

УДК 546.3+621.355

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ Li-ВМІСНОЇ ФАЗИ НА ОСНОВІ $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$

В. Кордан*, О. Заремба, І. Ощиповський, П. Демченко, В. Павлюк

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: vasyk.kordan@lnu.edu.ua

Li-вмісний твердий розчин включення на основі сполуки $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ (власний структурний тип, просторова група $P-1$, символ Пірсона $aP17$) синтезовано електрохімічним методом під час інтеркаляції літію. Методом рентгенівської дифракції порошку досліджено кристалічну структуру утвореної фази; методами скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії вивчено морфологію поверхні та склад зразка. Згідно з рентген-флуоресцентним спектральним аналізом співвідношення Cu/P становить 2,52 для вихідного зразка та 2,45 – після інтеркаляції літію, що добре узгоджується із номінальним складом зразка. Збільшення вмісту фосфору після інтеркаляції літію обумовлене адсорбцією аніонів $[\text{PF}_6^-]$ на поверхні зерен електродного матеріалу. Внаслідок включення літію у порожнечі кристалічної структури зростають параметри елементарної комірки: $a = 5,20298(9) \rightarrow 5,20401(7) \text{ \AA}$, $b = 5,29851(9) \rightarrow 5,29991(8) \text{ \AA}$, $c = 7,60715(13) \rightarrow 7,60889(11) \text{ \AA}$, $\alpha = 82,4944(10) \rightarrow 82,4931(8)^\circ$, $\beta = 89,8368(11) \rightarrow 89,8309(8)^\circ$, $\gamma = 68,2629(9) \rightarrow 68,2595(7)^\circ$, $V = 192,897(6) \rightarrow 193,026(5) \text{ \AA}^3$. Полікристалічний зразок $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ містить пластинчасті кристаліти товщиною 0,2–0,4 мкм і довжиною до 5 мкм. Унаслідок електрохімічних процесів відбувається незначне збільшення розмірів кристалітів через агрегацію з компонентами електроліту. Розміри агрегатів становлять 1–5 мкм.

Ключові слова: електрохімічний синтез, рентгенівська порошкова дифракція, катодний матеріал, літій-іонні акумулятори.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6401.147>

1. Вступ

Сполуки із шаруватою структурою чи вакантними каналами є цікавими функціональними матеріалами. Проводячи хімічний тюнінг, можна керувати їхніми фізико-хімічними властивостями (електрохімічними, електротранспортними, магнітними тощо). Під час електрохімічних процесів у кристалічну структуру таких фаз можна інтеркалювати літій чи натрій. Ємність електродних матеріалів добре корелює із розміром вакантних порожнеч та стабільністю матеріалу. Варто зазначити, що леговані композити є перспективними в галузі гетерогенного каталізу, особливо це цікаво за наявності аніонних дефектів чи елемента зі змінним ступенем окиснення. Високоентропійні системи, наприклад, $[(\text{Bi}, \text{Na})_{1/5}(\text{La}, \text{Li})_{1/5}(\text{Ce}, \text{K})_{1/5}\text{Ca}_{1/5}\text{Sr}_{1/5}]\text{TiO}_3$, проявляють комплексні фізико-хімічні характеристики [1, 2]. Такі сполуки містять декілька елементів, що можуть перебувати у змішаних ступенях окиснення.

Складні фосфати перехідних металів володіють багатьма цікавими властивостями – наявність жорсткої групи PO_4^{3-} часто сприяє утворенню структур з великою кількістю пустот, придатних до інтеркаляції атомів малого розміру. Прикладами таких сполук є фосфат FePO_4 та його похідна FePO_4F , які є відомими матеріалами для літєвих акумуляторів. Сполука $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$, кристалічну структуру якої вперше досліджено у праці [3], містить чимало досить великих пустот. Відомо, що цю сполуку можна легувати галогенідами лужних металів з утворенням $(\text{CsX})\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [3, 4]. У цих сполуках також простежується магнітна фрустрація атомів Cu завдяки утворенню ними сіток КагOME [4]. Включення атомів великого розміру “розкриває” великі пустоти в триклінній структурі $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ і переводить її в тригональну $(\text{MX})\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{T}^{5+}\text{O}_4)_2$ із одночасним сильним збільшенням об’єму елементарної комірки, отже, відбувається перебудова та взаємне зміщення шарів у структурі (рис. 1). Перевірка можливості досягнення такого ефекту електрохімічним втіленням літію була головним нашим завданням.

