



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia
e lo sviluppo economico sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Ricerca su materiali e processi per la realizzazione di materiali catodici
con prestazioni migliorate
Analisi morfologica dei prodotti finali

P.P. Prosini, A. Masci, C. Cento, M. Carewska, P. Gislou

Report RdS/2012/239

RICERCA SU MATERIALI E PROCESSI PER LA REALIZZAZIONE DI MATERIALI CATODICI CON PRESTAZIONI MIGLIORATE. ANALISI MORFOLOGICA DEI PRODOTTI FINALI

P.P. Prosini, A.Masci, C. Cento, M. Carewska, P. Gislou. (ENEA)

Settembre 2012

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: Governo, gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Sistemi avanzati di accumulo di energia

Responsabile del Progetto: Mario Conte, ENEA

Indice

Sommario	4
<i>Introduzione</i>	5
Caratterizzazione morfologica	5
<i>Precipitazione in fase omogenea</i>	5
<i>Precipitazione in fase eterogenea da fosfato sodico stechiometrico</i>	7
<i>Precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico stechiometrico</i>	8
<i>Precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico sopra stechiometrico</i>	9
<i>Precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico sopra stechiometrico trattato a 550°C</i>	11
<i>Precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico sopra stechiometrico trattato a 700°C</i>	13
Caratterizzazione strutturale	15
Analisi termica dei campioni di LiFePO₄	20
Conclusioni	21
Riferimenti bibliografici	21

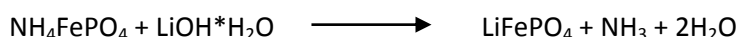
Sommario

I sali d'ammonio preparati con differenti metodologie sono stati trattati termicamente in presenza di litio per trasformarli in LiFePO_4 . Il trattamento termico è stato effettuato normalmente a 600°C per 2 ore mentre in due casi lo stesso è stato effettuato a differenti temperature (550 e 700°C). Le morfologie dei materiali così ottenuti sono state valutate sia in funzione della preparazione del precursore sia, per lo stesso precursore, in funzione del trattamento termico.

Introduzione

Il fosfato ammonico ferroso (FAP) è stato utilizzato in letteratura per la sintesi del LiFePO_4 . Wang et al. [1] proposero una sintesi che partendo da Fe(III) ed utilizzando il solfito come agente riducente, portava alla formazione di FAP che poi veniva decomposto con litio acetato per dare il LiFePO_4 . Li [2] e Wang [3] hanno anche riportato la sintesi di LiFePO_4 a partire da FAP tramite microonde. Più recentemente Gao [4] ha riportato la sintesi di LiFePO_4 usando $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , FePO_4 e NH_4FePO_4 come precursori e Zhang [5] la preparazione di LiFePO_4 /composito con nanotubi. In questo rapporto si valuterà come i differenti metodi di sintesi possano influire sulla morfologia del prodotto di reazione.

In questo rapporto è stata valutata la sintesi del LiFePO_4 a partire dal ferro ammonio fosfato (FAP). Il LiFePO_4 è stato preparato per reazione allo stato solido del FAP con LiOH .



Sono state prese in considerazione tre variabili, cioè: il tipo di precursore, la temperatura di sintesi ed il tempo di reazione. In maniera del tutto generale il LiFePO_4 è stato preparato con la seguente procedura. Il litio idrossido monoidrato è stato macinato in mortaio. Quindi è stato aggiunto il FAP, a piccole porzioni, macinando bene dopo ogni aggiunta. La polvere è stata trasferita in un crogiuolo il quale a sua volta è stato inserito all'interno di un tubo di quarzo. L'ossigeno all'interno del tubo è spostato facendo fluire una miscela azoto/idrogeno. Dopo qualche minuto si rallenta il flusso a 100 ml al minuto e si pone in forno preriscaldato a 600°C per 2 ore. Quindi si raffredda velocemente. Quando la temperatura ha raggiunto quella ambiente, il crogiuolo è rimosso dal tubo ed il solido è pesato per valutare la resa in LiFePO_4 . La reazione è stata inoltre effettuata variando la temperatura ed il tempo di riscaldamento. Sono state testate tre temperature (550 , 600 e 700°C) e due tempi (1 e 2 ore).

