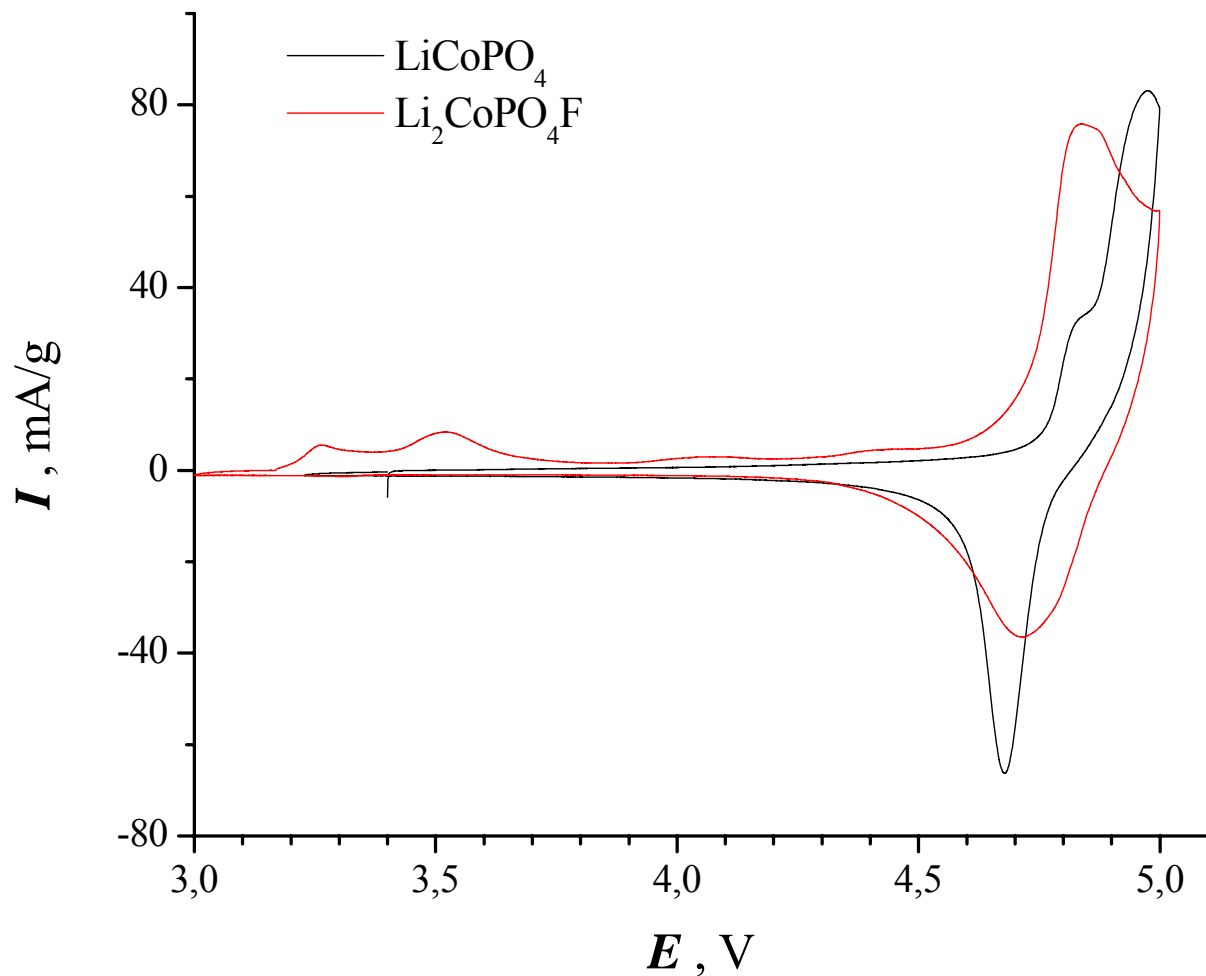


# $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ : результаты работы и дальнейшие перспективы