Мета цієї праці – дослідження кристалічної структури, фазового складу та електрохімічних властивостей фази $\text{Li}_x\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$.

2. Матеріали та методика експерименту

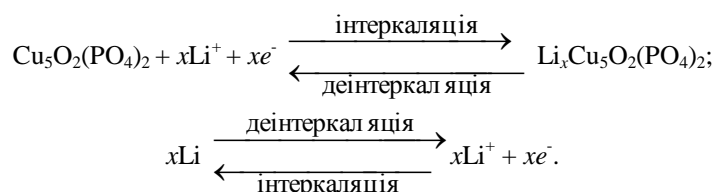
Для синтезу купрум оксофосфату номінального складу $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ застосували метод твердофазної реакції. Вихідними компонентами для виготовлення полікристалічного зразка були порошки CuO та $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$:



На першій стадії стехіометричні кількості реагентів змішували, перетирали разом вручну в ступці, пресували у таблетки та нагрівали у корундових човниках у муфельній печі за температури 550°C впродовж 48 год. Згодом зразки виймали з печі, ще раз перетирали, пресували і відпалювали у корундових човниках в запаяних кварцових ампулах також за температури 550°C впродовж 48 год. Рентгеноструктурний аналіз вихідного зразка до та після електрохімічної інтеркаляції літію проводили на основі дифрактограм, знятих на порошковому дифрактометрі STOE STADI P (проміння $\text{Cu } K\alpha_1$, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$, $5^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, монохроматор кристал $\text{Ge}(111)$, кімнатна температура). Для уточнення кристалічної структури досліджуваних фаз застосовували програму FULLPROF (метод Рітвельда) [5]. Пошук пустот у структурі проведено за допомогою програми Zeo++ [6].

Електрохімічний синтез проводили у моделі хімічного джерела електричної енергії (ХДЕЕ) “Swagelok-cell”. Як катодний матеріал використали подрібнений порошок синтезованої фази $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$, змочений електролітом – 1-молярним розчином літій гексафлюорофосфатом ($\text{Li}(\text{PF}_6)$) у суміші 1:1 етиленкарбонату та диметилкарбонату. Як анод використали пластинку металічного літію, площею 1 cm^2 та товщиною 2 мм. Товщина катодного матеріалу була 0,7 мм, оскільки зразок слабо проводив електричний струм. Електрохімічні процеси синтезу проводили з використанням 2-канального гальваностату MTechG410-2 [7] за густини струму $0,2 \text{ mA/cm}^2$. Морфологію поверхні порошкових зразків досліджували методом скануючої електронної спектроскопії (СЕМ), використовуючи електронний мікроскоп Tescan Vega3 LMU. Дослідження проводили за напруги 21 кВ та

інтенсивності електронного пучка 50 %. Отримані СЕМ-зображення містять інформацію з обох детекторів: зліва – SE (скануючий топографічний режим), справа – BSE (зворотно відбиті електрони для елементного контрасту). Інтегральний склад електрода (співвідношення Cu/P) до та після електрохімічного процесу контролювали, використовуючи рентген-флуоресцентну (ElvaXPro спектрометр) та енергодисперсійну рентгенівську спектроскопію. Реакції, що характеризують процеси на електродах:



3. Результати досліджень та їх обговорення

Ми провели комплексний аналіз та інтерпретацію кристалічної структури сполуки $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ та знайшли пустоти X найбільшого розміру (ПСТ $2(i)$ 0,682 0,477 0,155), обмежені вісьма атомами, що мають форму похідної тригональної призми з двома додатковими атомами. На рис. 1 зображено для наочності та порівняння кристалічну структуру сполуки $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ та модель фази після інтеркаляції CsCl. Відстані від центрів пустот до обмежуючих атомів є трохи більшими, ніж типові відстані Li–O, Li–Cu, що дає можливість включення Li в ці пустоти: $l(X\text{-O}4) = 2,48 \text{ \AA}$, $l(X\text{-O}5) = 2,46 \text{ \AA}$, $l(X\text{-Cu}3) = 2,20 \text{ \AA}$, $l(X\text{-O}3) = 2,39 \text{ \AA}$, $l(X\text{-Cu}2) = 2,38 \text{ \AA}$, $l(X\text{-O}2) = 2,28 \text{ \AA}$, $l(X\text{-O}1) = 2,28 \text{ \AA}$, $l(X\text{-O}2) = 2,28 \text{ \AA}$. Максимальне можливе заповнення пустот без перебудови – два атоми Li на елементарну комірку.