Caratterizzazione morfologica

Precipitazione in fase omogenea

Il materiale ottenuto partendo da FAP preparato tramite precipitazione in fase omogenea appare costituito da grossi agglomerati di dimensioni notevoli (50-100 micron) e da aggregati più piccoli (fino a 10 micron). L'aspetto generale risulta pertanto molto variegato anche per la forma degli aggregati che, generalmente di forma circolare (al centro nell'ingrandimento X200), possono assumere anche formazioni triangolari (a destra in alto nell'ingrandimento X200).

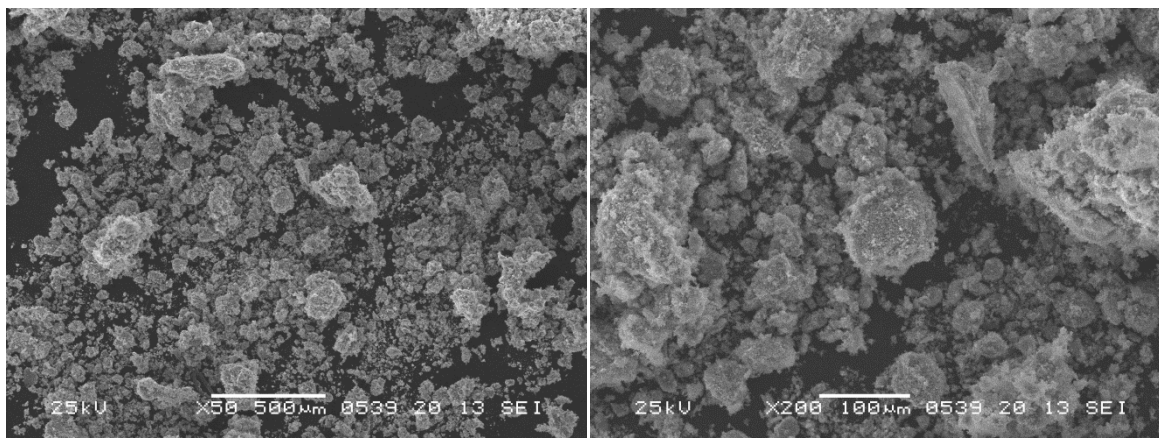


Figura 1. Microfotografie a differenti ingrandimenti (x50 e x200) effettuate sul campione preparato per precipitazione in fase omogenea.

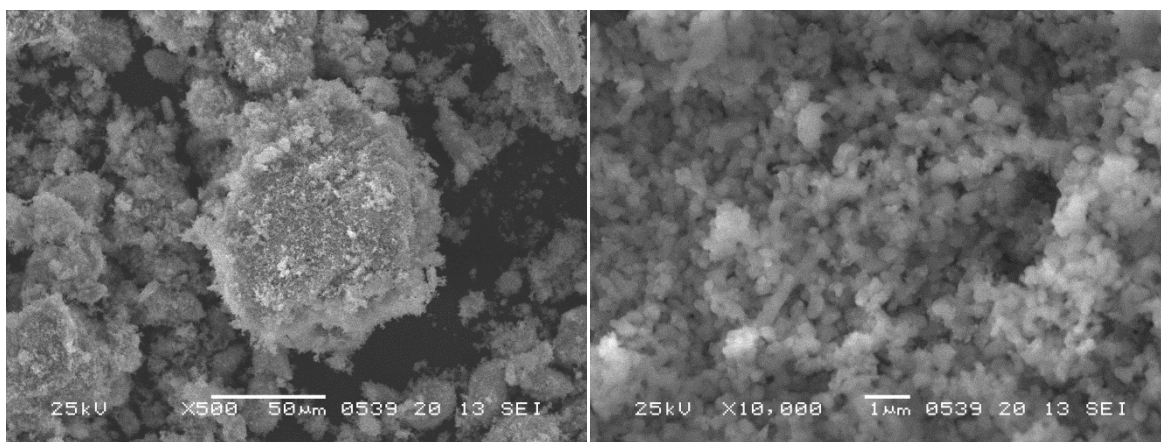


Figura 2. Microfotografie a differenti ingrandimenti (x500 e x10.000)effettuate sul campione preparato per precipitazione in fase omogenea.

