

DOMINIKA BASTER, WOJCIECH ZAJĄC, JANINA MOLENDAN*

CHEMICZNA MODYFIKACJA POWIERZCHNI LiFePO_4 DLA UZYSKANIA MATERIAŁU KATODOWEGO DLA OGNIW LITOWYCH O WYSOKIEJ POJEMNOŚCI

CHEMICAL SURFACE MODIFICATION OF LiFePO_4 AS CATHODE MATERIAL FOR HIGH DISCHARGE CAPACITY LITHIUM-ION BATTERIES

Streszczenie

W artykule przedstawiono opis syntezy nanometrycznego LiFePO_4 oraz metodę chemicznej modyfikacji powierzchni w celu uzyskania materiału katodowego dla ogniw typu *Li-ion* o wysokiej pojemności. Modyfikacja powierzchni polegała na poddaniu wyjściowego materiału działaniu atmosfery redukcyjnej (mieszanka Ar-H_2) w temperaturze 300°C . Przygotowane materiały katodowe użyto do konstrukcji ogniw o schemacie $\text{Li/Li}^+/\text{Li}_x\text{FePO}_4$. Najlepsze uzyskane ogniwa charakteryzowały się pojemnością rozładowania $158 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ w ciągu 10 pierwszych cykli pracy przy odwracalności wynoszącej 0,99.

Słowa kluczowe: LiFePO_4 , materiał katodowy, baterie *Li-ion*

Abstract

In this work, we presented a procedure of synthesis of the nano-sized LiFePO_4 and method of chemical surface modification in order to obtain cathode material for *Li-ion* batteries with high discharge capacity. The surface modification of LiFePO_4 were performed by annealing in reducing atmosphere (Ar-H_2 mixture) at 300°C . The LiFePO_4 powders were used as cathode material in $\text{Li/Li}^+/\text{Li}_x\text{FePO}_4$ cells. They exhibited high discharge capacity around $158 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ in first 10 cycles and excellent cyclic ability around 0.99.

Keywords: LiFePO_4 , cathode material, *Li-ion* batteries

* Mgr inż. Dominika Baster, dr inż. Wojciech Zajęc, prof. dr hab. inż. Janina Molenda, Katedra Energetyki Wodorowej, Wydział Energetyki i Paliw, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza.

1. Wstęp

Rozwój rynku samochodów elektrycznych i hybrydowych jest uzależniony od dostępności źródeł energii o wysokiej gęstości energii (iloczyn pojemności ogniwa i generowanego napięcia) i wysokiej gęstości prądu. Możliwość uzyskania wysokiej gęstości energii powoduje, iż Li-ion batteries znajdują obecnie powszechne zastosowanie w zasilaniu przenośnych urządzeń elektronicznych. Pojemność Li-ion batteries wymagana do zasilania samochodów hybrydowych jest około 500 razy większa w porównaniu z pojemnością dla przenośnej elektroniki, a do samochodu w pełni elektrycznego około 10^4 razy większa [1]. Oprócz wysokiej pojemności ogniwa równie ważnymi parametrami są ich: żywotność, bezpieczeństwo pracy, brak toksyczności oraz koszty produkcji. Ponieważ materiał katodowy stanowi aż 30% w kosztach produkcji całego ogniwa [1] i w dużej mierze decyduje o efektywności pracy, obecnie trwają intensywne poszukiwania nowych materiałów katodowych dla akumulatorów litowych spełniających powyższe wymagania [2, 3].

Jednym z najbardziej obiecujących materiałów katodowych jest fosforan litowo-żelazowy LiFePO_4 potocznie zwany fosfooliwinem o strukturze tryfilitu i grupie przestrzennej *Pnma* [4, 5]. LiFePO_4 ma liczne zalety, takie jak: wysoka pojemność teoretyczna ($170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), wysokie napięcie pracy (3,45 V) oraz wysoka stabilność chemiczna względem elektrolitów używanych w ogniwach litowych [4–6]. Niestety wykazuje zbyt niskie przewodnictwo elektryczne rzędu $10^{-9} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w temperaturze pokojowej oraz niskie przewodnictwo jonowe uwarunkowane jednowymiarowymi drogami dyfuzji jonów litu wzdłuż kierunku [010] [7, 8].