З літератури відомо, що обидві сполуки $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ та її похідна включення $\text{CsClCu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ є шаруватими і складаються з тригональних біпірамід $[\text{CuO}_5]$, квадратів $[\text{CuO}_4]$ та тетраєдрів $[\text{PO}_4]$ зі спільними вершинами та ребрами. Біпіраміди $[\text{CuO}_5]$ та частина квадратів $[\text{CuO}_4]$ через свою здатність до деформації є спотвореними в структурі $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$. Каркас із них зі структурою типу $\text{CsClCu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ не є стабільним без атомів великого розміру Cs і Cl. Включення атомів великого розміру Cs і Cl “розкриває”, збільшує розміри пустот у структурі і сприяє перебудові шарів, так що спотворені біпіраміди $[\text{CuO}_5]$ зі спільними ребрами і спотворені квадрати $[\text{CuO}_4]$ набувають правильної форми; біпіраміди $[\text{CuO}_5]$ стають при цьому ізольованими.

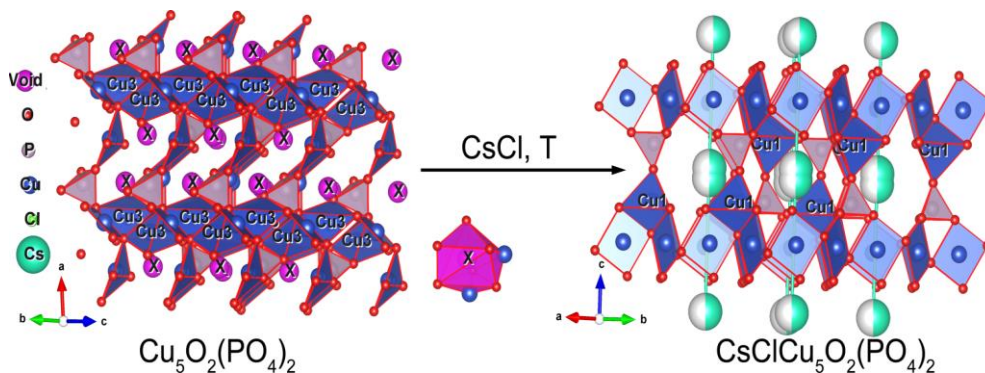


Рис. 1. Найбільші пустоти в структурі сполуки $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ та перебудова структури сполуки за інтеркаляції CsCl . Виділено тригональні біпіраміди $[\text{CuO}_5]$ навколо атомів Cu_3 зі спільними ребрами у структурі $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$, що стають ізольованими одна від одної (Cu_1) в процесі перебудови структури

Fig. 1. The largest voids in the structure of the $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ compound and its transformation in course of intercalation of CsCl . Corner-sharing trigonal bipyramids $[\text{CuO}_5]$ around Cu_3 atoms are marked in the structure of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$, which become isolated (Cu_1) in course of structure transformation

У працях [8–11] ми провели дослідження та обговорення електрохімічної поведінки електродів на основі ромбічних перовскітів $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_3$, зокрема з'ясували, що за збільшення вмісту рідкісноземельного елемента зростає ємність катодного матеріалу. Зауважимо, що перовскіти характеризуються наявністю вакантних каналів поруч із шарами атомів Ca/R , куди відбувається включення літію. Це мотивувало нас продовжувати дослідження фаз із кристалічними структурами, що містить вакантні канали для електрохімічної інтеркаляції.

У таблиці подано інформацію про зміну параметрів елементарної комірки фосфату $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ до та після електрохімічного включення літію, а також фактори розбіжності під час уточнення кристалічних структур методом Рітвельда.