A più alto ingrandimento (X500) il grano centrale si presenta come una formazione a piastrelle circolari sovrapposte di circa 50 micron di diametro. Un maggior ingrandimento (X10.000) mostra finalmente la superficie della piastrella che risulta estremamente regolare e costituita da particelle di dimensione omogenea pari a 20 micron.

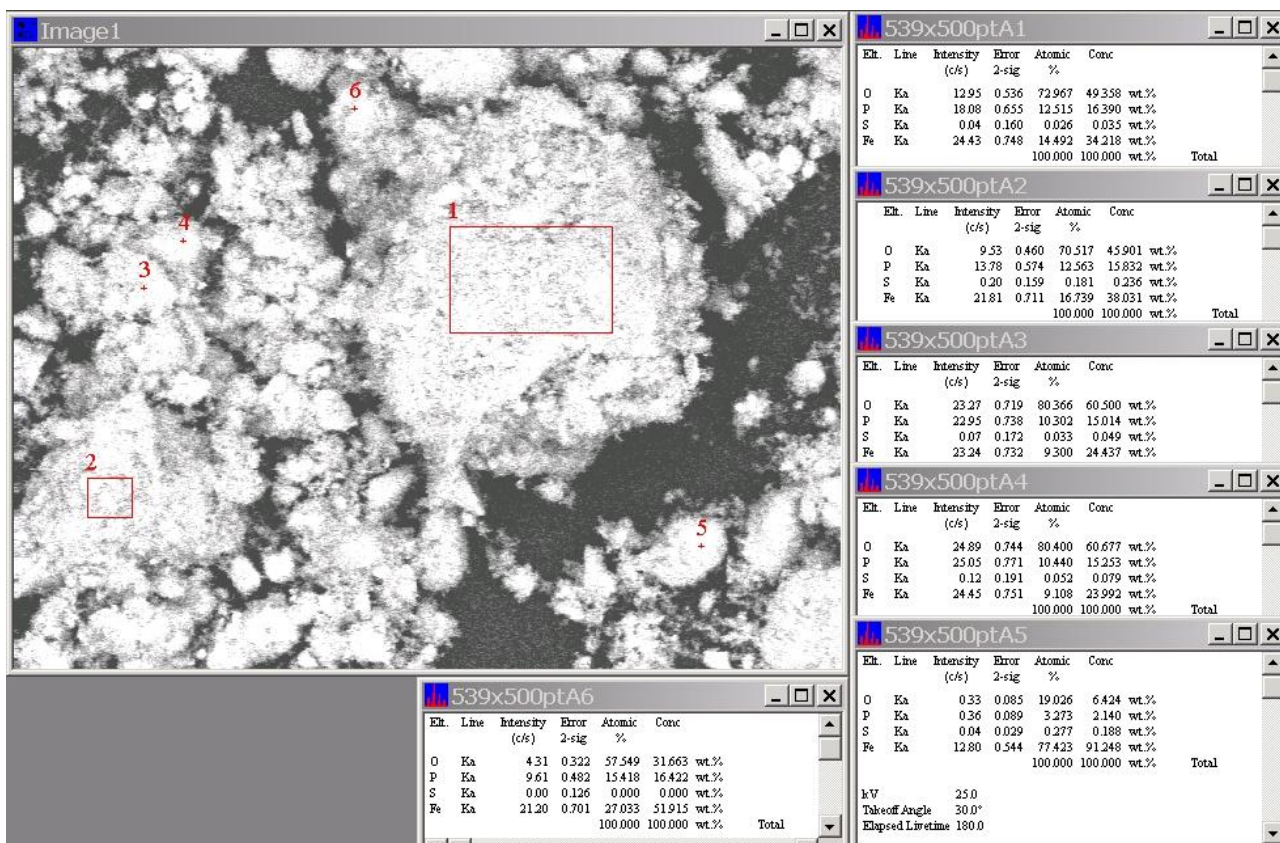


Figura 3. Microfotografia effettuata a 500 ingrandimenti sul campione preparato per precipitazione in fase omogenea. I punti si riferiscono alle zone sulle quali è stata effettuata la determinazione elementare tramite EDS.

La figura mostra la mappa EDS presa su grani singoli (punti 3,4,5 e 6) e due scansioni effettuate su varie porzioni (quadrati 1 e 2). Il campione risulta molto disomogeneo e due punti (5 e 6) sono talmente fuori dai valori tipici per cui sono stati omessi nei calcoli. In tal modo la media ferro/fosforo risulta essere 0.98.

Tabella 1. Risultato dell'analisi elementare e rapporto ferro/Fosforo sui punti indicati nella figura precedente.

Punto	Fosforo	Ferro	Fe/P
1	12.51	14.49	1.16
2	12.56	16.74	1.33
media	12.53	15.61	1.24
3	10.30	9.3	0.90
4	10.44	9.1	0.87
5	3.33	77.4	*
6	15.41	27.03	*
media	10.37	9.25	0.98

Precipitazione in fase eterogenea da fosfato sodico stechiometrico

Il materiale prodotto partendo da un precursore precipitato in fase eterogenea da fosfato sodico stechiometrico si presenta, a basso ingrandimento (X50), molto uniforme con grani agglomerati a formare delle superfici ben delineate che appaiono uniformi per oltre 0.5 mm. A medio ingrandimento (X200) la superficie ci appare a sua volta pavimentata da piccole formazioni di dimensioni che variano da 10 ai 50 micron, intervallate da profondi solchi. A ingrandimento di 500 volte si notano formazioni ancora più piccole che analizzate in profondità (X10.000) risultano essere piatte a scaglie irregolari di dimensione pari a 2-5 micron.