Obecnie najważniejsze wyzwanie w zastosowaniu fosfooliwinu jako materiału katodowego stanowi uzyskanie pojemności ładowania/rozładowania zbliżonej do teoretycznej dla dużych prądów. W celu poprawy jego właściwości modyfikuje się proces syntezy w kierunku uzyskania nanometrycznego materiału oraz stosuje się dodatki węglowe [9–12]. Najkorzystniejsze jest otrzymanie nanometrycznych cząstek w kształcie płytek z wyeksponowaną powierzchnią [010], co powinno zwiększyć efektywność procesu wymiany powierzchniowej jonów litu między katodą a elektrolitem i w rezultacie obniżyć polaryzację elektrody oraz poprawić wydajność prądową całego ogniwa [13]. Jednak jednowymiarowe drogi dyfuzji dla jonów litu łatwo ulegają zablokowaniu przez defekty punktowe jonów litu i żelaza, dystorsje oraz przez różnego rodzaju zanieczyszczenia [6]. Szczególnie istotna jest ochrona materiału przed utlenieniem jonów Fe^{2+} do elektrochemicznie nieaktywnych jonów Fe^{3+} ; chociaż wpływ obecności jonów Fe^{3+} na wydajność prądową ogniwa jest wciąż dyskusyjny [6]. Utlenianie materiału może zachodzić podczas syntezy na skutek kontaktu z powietrzem lub innymi utleniaczami [14–16] oraz podczas wygrzewania w argonie pod wpływem śladowych ilości tlenu. W szczególności niskotemperaturowe metody syntezy drobnokrystalicznych materiałów mogą narażać reagenty na kontakt z czynnikami utleniającymi. Aby zapobiec temu procesowi, uzyskany podczas syntezy materiał poddaje się dodatkowej obróbce termicznej mającej na celu redukcję powstających jonów Fe^{3+} .

W artykule przedstawiono procedurę syntezy nanometrycznego LiFePO_4 metodą strącania z roztworu opisaną w [10, 11, 12]. Badano wpływ składu atmosfery obróbki termicznej na właściwości elektrochemiczne ogniwa zbudowanych w oparciu o uzyskany materiał. Określono przebieg krzywych woltamperometrycznych, pojemność właściwą materiału katodowego, odwracalność pracy ogniwa oraz jego stabilność podczas cyklicznego ładowania i rozładowania.

2. Procedura eksperymentalna

Proszek LiFePO_4 otrzymano metodą zaproponowaną przez Delacourta [10]. Substraty: $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Chempur, 99%, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Fluka, 99,5% i H_3PO_4 , stężony (85%), Chempur, cz.d.a. rozpuszczono w mieszaninie wody i glikolu etylowego w stosunku objętościowym 1:1. Do wrzącej mieszaniny roztworu FeSO_4 o stężeniu $0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ i roztworu H_3PO_4 o stężeniu $0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ dodawano powoli roztwór LiOH o stężeniu $0,3\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ w celu zneutralizowania pH. Strącony szarozielony osad starzono przez 16 h pod chłodnicą zwrotną w temperaturze wrzenia. Uzyskany materiał odsączono, przemyto kilkakrotnie wodą destylowaną i suszono przez 12 h w temperaturze 70°C . Następnie produkt wygrzano w temperaturze 300°C przez 12 h w trzech różnych atmosferach: (i.) w argonie o wysokiej czystości ($25\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{O}_2 < 0,0005\%$ obj.); (ii.) w mieszaninie składającej się z 5 %obj. H_2 w argonie ($25\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$); (iii.) w mieszaninie składającej się z 10 %obj. H_2 w argonie ($25\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$).