Параметри комірки сполуки $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ до включення літію та після
 Unit cell parameters of the $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ compound before and after Li-insertion

До включення літію $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$	Після включення літію $\text{Li}_x\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$
$a = 5,20298(9) \text{ \AA}$, $b = 5,29851(9) \text{ \AA}$, $c = 7,60715(13) \text{ \AA}$, $\alpha = 82,4944(10)^\circ$, $\beta = 89,8368(11)^\circ$, $\gamma = 68,2629(9)^\circ$, $V = 192,897(6) \text{ \AA}^3$; $R_B = 0,133$, $R_p = 0,114$, $R_{wp} = 0,155$	$a = 5,20401(7) \text{ \AA}$, $b = 5,29991(8) \text{ \AA}$, $c = 7,60889(11) \text{ \AA}$, $\alpha = 82,4931(8)^\circ$, $\beta = 89,8309(8)^\circ$, $\gamma = 68,2595(7)^\circ$, $V = 193,026(5) \text{ \AA}^3$; $R_B = 0,0768$, $R_p = 0,0841$, $R_{wp} = 0,113$

На рис. 2 наведено профілі дифракційних масивів вихідного зразка до та після електрохімічного включення літію (після розрядження). Морфологію вихідного полікристалічного зразка $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$, синтезованого методом твердофазної реакції, зображено на рис. 3. Зразок однорідний по всій поверхні. Розміри мікрокристалітів сягають від 1 до 5 мкм та мають товщину 200–400 нм. Форма частинок є пластинчастою.

Вихідний зразок погано проводить електричний струм, що потребує зниження напруги електронної гармати з 25 до 21 кВ, а також інтенсивності електронного пучка. На рис. 4 наведено СЕМ-зображення зразка після інтеркаляції літію. Варто зазначити, що завдяки включенню літію у структуру покращилася провідність зразка. Блокоподібні агрегати розміром 1–5 мкм складаються із пошарової укладки зерен Li-вмісних зерен. Інтегральний склад синтезованого зразка добре узгоджується із вихідним: мольне співвідношення між катіонами Cu/P згідно з рентген-флуоресцентним аналізом становить 2,52 для вихідного зразка і 2,45 – після електрохімічного синтезу; збільшення вмісту фосфору пояснюють адсорбцією електроліту LiPF_6 . Склад поверхні полікристалічного зразка згідно з ЕДРС – $\text{Cu}_{28,7}\text{P}_{12,2}\text{O}_{59,1}$ (рис. 5).

Електрохімічні процеси, крім включення в структуру носія заряду Li^+/Li , характеризуються активацією поверхні, руйнуванням адсорбційного шару, а також мікрокристалізацією дрібних частинок у більші блокоподібні зерна. Ці почергові процеси залишають злами на розрядній та зарядній криві $E = f(x_{\text{Li}})$. Ймовірно, що саме завдяки адсорбції компонентів електроліту ми простежуємо цей процес. Цим можна пояснити високий вміст елементів P та F у крупних гранулах зразка після електрохімічного синтезу. Активно процеси мікрокристалізації проявляються під час деінтеркаляції літію зі структури досліджуваної фази. Відповідні зарядна і розрядна криві зображено на рис. 6.

