнении с LiFePO_4 .

Основные результаты были опубликованы в следующих изданиях:

Статьи

1. Сафронов Д.В., Стенина И.А., Максимычев А.В., Шестаков С.Л., Ярославцев А.Б. Фазовые переходы и ионный перенос в материалах со структурой NASICON состава $\text{Li}_{1+x}\text{Zr}_{2-x}\text{In}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0 - 1$) // Ж. неорган. химии. 2009. Т.54. №11. С. 1776-1783.
2. Сафронов Д.В., Пинус И.Ю., Профатилова И.А., Тарнопольский В.А., Скундин А.М., Ярославцев А.Б. Кинетика деинтеркаляции лития из двойного фосфата лития железа // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 3. С. 354-358.
3. Свитанько А.И., Новикова С.А., Сафронов Д.В., Ярославцев А.Б. Катионная подвижность в $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Cr}_x(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON // Неорган. материалы. 2011. Т.47. № 12. С. 1521-1526.
4. Сафронов Д.В., Новикова С.А., Скундин А.М., Ярославцев А.Б. Кинетические закономерности интеркаляции и деинтеркаляции лития из титаната лития

и двойного фосфата лития-железа // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. №1. С. 63-68.

5. Сафронов Д.В., Новикова С.А., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Ярославцев А.Б. Диффузия лития в материалах на основе фосфата лития-железа, легированных кобальтом и магнием // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. №5. С. 598-605.

Патенты

1. Сафронов Д.В., Профатилова И.А., Тарнопольский В.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Наноразмерный композиционный материал, содержащий модифицированный наноразмерный фосфат лития - железа и углерод // Патент ИЗ RU 2 402 114 С1. Опубликовано: 20.10.2010. Бюл. № 29. С. 1-8.
2. Сафронов Д.В., Новикова С.А., Свитанько А.И., Ярославцев А.Б. Композиционный катодный материал // Заявка на выдачу патента ИЗ RU 2012138577. Приоритет 11.09.2012.

Тезисы докладов

1. Сафронов Д.В., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Сложные фосфаты со структурой НАСИКОН состава $Li_{1+x}Zr_{2-x}In_x(PO_4)_3$ // Тезисы работ 9-ой международной конференции «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». Черногоровка 2008. С. 494-495.
2. Сафронов Д.В., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Процессы переноса в материалах со структурой НАСИКОН состава $A_{1+x}Zr_{2-x}In_x(PO_4)_3$ ($A = Li, H; x = 0 - 1$) // Тезисы работ IV-ой всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах». Воронеж 2008. С. 494.
3. Сафронов Д.В., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Ионная подвижность и фазовые переходы в фосфатах поливалентных элементов. // Тезисы докладов 7-ой всероссийской конференции-школы: «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)», Воронеж 2009. С. 323-325.
4. Сафронов Д.В., Стенина И.А., Тарнопольский В.А., Профатилова И.А., Ярославцев А.Б. Оливин-содержащие материалы для литиевых источников тока. // Тезисы докладов 5-ой Российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики», Санкт-Петербург 2009. С. 226.
5. Сафронов Д.В., Профатилова И.А., Тарнопольский В.А., Ярославцев А.Б. Оливин-содержащие катодные материалы для литиевых источников тока. // Тези-

- сы докладов 10-ой международной конференции «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». Черноголовка 2010. С. 111.
6. Сафронов Д.В., Профатилова И.А, Тарнопольский В.А, Ярославцев А.Б. Оливин–содержащие катодные материалы для литиевых источников тока. // Тезисы докладов третьего международного форума по нанотехнологиям Rusnanotech 2010. Москва 2010.
 7. Safronov D.V., Skundin A.M., Profatilova I.A., Tarnopolsky V.A., Yaroslavtsev A.B. Deintercalation kinetics of lithium ions in LiFePO_4 //18-th International conference on Solid State Ionics. Польша, Варшава 2011. P. 394.
 8. Кулова Т.Л., Новикова С.А., Сафронов Д.В., Скундин А.М., Ярославцев А.Б. Проводящие свойства и нестехиометрия электродных материалов на основе фосфата лития-железа и титаната лития // VIII Международная конференция фундаментальные проблемы электрохимической энергетики. Россия. Саратов. 2011. С. 258-261.
 9. Сафронов Д.В., Новикова С.А., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Ярославцев А.Б. Синтез и исследование материалов со структурой оливина состава $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($x=0-0.1$) // VIII Международная конференция фундаментальные проблемы электрохимической энергетики. Россия. Саратов. 2011. С. 381-383.
 10. Сафронов Д.В., Новикова С.А., Ярославцев А.Б. Термическая стабильность композиционных материалов на основе LiFePO_4 со структурой оливина // VIII Международная конференция фундаментальные проблемы электрохимической энергетики. Россия. Саратов. 2011. 384-387.
 11. Novikova S., Safronov D., Il'in A., Svitanko A., Yaroslavtsev A. Solid electrolytes based on phosphates: synthesis and properties // 10th International symposium “Systems with fast ionic transport”. Russia. Chernogolovka. 2012. P. 31.