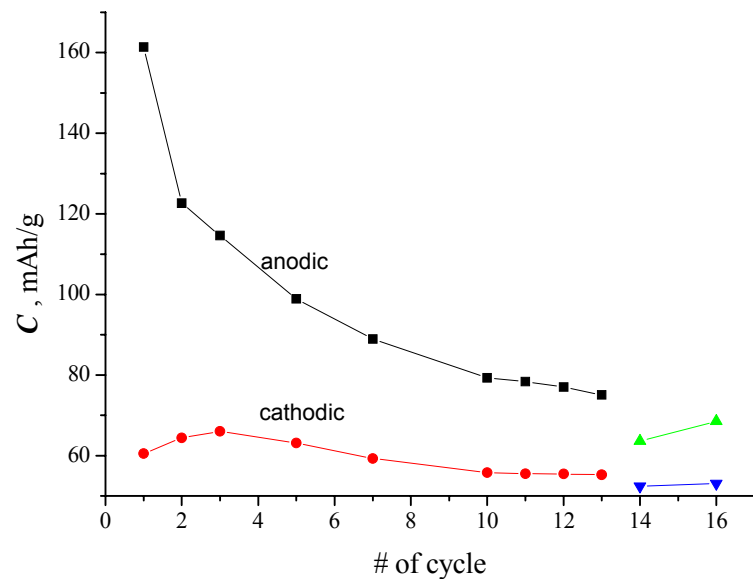
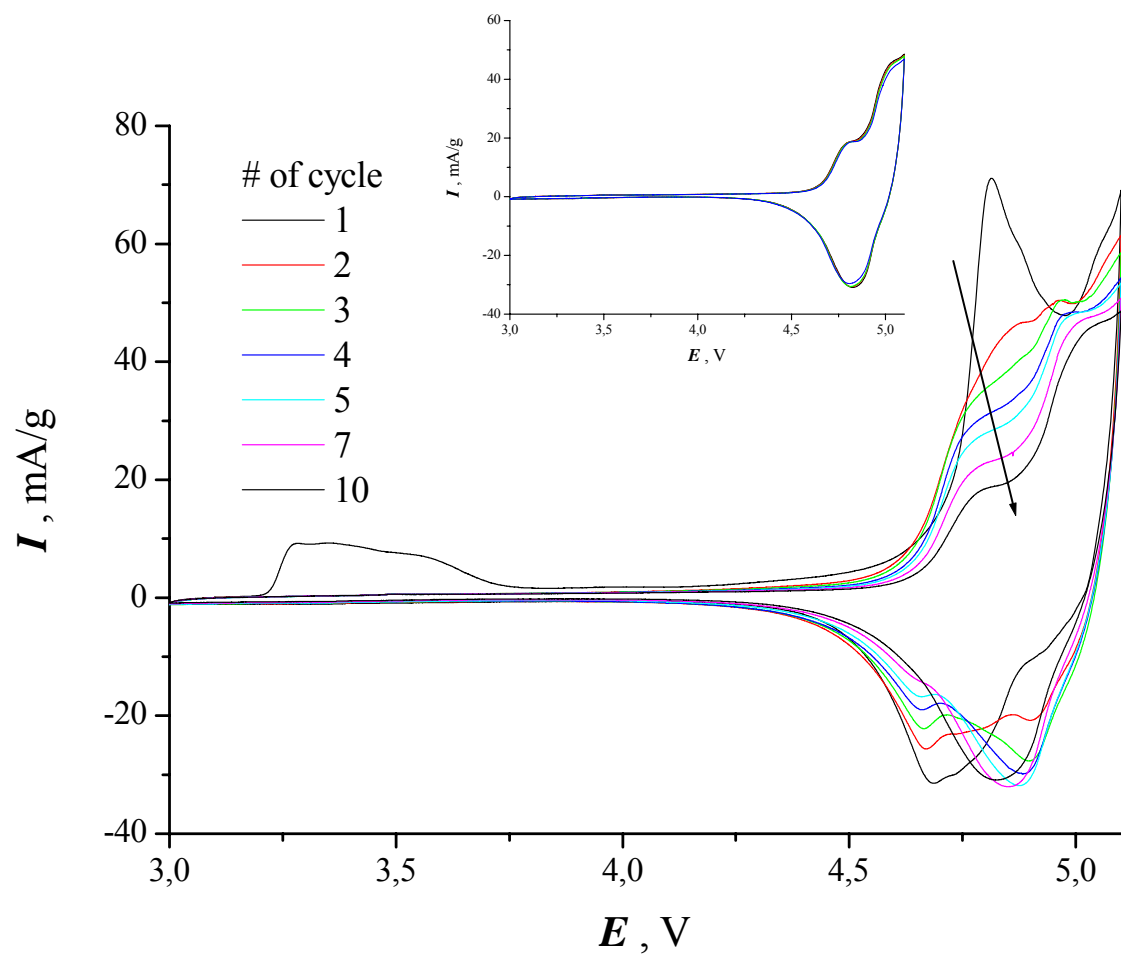
О, знал бы я, что так бывает,  
Когда решался на дебют...  
(Б. Пастернак)