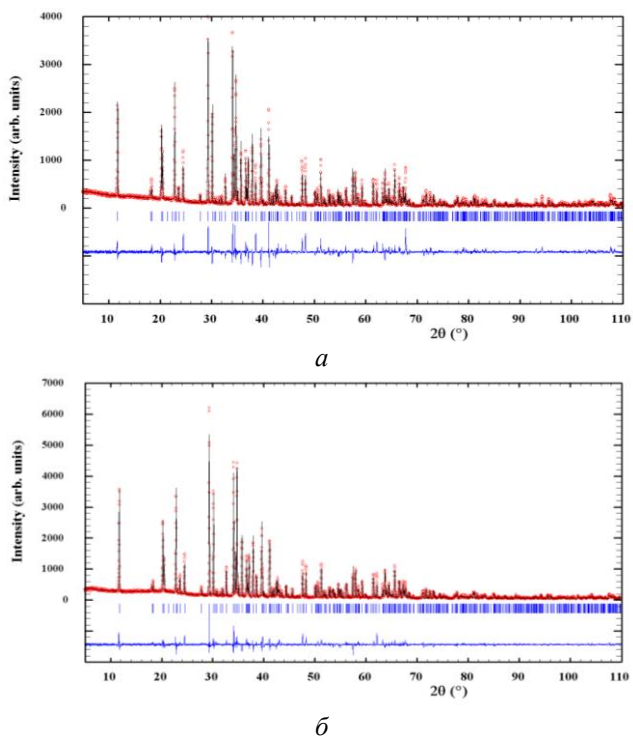


Рис. 2. Профілі порошкових дифрактограм (експериментальний, теоретичний та різницевий) вихідного зразка $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ (а) та зразка після інтеркаляції літію $\text{Li}_x\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ (б)
Fig. 2. XRD powder patterns (experimental, theoretical and differential) of initial sample $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ (a) and sample after Li intercalation $\text{Li}_x\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ (b)

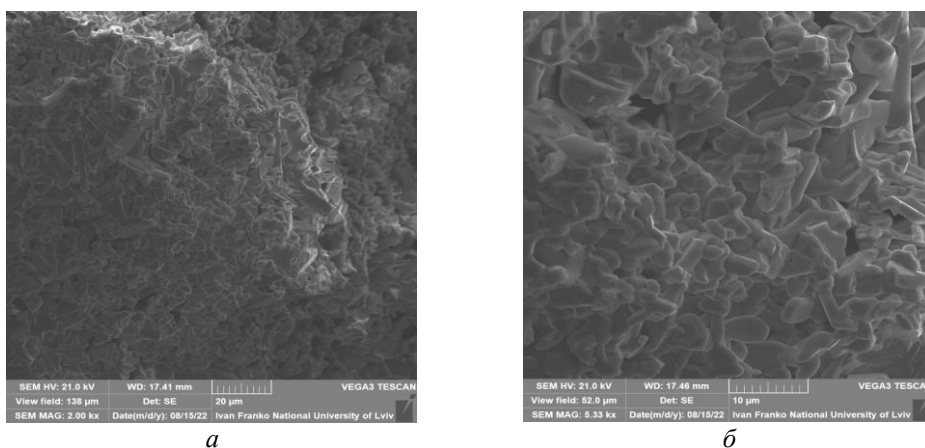


Рис. 3. СЕМ-зображення полікристалічного зразка $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ до включення літію (а – збільшення в 2 000 разів; б – збільшення в 5 330 разів)
Fig. 3. SEM-images of polycrystalline sample before Li intercalation (a – magnification of 2 000x times; b – magnification of 5 330x times)