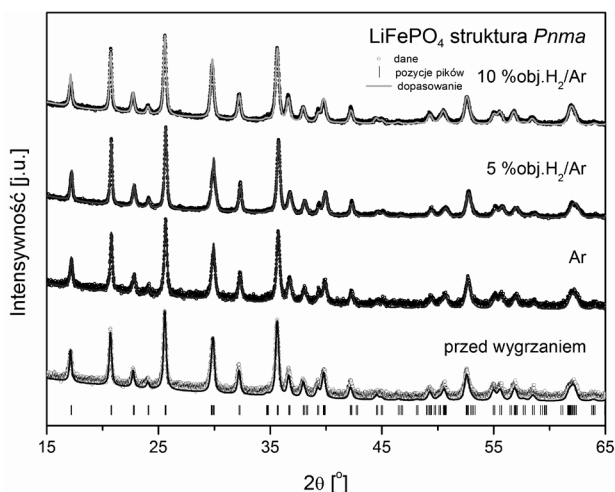
Skład fazowy otrzymanych materiałów, ich strukturę krystaliczną oraz wielkość krystalitów wyznaczono metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD) z użyciem dyfraktogramu rentgenowskiego Panalytical Empyrean wyposażonego w lampę z anodą miedzianą. Parametry struktury krystalicznej uzyskanych materiałów wyznaczono z zastosowaniem metody Rietvelda za pomocą oprogramowania GSAS/EXPGUI [17, 18]. Mikrostrukturę proszków określono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) FEI Nova Nano SEM200. Przed pomiarem próbki zostały pokryte warstwą amorficznego węgla w celu wprowadzenia ładunku.

Do otrzymanych materiałów dodano grafit (Fluka, purum, $<0,1\text{ mm}$) i sadzę (acetylene carbon black, Alfa Aesar, 99,9%) w proporcji 3:2, a następnie ucierano w moździerzu w atmosferze ochronnej argonu o wysokiej czystości. Uzyskane materiały katodowe wykorzystano do konstrukcji ogniw litowych. Jako substancję wiążącą pastę katodową zastosowano difluorek poliwinylidenu (PVDF, Aldrich) w ilości odpowiadającej 5 %wag. w końcowym materiale. Rozpuszczalnikiem dla PVDF oraz cieczą dyspergującą i zapewniającą właściwą lepkość był N-metylo-2-pirolidon (Aldrich 99,5%), który usuwano przez odparowanie w końcowej fazie przygotowania warstwy katodowej. W celu przygotowania warstw katodowych pastę katodową rozprowadzano na folii aluminiowej, następnie suszono w temperaturze 70°C , wycinano krążki o średnicy około 1 cm, prasowano pod naciskiem $2\text{ t}\cdot\text{cm}^{-2}$ a następnie ponownie wygrzewano w temperaturze 80°C w atmosferze argonu o wysokiej czystości. Anodę testowanych ogniw stanowił metaliczny lit (Alfa Aesar, 99,9%, folia o grubości 1,5 mm), a jako elektrolit użyto roztworu LiPF_6 (Aldrich, 99,99%) o stężeniu $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ w EC/DEC w stosunku objętościowym 1:1; EC = węglan etylenu (Aldrich, 99%), DEC – węglan dietylu (Aldrich, 99%). Do montażu ogniw zastosowano obudowy typu CR2032. Ogniwa przygotowywano i zamykano w atmosferze ochronnej argonu o wysokiej czystości ($\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} < 1\text{ ppm}$) w komorze manipulacyjnej model UNILAB firmy M. Braun Inertgas – Systeme GmbH.