## Обоснование выбора исследуемого материала



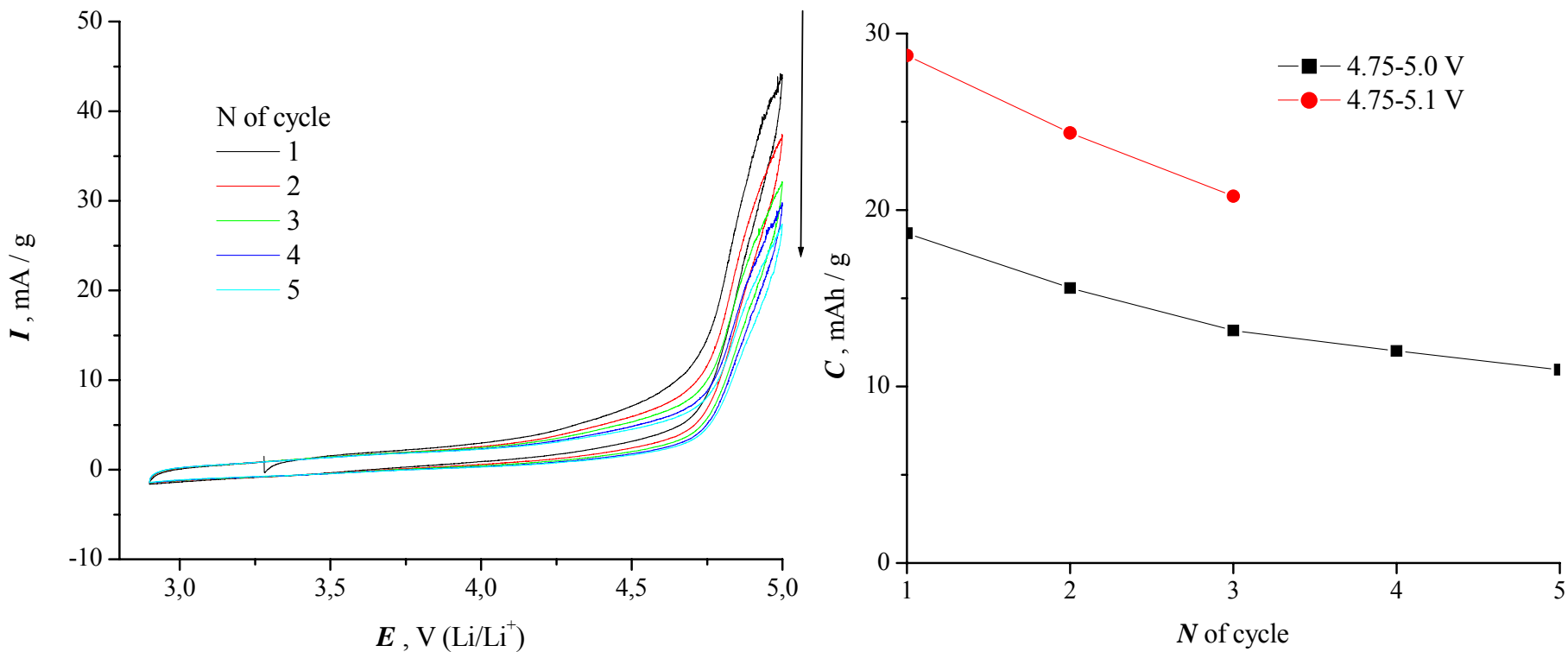
1. Мощность источника тока
2. Стабильность при циклировании
3. Электропроводность
4. Новизна
5. Стоимость (возможность замещения Co на Ni, Fe...)