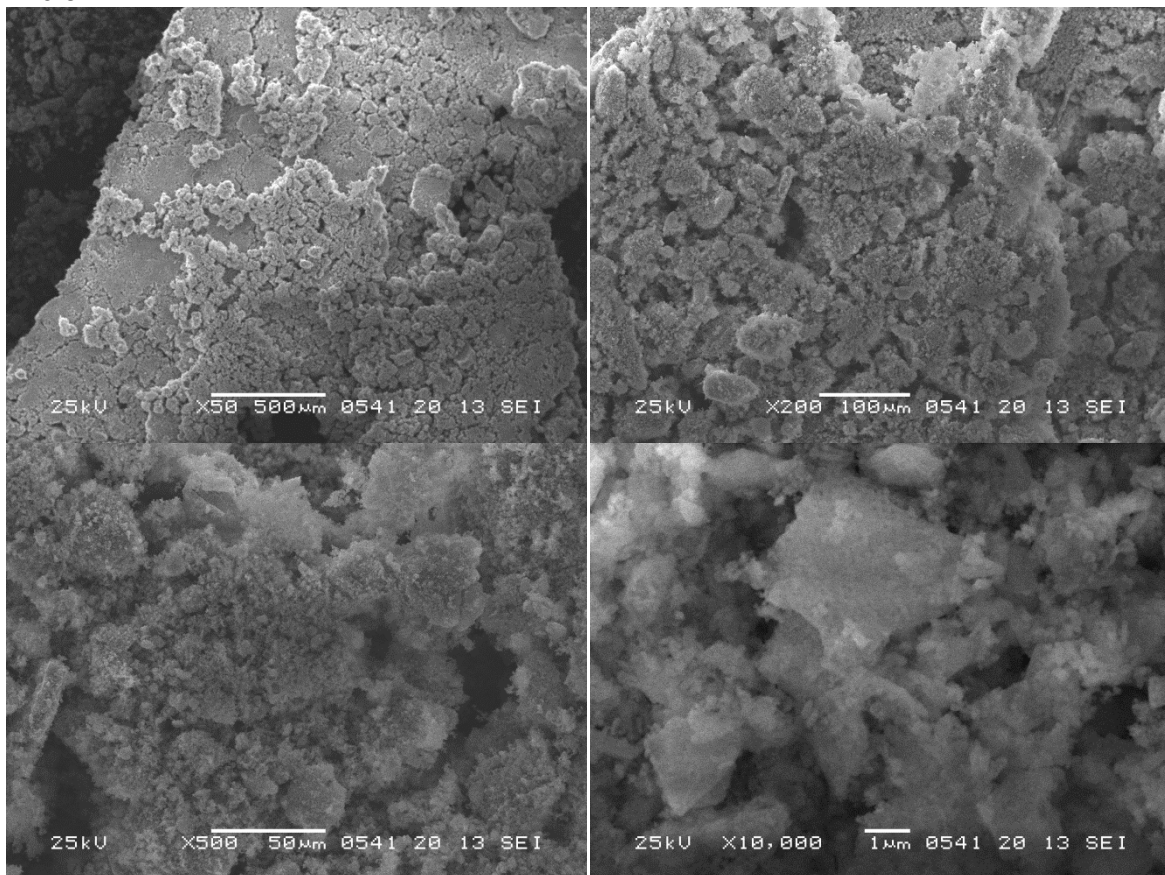


Figura 4. Microfotografie a differenti ingrandimenti effettuate sul campione preparato per precipitazione in fase eterogenea da fosfato sodico stechiometrico.

La mappa EDS è stata effettuata su sei scansioni effettuate su varie porzioni (quadrati 1-6). Il campione risulta molto omogeneo e la media ferro/fosforo risulta essere 0.79.

Tabella 2. Risultato dell'analisi elementare e rapporto ferro/fosforo sui punti indicati nella figura successiva.

Punto	Fosforo	Ferro	Fe/P
1	11,88	9,34	0,786195
2	11,98	9,37	0,782137
3	12,72	10,46	0,822327
4	16,79	11,18	0,665873
5	13,31	11,6	0,871525
6	12,55	10,86	0,865339
media	13,205	10,46833	0,792755