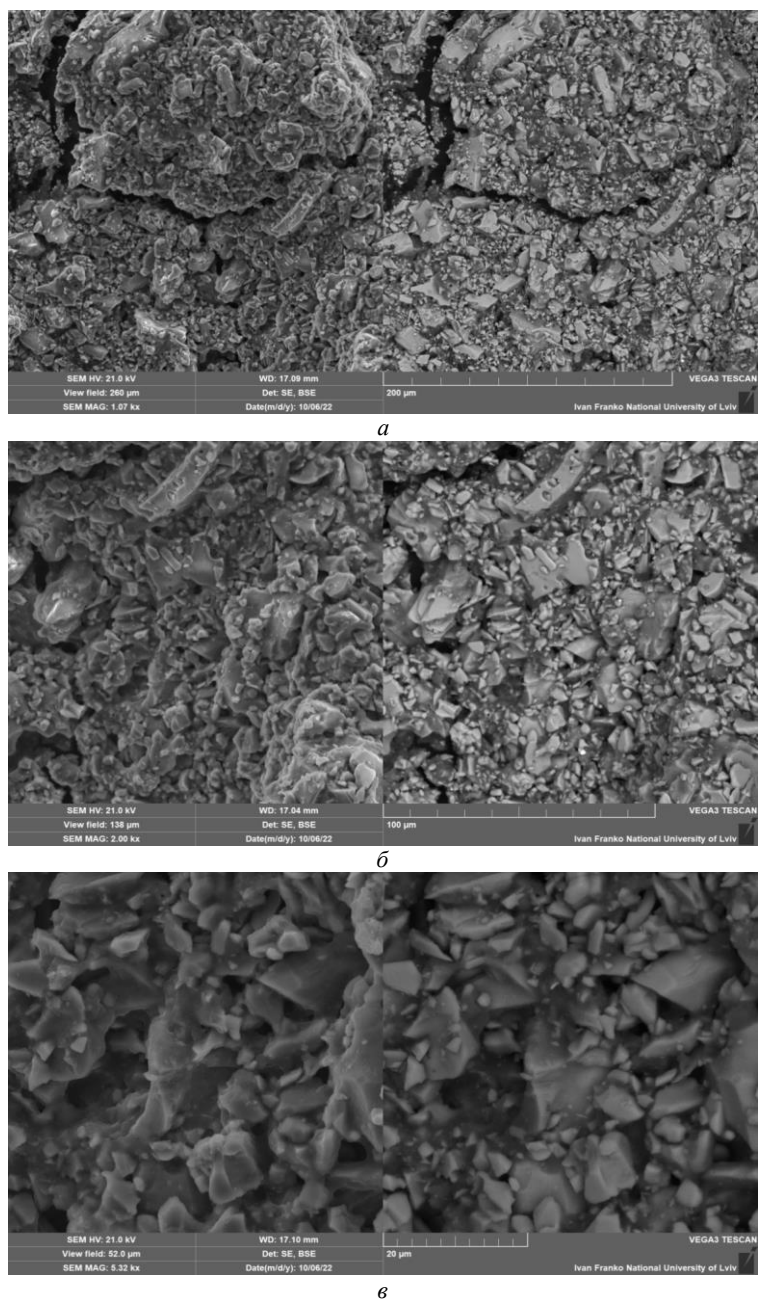


Рис. 4. СЕМ-зображення полікристалічного зразка $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ після електрохімічного включення літію (*a* – збільшення в 1 070 разів; *b* – збільшення в 2 000 разів; *c* – збільшення в 5 320 разів)
Fig. 4. SEM-images of polycrystalline sample $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ after Li intercalation (*a* – magnification of 1 070 times; *b* – magnification of 2 000x times; *c* – magnification of 5 320x times)

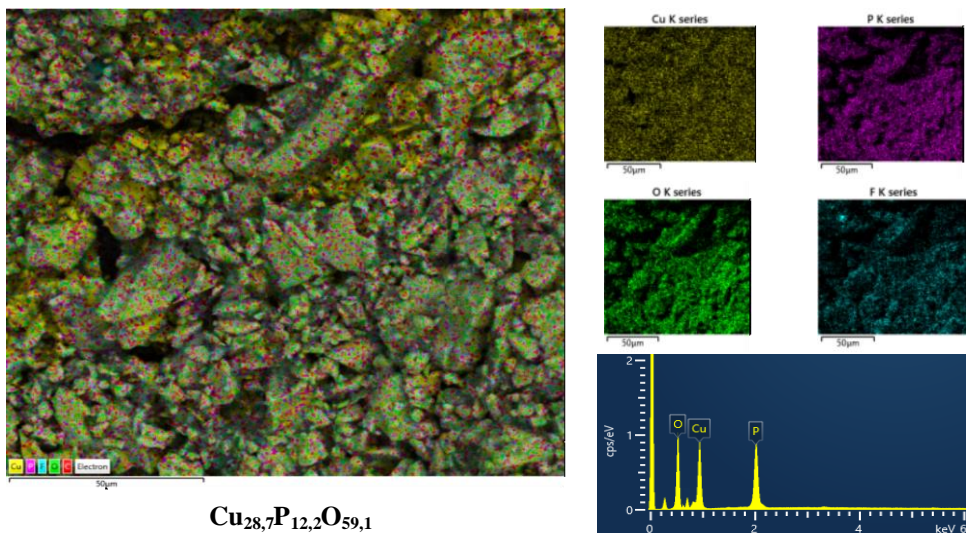


Рис. 5. Елементний розподіл по поверхні електрода на основі $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ після інтеркаляції літію

Fig. 5. Elemental mapping of electrode surface on the basis of $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ after lithiation

Зарядна крива містить розширений пік за невеликої кількості деінтеркальованого літію. Саме цей сигнал показує нам поверхневі процеси мікрокристалізації. Подальше плавне плато відповідає стабільній деінтеркаляції. Склад Li-вмісної фази після синтезу становить $\text{Li}_{0,103}\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$.