Przygotowane ogniwa poddano cyklicznemu ładowaniu i rozładowaniu za pomocą amperostatu KEST electronics 32k z szybkością C/10, C/5, C/2, 1C, 2C, 5C, 10C, (szybkość 1C oznacza wartość prądu ładowania lub rozładowania konieczną do osiągnięcia całkowitej teoretycznej pojemności ogniwa w czasie 1 h). Dla każdej szybkości zarejestrowano 10 pierwszych cykli ładowania/rozładowania. Górne i dolne napięcia odcięcia wynosiły odpowiednio 4,4 i 2,5 V. Pomiary woltamperometryczne przeprowadzono z użyciem analizatora elektrochemicznego Autolab PGSTAT302 w zakresie napięć 2,4–4,5 V z szybkością skanowania $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

3. Wyniki i dyskusja

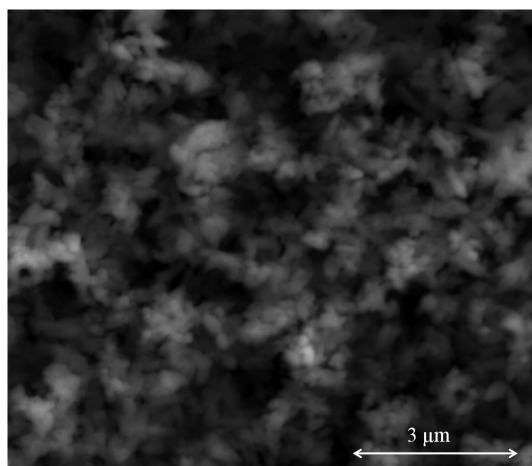
Dyfraktogram rentgenowski dla LiFePO_4 po syntezie oraz materiału wygrzewanego w temperaturze 300°C w trzech różnych atmosferach wraz z dopasowaniem metodą Rietvelda przedstawiono na rys. 1. Wartości współczynników dopasowania R_p , R_{wp} i χ^2 mieściły się odpowiednio w zakresie 0,78–4,58%, 1,01–5,80%, 0,789–1,631, co świadczy o dopasowaniu wysokiej jakości. Analiza uzyskanych dyfraktogramów potwierdziła, iż we wszystkich przypadkach otrzymano jednofazowy LiFePO_4 o strukturze tryfilitu – układ rombowy, grupa przestrzenna $Pnma$. Średnia wielkość krystalitów LiFePO_4 po syntezie wyznaczona metodą Scherrera wynosiła 35 nm. Rozmiary krystalitów LiFePO_4 wygrzewanego w temperaturze 300°C w atmosferze argonu, 5 %obj. H_2 w argonie i 10 %obj. H_2 w argonie były równe odpowiednio 35, 36, 34 nm. Uzyskany wynik wskazuje na poprawny dobór temperatury wygrzewania, ponieważ nie zaobserwowano znaczącego rozrostu krystalitów, a wygrzewanie w atmosferze zarówno obojętnej, jak i redukcyjnej nie spowodowało zmian struktury krystalicznej LiFePO_4 . Stosowanie atmosfery redukcyjnej pozwala na redukcję zanieczyszczeń zawierających Fe^{3+} powstających podczas syntezy i aktywację powierzchni ziaren (por. [12]).



Rys. 1. Dyfraktogram rentgenowski wraz z dopasowaniem Rietvelda dla proszku LiFePO_4 po syntezie i proszków wygrzanych w temperaturze 300°C w atmosferze o różnym składzie

Fig. 1. XRD pattern of LiFePO_4 powder with Rietveld refinement after synthesis and after annealing at 300°C in various atmospheres

Na rysunku 2 przedstawiono morfologię proszku LiFePO_4 wygrzewanego w temperaturze 300°C w atmosferze mieszaniny składającej się z 5 %obj. H_2 w argonie. Jak to opisano we wcześniejszej pracy, wyjściowy materiał po syntezie składa się z płytkowych ziaren o wielkości $50 \times 500 \times 500$ nm [11]. Wygrzewanie w 300°C spowodowało pewną modyfikację kształtu ziaren oraz wzrost ich izotropowości, lecz średni rozmiar ziaren pozostał w przybliżeniu na stałym poziomie. Być może na zmianę morfologii wpływa zmiana stopnia hydroksylacji powierzchni wywołana wygrzewaniem materiału w atmosferze redukcyjnej.