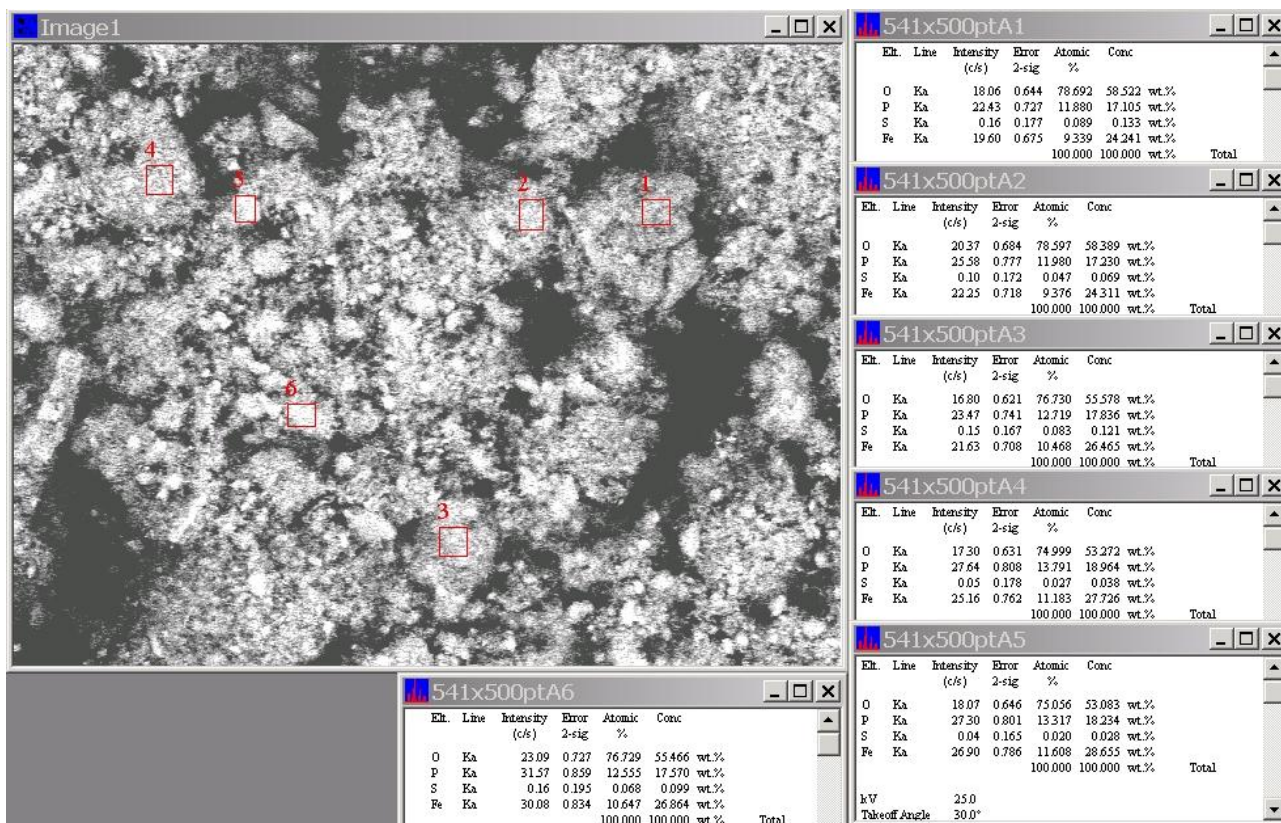


Figura 5. Microfotografia effettuata a 500 ingrandimenti sul campione preparato per precipitazione in fase eterogenea da fosfato sodico stechiometrico. I punti si riferiscono alle zone sulle quali è stata effettuata la determinazione elementare tramite EDS.

Precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico stechiometrico

Il campione di LiFePO_4 preparato in fase eterogenea da fosfato ammonico stechiometrico si presenta a basso ingrandimento (X50) estremamente regolare, con una superficie uniforme e compatta intervallata da piccoli solchi. Tale situazione è maggiormente evidenziata nell'ingrandimento di 200 volte in cui si nota come la superficie uniforme sia il risultato dell'agglomerazione di particelle uniformi per dimensione, mentre i solchi appaiono come parti della superficie non riempita. Anche a più alto ingrandimento (X500) non si riesce ancora a distinguere una microstruttura ed il campione continua ad apparire molto uniforme. Finalmente a 10.000 ingrandimenti si riesce ad osservare la struttura fine del materiale che risulta costituita

da microstrutture rotondeggianti agglomerate in forma dendritica ed interconnesse tra loro, di dimensioni micrometriche.