# Циклическая вольтамперометрия: перераспределение заряда вследствие фазового перехода



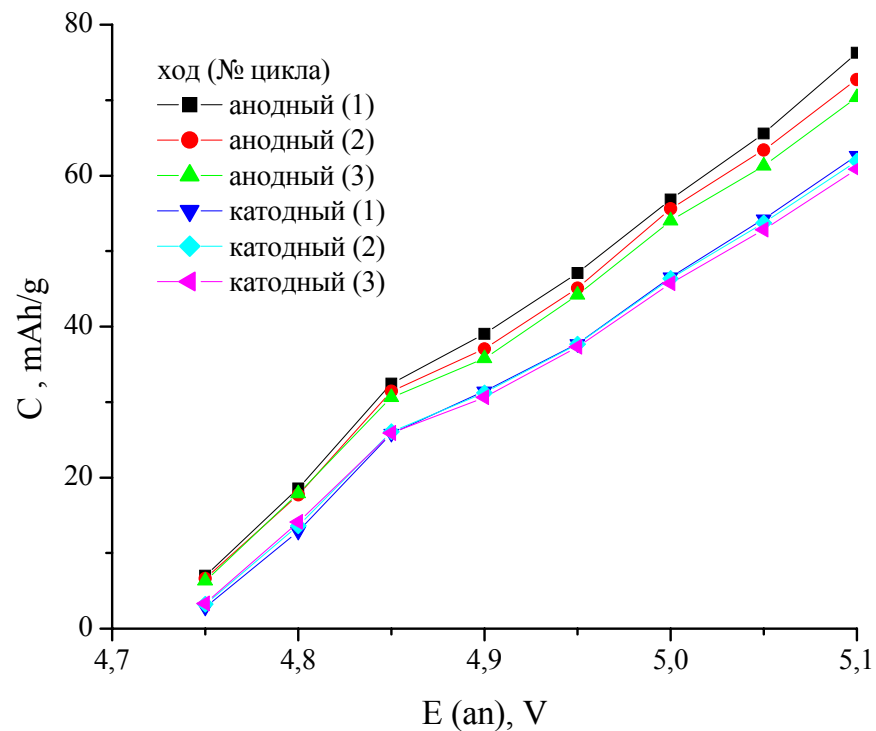
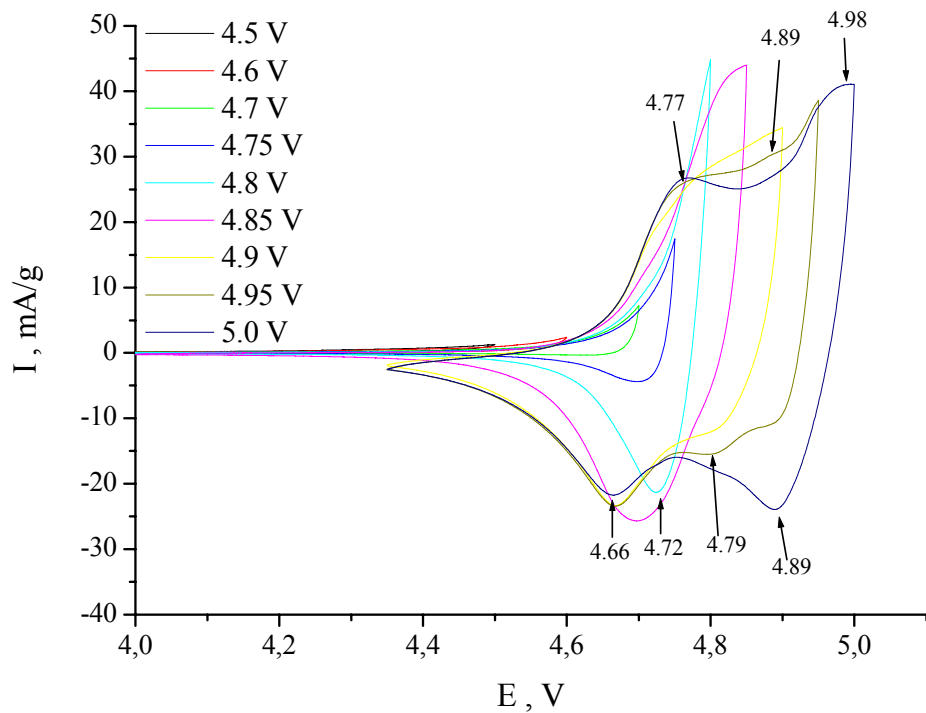
Скорость развертки  
50 мкВ/с