Завдяки експерименту з'ясовано, що втілення атомів Li у структуру $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ є досить дифузійно обмежене. Це може бути пояснено двома причинами – по перше, малою провідністю сполуки і, по-друге, адсорбцією на поверхні аніонів PF_6^- чи F^- , що могло б перешкоджати дифузії літію. Адсорбцію підтверджують результати ЕДРС аналізу.

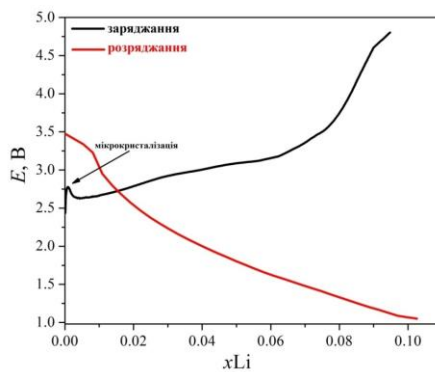


Рис. 6. Перша розрядна та зарядна криві для прототипу ХДЕЕ з електродом на основі $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$

Fig. 6. First discharging and charging curves for battery model with $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ -based electrode

Оскільки на дифрактограмі зразка після літування нових фаз не знайдено, то спостережувані явища є лише поверхневими за умов експерименту. Отже, електростатичний баланс може відбуватися як завдяки зміні ступеня окиснення атомів Cu, так і завдяки адсорбції на поверхні аніонів PF_6^- чи F^- . Перебудова структури за умов експерименту не відбувається.

4. Висновки

Уперше електрохімічним методом синтезовано фазу включення на основі триклінного купрум оксофосфату $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$, досліджено її кристалічну структуру, склад та властивості як катодного матеріалу. Включення літію у вільний простір структури сприяє зростанню параметрів елементарної комірки: $a = 5,20298(9) \rightarrow 5,20401(7) \text{ \AA}$, $b = 5,29851(9) \rightarrow 5,29991(8) \text{ \AA}$, $c = 7,60715(13) \rightarrow 7,60889(11) \text{ \AA}$, $\alpha = 82,4944(10) \rightarrow 82,4931(8)^\circ$, $\beta = 89,8368(11) \rightarrow 89,8309(8)^\circ$, $\gamma = 68,2629(9) \rightarrow 68,2595(7)^\circ$, $V = 192,897(6) \rightarrow 193,026(5) \text{ \AA}^3$. Полікристалічний зразок $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ містить пластинчасті кристаліти товщиною 0,2–0,4 мкм і довжиною до 5 мкм. Після інтеркаляції літію морфологія частинок змінюється, утворюються блокоподібні агрегати розміром до 5 мкм. Склад електрода практично не змінюється після електрохімічних процесів.

5. Подяка

Автори висловлюють подяку доктору Міхалу Вінярському, професорам Томашу Клімчуку та Ханні Свонтек за допомогу у проведенні досліджень.

1. Yan J., Wang D., Zhang X., Li J., Du Q., Liu X., Zhang J., Qi X. A high-entropy perovskite titanate lithium-ion battery anode // *J. Mater. Sci.* 2020. Vol. 55. P. 6942–6951. DOI: [10.1007/s10853-020-04482-0](https://doi.org/10.1007/s10853-020-04482-0)
2. Villars P., Cenzual K. (Eds.) Pearson's Crystal Data – Crystal Structure Database for Inorganic Compounds // ASM International: Materials Park, OH, USA, Release. 2019–2020.
3. Brunel Laügt M., Guitel J. C. Structure cristalline de $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ // *Acta Crystallogr. B.* 1977. Vol. 33. P. 3465–3468.
4. Michal J. Winiarski, Thao T. Tran, Juan R. Chamorro, Tyrel M. McQueen. $(\text{CsX})\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$): a family of $\text{Cu}^{2+}\text{S} = 1/2$ compounds with capped-Kagomé networks composed of OCu_4 units // *Inorg. Chem.* 2019. Vol. 58(7). P. 4328–4336. DOI: [10.1021/acs.inorgchem.8b03464](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03464)
5. Rodriguez-Carvajal J. Fullprof: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis // *Coll. Abstr. Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr. Toulouse, 1990.* P. 127.
6. Willems T. F., Rycroft C. H., Kazi M., Meza J. C., Haranczyk M. Algorithms and tools for high-throughput geometry-based analysis of crystalline porous materials // *Microporous Mesoporous Mater.* 2012. Vol. 149. P. 134–141. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.08.020>
7. <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>
8. Kordan V., Zaremba O., Demchenko P. Electrochemical synthesis of $\text{Li}_y\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{MnO}_3$ solid solution // *Abstracts International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications. Lviv, 2021.* P. 42.