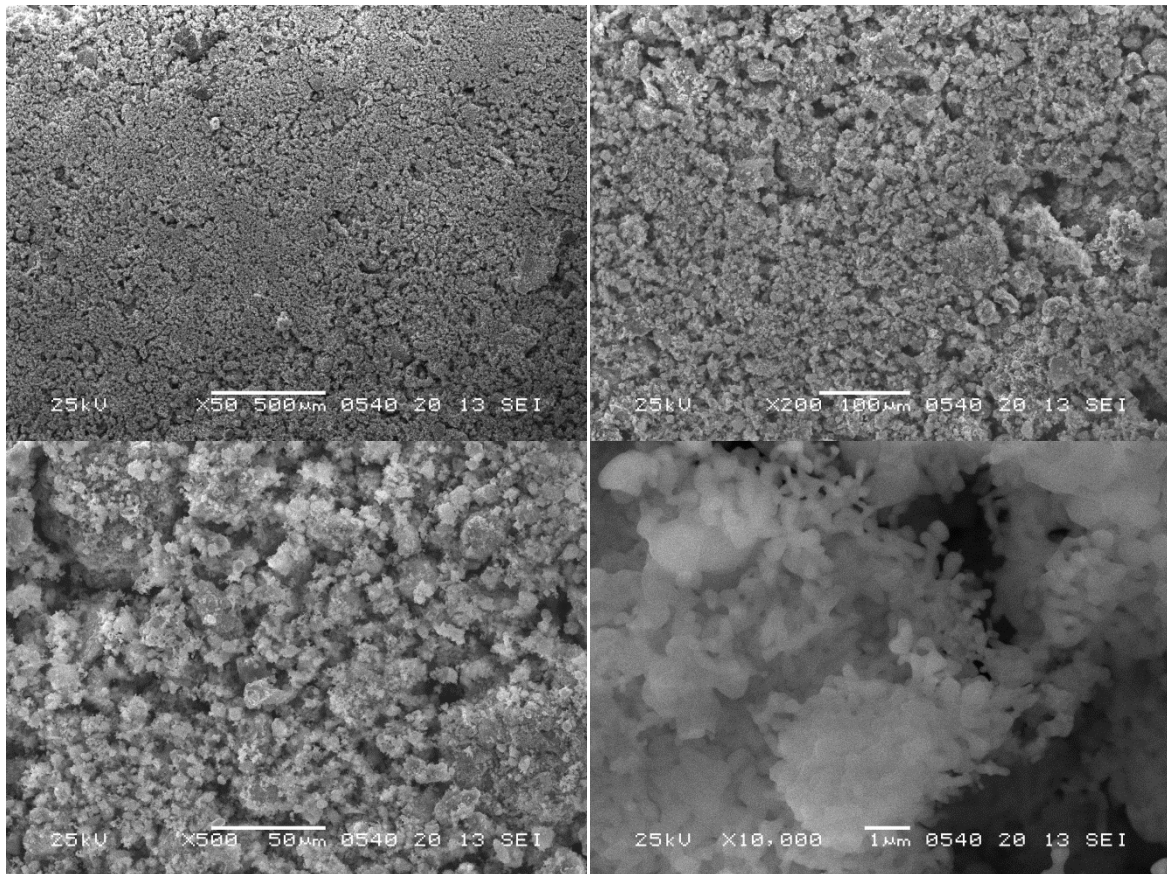


Figura 6. Microfotografie a differenti ingrandimenti effettuate sul campione preparato per precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico stechiometrico.

Precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico sopra stechiometrico