# Значительное различие в емкости на катодном и анодном ходе – следствие вклада фоновых процессов на саже

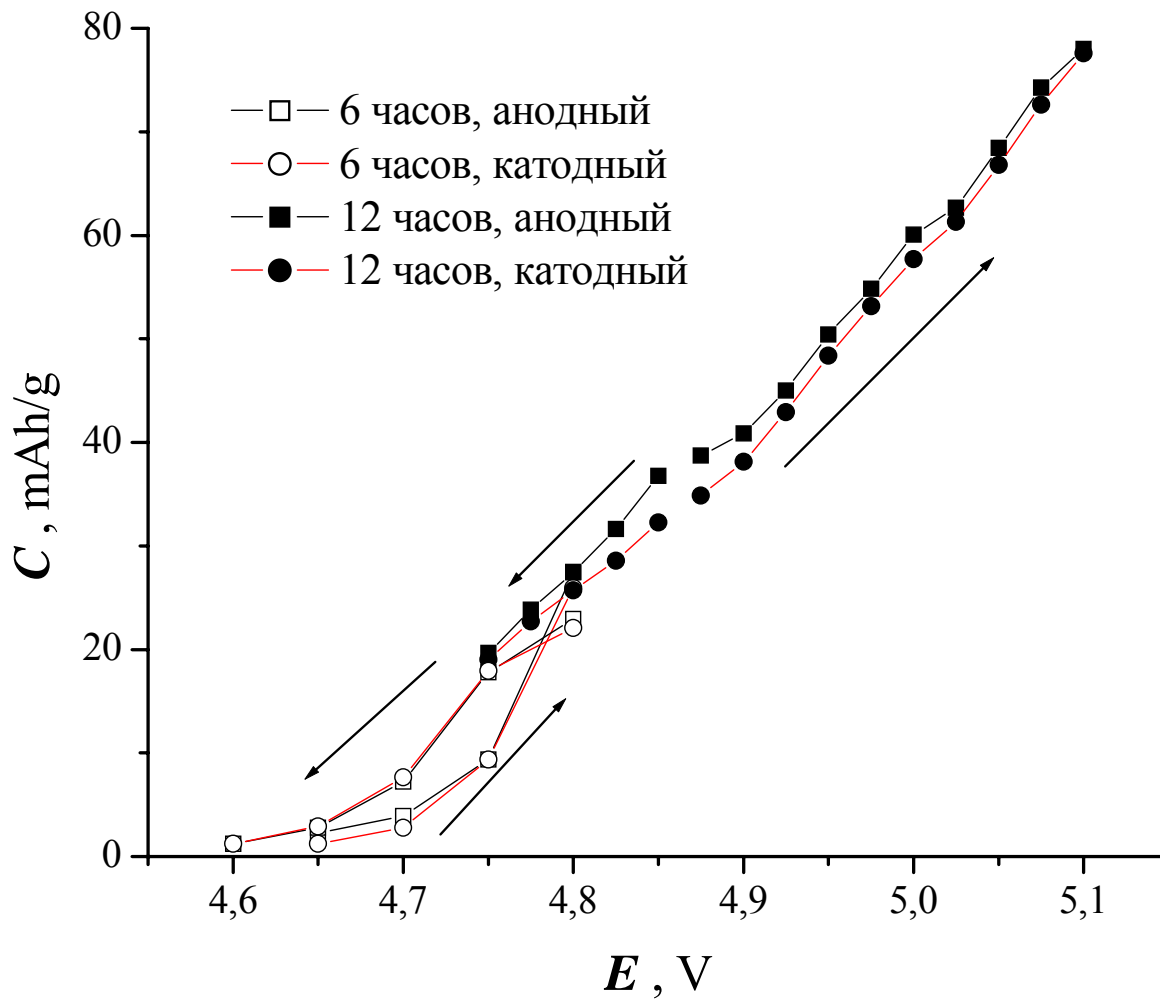


Вольтамперограммы фонового эл-да и зависимость вклада фоновых процессов в емкость

# SSCV с переменным анодным пределом циклирования: уточнение потенциала фазового перехода



# Уточнение емкостных характеристик электродов: гальваностатические измерения



Оценка эффективного коэффициента диффузии  $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$  на разных стадиях «старения» электрода.