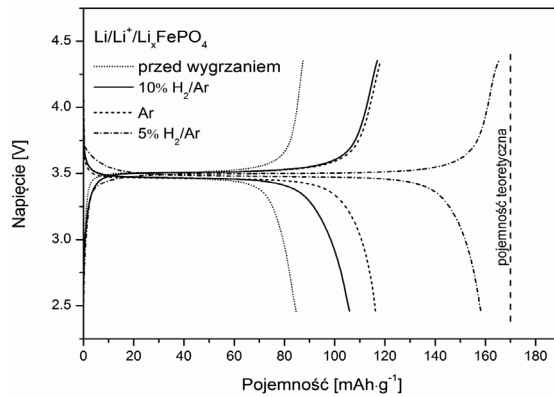
Rys. 2. Obraz SEM przedstawiający mikrostrukturę proszku LiFePO_4 po wygrzewaniu w temperaturze 300°C w atmosferze 5 %obj. H_2 w argonie

Fig. 2. SEM image of the LiFePO_4 powder after annealing at 300°C in %obj. H_2/Ar atmosphere

Porównanie krzywych ładowania i rozładowania pod obciążeniem prądowym C/10 ogniw, w których materiał katodowy preparowano trzema metodami zaprezentowano na rys. 3. Zgodnie z przebiegiem charakterystyk napięcie pracy (rozładowania) ogniwa, w którym LiFePO_4 wygrzewano w mieszaninie składającej się z 5 %obj. H_2 w argonie znajdowało się w zakresie 3,48–3,50 V. Dla pozostałych ogniw zakres ten wynosił 3,46–3,51 V. Z wykresu wynika, że najwyższe napięcie oraz najniższą polaryzację osiągnięto dla ogniwa, którego materiał katodowy przygotowano przez wygrzanie w 5 %obj. H_2 w argonie. Pojemność rozładowania tego ogniwa wynosiła $158 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, co stanowi 93% pojemności teoretycznej fosfooliwinu. Pozostałe ogniwa charakteryzowały się niższymi napięciami pracy o zbliżonych wartościach oraz większą polaryzacją, natomiast różniły się znacząco pojemnością rozładowania. Dla porównania wartości pojemności rozładowania wszystkich ogniw pod różnymi obciążeniami prądowymi w piątym cyklu pracy zestawiono w Tabeli 1. Na rys. 4 przedstawiono zależność pojemności rozładowania ogniw $\text{Li}/\text{Li}^+/\text{Li}_x\text{FePO}_4$ od natężenia prądu rozładowania. Na podstawie wykresu można stwierdzić, że wraz ze wzrostem szybkości rozładowania pojemność rozładowania maleje. Wraz ze wzrostem obciążeń prądowych od C/10 do 1C następowało monotoniczne (w przyjętym układzie współrzędnych) zmniejszanie się pojemności rozładowania ogniw. Zależność pojemności rozładowania od liczby cykli pracy (rys. 5) pokazuje, iż przygotowane ogniwa i materiały katodowe pracują w sposób stabilny i ich pojemność rozładowania praktycznie nie ulega pogorszeniu w ciągu pierwszych 10 cykli pracy.