9. Kordan V., Zaremba O., Demchenko P. Electrochemical synthesis of the $\text{Li}_x\text{Ca}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MnO}_3$ solid solution // Coll. Abstr. XVIII Ukrainian Scientific Conference “Lviv chemical reading–2021”. Lviv, 2021. P. No. 32 (in Ukrainian).
10. Kordan V. M., Zaremba O. I., Demchenko P. Yu., Pavlyuk V. V. Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_x\text{Ca}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ solid solution // Acta Phys. Pol. A. 2022. Vol. 141(4). P. 273–277. DOI: [10.12693/APhysPolA.141.273](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.141.273)
11. Kordan V., Zaremba O., Demchenko P., Pavlyuk V. The synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_x\text{Ca}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{O}_3$ phase // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2022. Vol. 63. P. 143–152 (in Ukrainian). DOI: <http://dx.doi.org/10.30970/vch.6301.143>

AN ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF THE Li-CONTAINING PHASE BASED ON $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$

V. Kordan*, O. Zaremba, I. Oshchapovsky, P. Demchenko, V. Pavlyuk

Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, UA–79005 Lviv, Ukraine
e-mail: vasyl.kordan@lnu.edu.ua

The composition and electrochemical properties of the electrode material based on $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ (own structure type, space group $P-1$, Pearson's code $aP17$) were studied by X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersion and X-ray fluorescence spectroscopy. Electrochemical lithiation of the phase, which was used as cathode material, was carried out in the “Swagelok-cell”-type battery prototype. Sheet of Li-metal was used as anode material. The anode and cathode materials were separated to avoid contact between them. An electrolyte for batteries consisted of 1 M $\text{Li}[\text{PF}_6]$ solution and ethylene carbonate and dimethyl carbonate (1:1 vol. ratio). Morphology of the sample surfaces was studied using scanning electron microscope TESCAN Vega3 LMU. Quantitative composition of the powders (before and after lithiation) was studied using Oxford Instruments energy dispersive X-ray analyser (Aztec ONE system). X-ray fluorescent spectroscopy (spectrometer ElvaX Pro) was used for investigation of the integral composition of electrode before and after electrochemical processes and showed the Cu/P ratio equal 2.52 before lithiation and 2.47 after lithiation. The structural analysis of the $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Li}_x\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ phases was carried out by X-ray powder diffraction using STOE STADI P diffractometer ($\text{CuK}\alpha_1$ -radiation, $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$). The unit cell parameters increase because of the inclusion of lithium in the free channels of the structure: $a = 5.20298(9) \rightarrow 5.20401(7) \text{ \AA}$, $b = 5.29851(9) \rightarrow 5.29991(8) \text{ \AA}$, $c = 7.60715(13) \rightarrow 7.60889(11) \text{ \AA}$, $\alpha = 82.4944(10) \rightarrow 82.4931(8)^\circ$, $\beta = 89.8368(11) \rightarrow 89.8309(8)^\circ$, $\gamma = 68.2629(9) \rightarrow 68.2595(7)^\circ$, $V = 192.897(6) \rightarrow 193.026(5) \text{ \AA}^3$. The polycrystalline $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_2$ sample contains lamellar particles 0.2–0.4 μm thick and up to 5 μm in length. The surface of electrode adsorbs actively the components of electrolyte, resulting in the formation of block-like aggregates with 1–5 μm in size. The total composition of the electrode before and after electrochemical Li-intercalation is practically unchanged.

Keywords: electrochemical synthesis, X-ray powder diffraction, cathode material, Li-ion batteries.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2022
Прийнята до друку 17.05.2023