Потенциал деинтеркаляции 4.8 В, интеркаляции 4.2 В.

(1) – гальваностатическая обработка до E не выше 4.8 В

(2) - не выше 4.85 В, затем обратно

(3) - до 5.1 В, затем обратно

Модель плоской диффузии (Коттрелл)

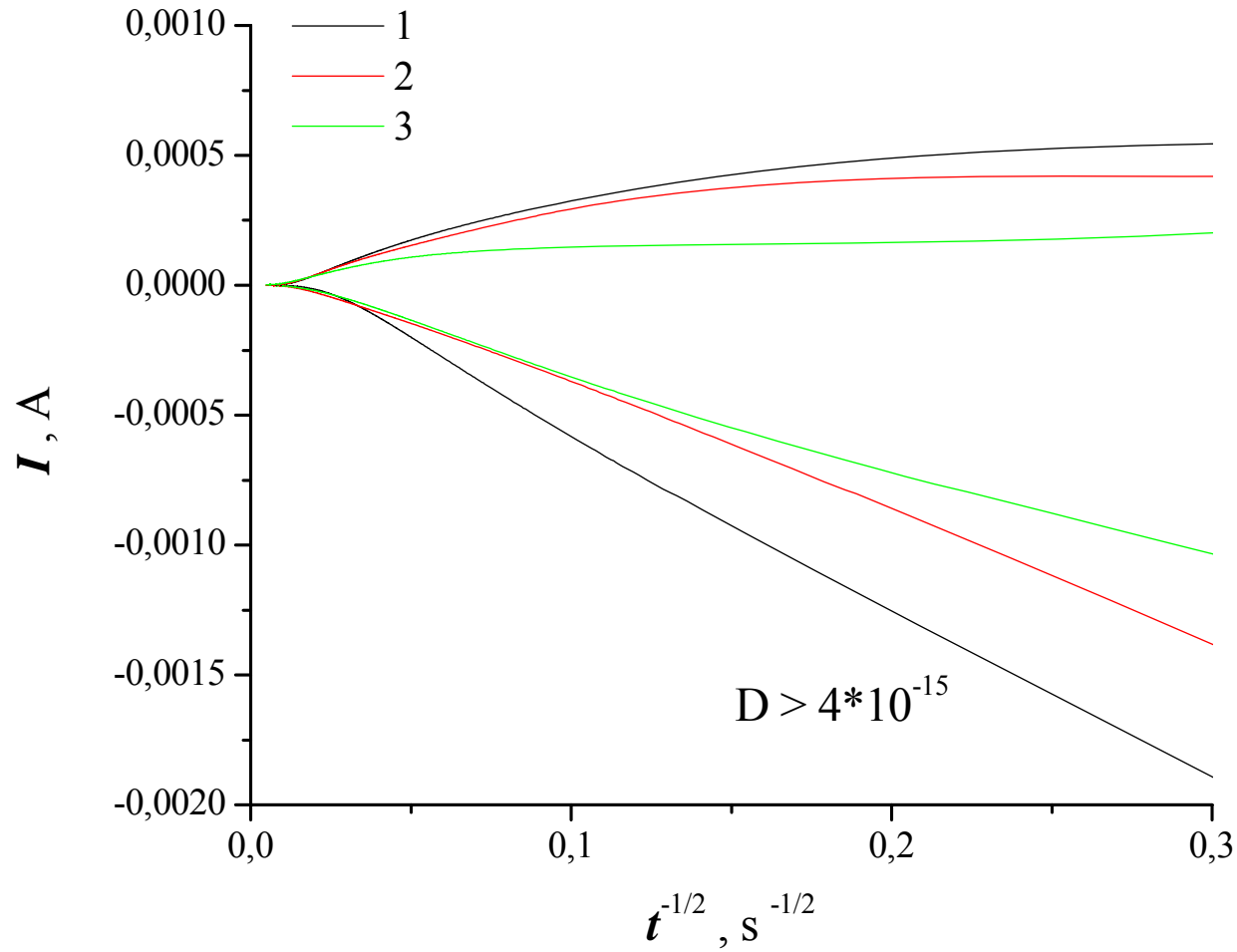
$$i = nFSCD^{1/2}\pi^{-1/2}t^{-1/2}$$

$$C \sim 3.5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/см}^3 \text{ (Li}_{1.75}\text{CoPO}_4\text{F)}$$