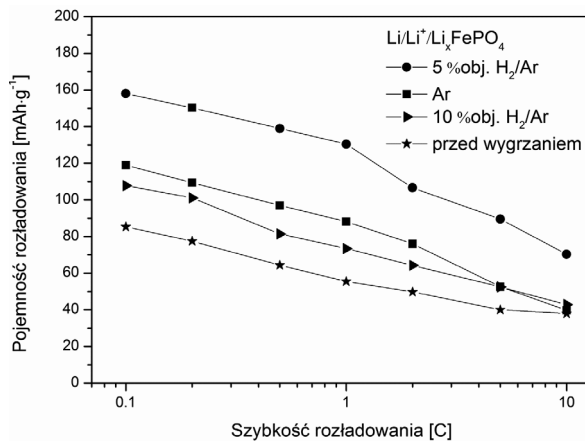
Zestawienie pojemności rozładowania ogniw Li/Li⁺/Li_xFePO₄ dla różnych szybkości rozładowania

| Metoda modyfikacji chemicznej powierzchni | Pojemność rozładowania [mAh·g ⁻¹] | | | | | | |
|---|---|-----|-----|-----|-----|----|-----|
| | C/10 | C/5 | C/2 | 1C | 2C | 5C | 10C |
| 10 %obj. H ₂ /Ar | 108 | 101 | 81 | 73 | 64 | 52 | 43 |
| 5 %obj. H ₂ /Ar | 158 | 150 | 139 | 130 | 107 | 90 | 70 |
| Ar | 119 | 109 | 109 | 88 | 76 | 53 | 40 |
| Przed wygrzaniem | 85 | 77 | 64 | 55 | 50 | 40 | 38 |



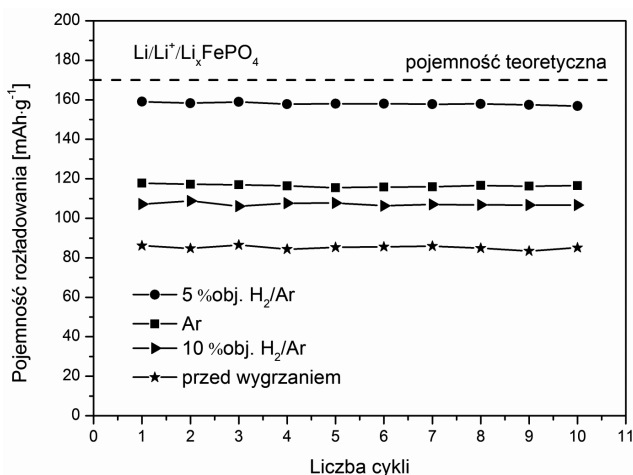
Rys. 3. Krzywe ładowania i rozładowania ogniw Li/Li⁺/Li_xFePO₄ pod obciążeniem prądowym C/10

Fig. 3. The charge-discharge curves of the Li/Li⁺/Li_xFePO₄ cells at rate C/10



Rys. 4. Zależność pojemności rozładowania od szybkości rozładowania ogniw Li/Li⁺/Li_xFePO₄

Fig. 4. Rate performance of the Li/Li⁺/Li_xFePO₄ cells

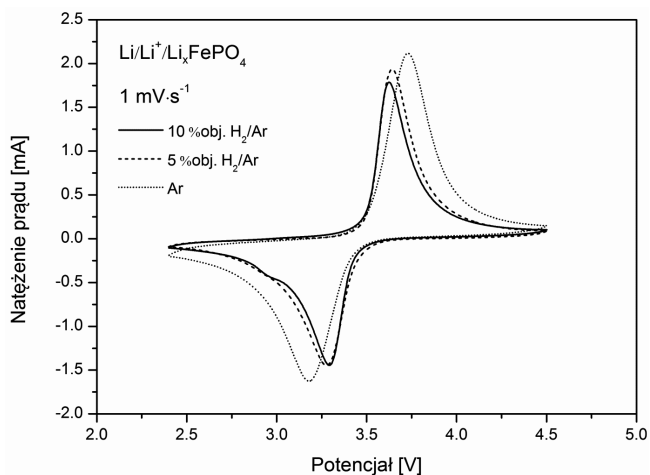


Rys. 5. Pojemność rozładowania ogniw $\text{Li/Li}^+/\text{Li}_x\text{FePO}_4$ w kolejnych cyklach

Fig. 5. Discharge capacity of the $\text{Li/Li}^+/\text{Li}_x\text{FePO}_4$ cells after consecutive cycles

Woltamperogramy cykliczne dla ogniw uzyskane w zakresie napięć 2,4–4,5 V przy szybkości polaryzacji $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ przedstawiono na rys. 6. Pik anodowy odpowiada procesowi delitacji LiFePO_4 (ładowaniu ogniwa), natomiast pik katodowy związany jest z litiacją FePO_4 , czyli rozładowaniem ogniwa. Różnice potencjałów pomiędzy pikiem utleniania, a pikiem redukcji dla materiału wygrzewanego w argonie, w 5 %obj. H_2 w argonie oraz w 10 %obj. H_2 w argonie wynoszą odpowiednio 0,33, 0,41, 0,55 V, a średnie potencjały pików anodowego i katodowego wszystkich ogniw są równe 3,46 V.

Wygrzewanie materiału w argonie spowodowało usunięcie zanieczyszczeń powstałych w procesie syntezy, co przyczyniło się do wzrostu pojemności rozładowania tego materiału w stosunku do materiału niewygrzewanego. Jednak wartość ta nadal odbiega znacznie od wartości teoretycznej pojemności fosfooliwinu, ponieważ 25% zawartego w nim żelaza stanowią nieaktywne elektrochemicznie jony Fe^{3+} [12]. Dopiero na skutek wygrzewania w mieszaninie redukcyjnej (5 %obj. H_2/Ar) jony Fe^{3+} uległy redukcji do elektrochemicznie aktywnych jonów Fe^{2+} , co pozwoliło uzyskać pojemność materiału zbliżoną do pojemności teoretycznej. Zastosowanie mieszaniny redukcyjnej o zwiększonej zawartości wodoru (10 %obj. H_2/Ar) nie przyniosło efektu w postaci dalszego wzrostu pojemności rozładowania. Przypuszcza się, że mieszanina silnie redukująca mogła spowodować częściową redukcję LiFePO_4 do fosforków lub innych związków, które wydzielone w postaci fazy amorficznej nie można było zidentyfikować z użyciem metody dyfrakcji promieni rentgenowskich.



Rys. 6. Woltamperogramy cykliczne ogniwa $\text{Li}/\text{Li}^+/\text{Li}_x\text{FePO}_4$

Fig. 6. Cyclic voltammograms curves of $\text{Li}/\text{Li}^+/\text{Li}_x\text{FePO}_4$ cells

4. Wyniki i dyskusja

Ogniwa przygotowane z materiału katodowego wygrzewanego w 5 %obj. H_2 w aronie charakteryzowały się najwyższą pojemnością rozładowania, która przy szybkości rozładowania $C/10$ wynosiła $158 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Niższą pojemność osiągały ogniwa zmontowane z LiFePO_4 wygrzewanego w argonie. Z przeprowadzonych badań wynika, że przyczynę stanowią zanieczyszczenia materiału po syntezie elektrochemicznie nieaktywnymi jonami Fe^{3+} , które zostały zredukowane przez wygrzanie w mieszaninie redukcyjnej. Dla materiału wygrzanego w atmosferze silnie redukcyjnej (10 %obj. H_2 w aronie) zarejestrowano najniższe wartości pojemności rozładowania spośród materiałów modyfikowanych powierzchniowo. W wyniku redukcji najprawdopodobniej powstały elektrochemicznie nieaktywne zanieczyszczenia, np. fosforkami żelaza. Na dyfraktogramie rentgenowskim nie zidentyfikowano obecności innych faz, ponieważ zanieczyszczenia te mogą występować w postaci amorficznej.