$$R \sim 0.5 \text{ мкм}, S \sim 30 \text{ см}^2$$

$$D^{1/2} \sim \eta / 10^5$$

# Спады тока в координатах Котрелла



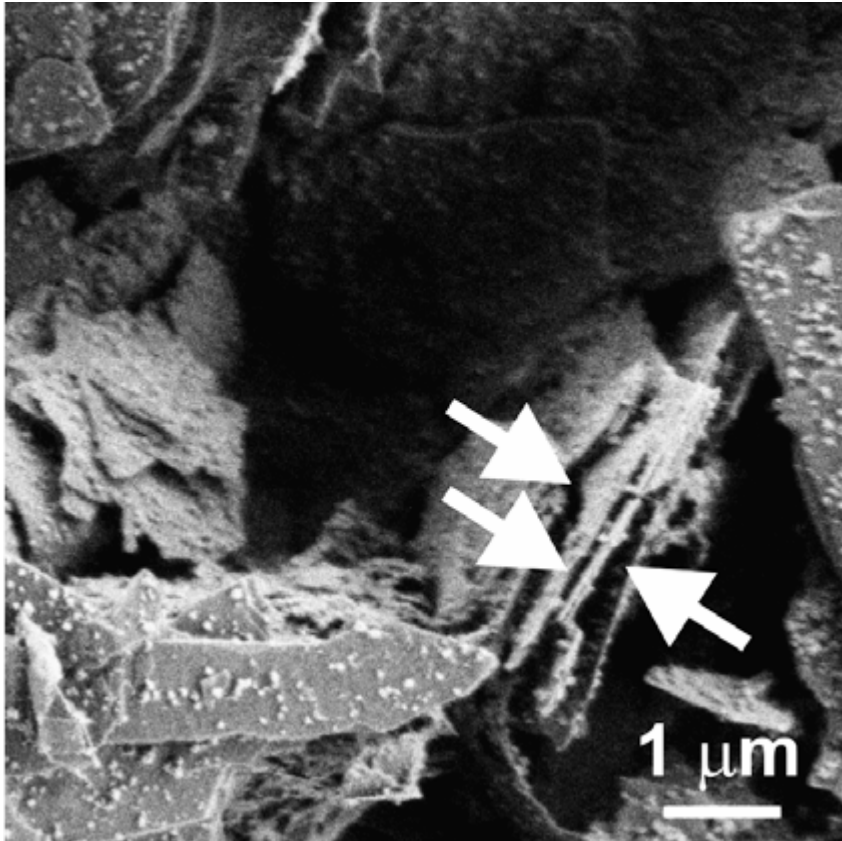


## Возможные причины наблюдаемого при «старении» электрода уменьшения эффективного коэффициента диффузии

Люди шли за летом.

Осень – следом.

(Ф.Г. Лорка)



1. Блокировка поверхности продуктами разложения электролита
2. Увеличение сопротивления электрода за счет деградации сажи

Wolfgang Markle at al.

CARBON 47 (2009) 2727–2732

## Выводы

1. Доказано наличие необратимого фазового перехода при циклировании электродных материалов на основе  $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$  с анодным пределом выше 4.8В.
2. Показано, заряд-разряд в изучаемой системе в диапазоне потенциалов 3.0-5.1 В сопровождается образованием непрерывного ряда твердых растворов  $\text{Li}_{2-x}\text{CoPO}_4\text{F}$ . Емкость в указанном диапазоне циклирования составляет  $\sim 80$  мАч/г.
3. Оцененное значение эффективного коэффициента диффузии для свежего электрода  $\geq 4 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>/с. Наблюдаемое при увеличении анодного предела циклирования уменьшение эффективного коэффициента диффузии может быть связано с частичной блокировкой поверхности продуктами деградации электролита, а также увеличением сопротивления электрода.

## Предложения

Заканчивать эти мучения в области неустойчивости электролита...