Praca została dofinansowana przez UE w ramach środków Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka w ramach projektu UDA-POIG 01.01.02-00-108/09-03 oraz przez Europejski Instytut Innowacji i Technologii w ramach projektu KIC InnoEnergy NewMat.

Literatura

- [1] Molenda J., *Material problems and prospects of Li-ion batteries for vehicles applications*, *Funct. Mat. Lett.*, 4, 2011, 107-112.
- [2] Goodenough J.B., *Cathode materials: A personal perspective*, *J. Power Sources*, 174, 2007, 996-1000.

- [3] Goodenough J.B., Kim Y., *Challenges for Rechargeable Li Batteries*, Chem. Mater., 22, 2010, 587-603.
- [4] Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Goodenough J.B., *Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*, J. Electrochem. Soc., 144, 4, 1997, 1188-1194.
- [5] Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Masquelier C., Okada S., Goodenough J.B., *Effect of Structure on the Fe^{3+}/Fe^{2+} Redox Couple in Iron Phosphate*, J. Electrochem. Soc., 144, 1997, 1609-1613.
- [6] Yuan L., Wang Z., Zhang W., Hu X., Chen J., Huang Y., Goodenough J.B., *Development and challenges of $LiFePO_4$ cathode material for lithium-ion Batteries*, Energy and Environ. Sci., 2011, 4, 269-284.
- [7] Tarascon J.-M., Armand M., *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*, Nature, 414, 2001, 359-367.
- [8] Molenda J., *Lithium-ion batteries – state of art. Novel phospho-olivine cathode materials*, Mater. Sci.-Poland, 24, 2006, 61-67.
- [9] Bruce P.G., Scrosati B., Tarascon J.M., *Nanomaterials for rechargeable lithium batteries*, Angew. Chem., Int. Ed., 47, 2008, 2930-2946.
- [10] Delacourt C., Poizot P., Levasseur S., Masquelier C., *Size effects on carbon-free $LiFePO_4$ powders: The key to superior energy density*, Electrochem. Solid-State Lett., 9, 2006, A352-A355.
- [11] Zajac W., Rusinek D., Molenda J., *Synteza i właściwości $LiFePO_4$ – materiału katodowego dla ogniw typu Li-ion otrzymanego metodą niskotemperaturową*, Ceramic Mater., 63, 2011, 261-265.
- [12] Zajac W., Marzec J., Maziarz W., Rakowska A., Molenda J., *Evolution of Microstructure and Phase Composition upon Annealing of $LiFePO_4$ Prepared by a Low Temperature Method*, Funct. Mater. Lett., 4, 2011, 117-122.
- [13] Fisher C.A.J., Islam M.S., *Surface structures and crystal morphologies of $LiFePO_4$: relevance to electrochemical behaviour*, J. Mater. Chem., 18, 2008, 1209-1215.
- [14] Yamada A., Chung S.C. and Hinokuma K., *Crystal Chemistry of the Olivine-Type $Li(Mn_yFe_{1-y})PO_4$ and „ $(Mn_yFe_{1-y})PO_4$ as Possible 4 V Cathode Materials for Lithium Batteries*, J. Electrochem. Soc., 148, 2001, A224-A967.
- [15] Julien C.M., Manger A., Ait-Salah A., Massot M., Gendron F., Zaghbi K., *Nanoscope scale studies of $LiFePO_4$ as cathode material in lithium-ion batteries for HEV application*, Ionics, 13, 2007, 395-411.
- [16] Ait Salah A., Mauger A., Julien C.M. Gendron F., *Nano-sized impurity phases in relation to the mode of preparation of $LiFePO_4$* , Mater. Sci. Eng., B, 129, 2006, 232-244.
- [17] Larson A.C., Von Dreele R.B., *GSAS General Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 2004.
- [18] Toby B.H., *EXPGUI, a graphical user interface for GSAS*, J. Appl. Cryst., 34, 2001, 210.