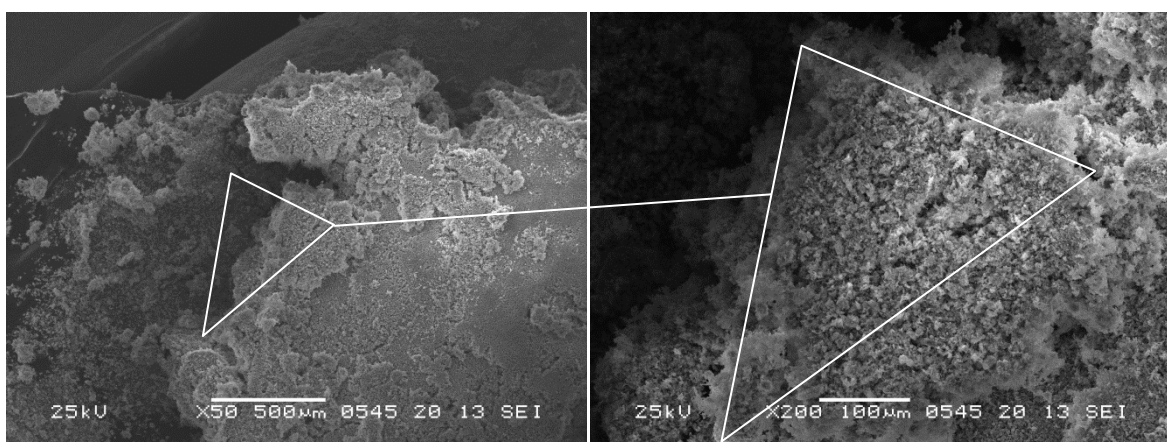


Figura 7. Microfotografie a differenti ingrandimenti (x50 e x200) effettuate sul campione preparato per precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico sopra stechiometrico.

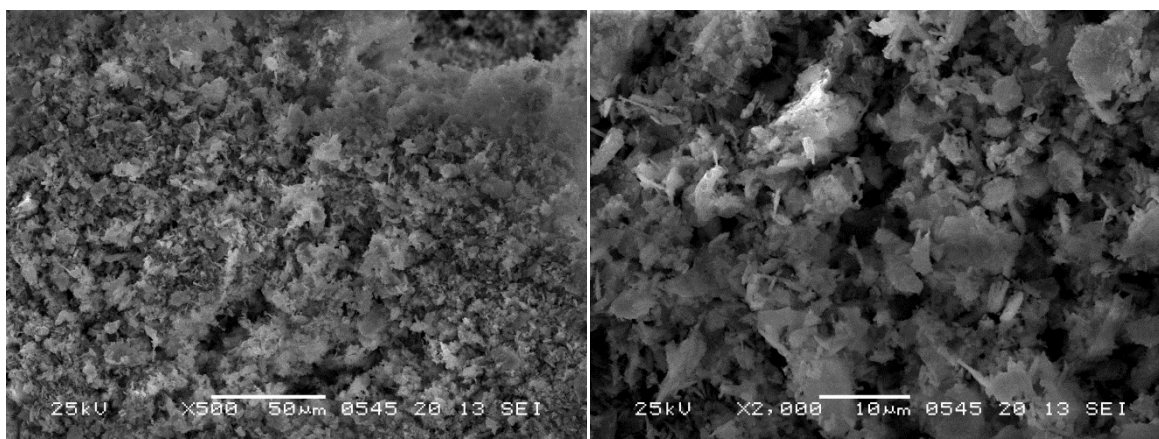


Figura 8. Microfotografie a differenti ingrandimenti (x500 e x2.000) effettuate sul campione preparato per precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico sopra stechiometrico.

Il campione ottenuto dal precursore preparato per precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico sopra stechiometrico, al pari del precedente, appare molto omogeneo e a basso ingrandimento (X50) si nota la presenza sul grano di due superfici di cui una, incompleta, giace sulla precedente. Entrambe appaiono molto uniformi. L'ingrandimento successivo (X200) si riferisce alla superficie più esterna di forma triangolare presente al centro della foto precedente. A tale ingrandimento, la superficie appare meno uniforme di quanto potesse mostrare la foto precedente. Un ulteriore ingrandimento (X500) mostra come in effetti la superficie risulti composta da fiocchi disposti in maniera molto disordinata. Un ulteriore ingrandimento (X2000) mostra che i fiocchi hanno una dimensione superficiale di diversi micron mentre quella laterale è estremamente sottile.

La mappa EDS è stata effettuata su sei punti (1-6).

Tabella 3. Risultato dell'analisi elementare e rapporto ferro/fosforo sui punti indicati nella figura precedente.

Punto	Fosforo	Ferro	Fe/P
1	10,71	7,34	0,685341
2	10,74	7,48	0,696462
3	14,53	10,63	0,73159
4	12,49	8,87	0,710168
5	13,57	9,11	0,671334
6	11,97	8,51	0,710944
media	12,335	8,656667	0,701797

Il campione risulta molto omogeneo e la media ferro/fosforo risulta essere 0.70.

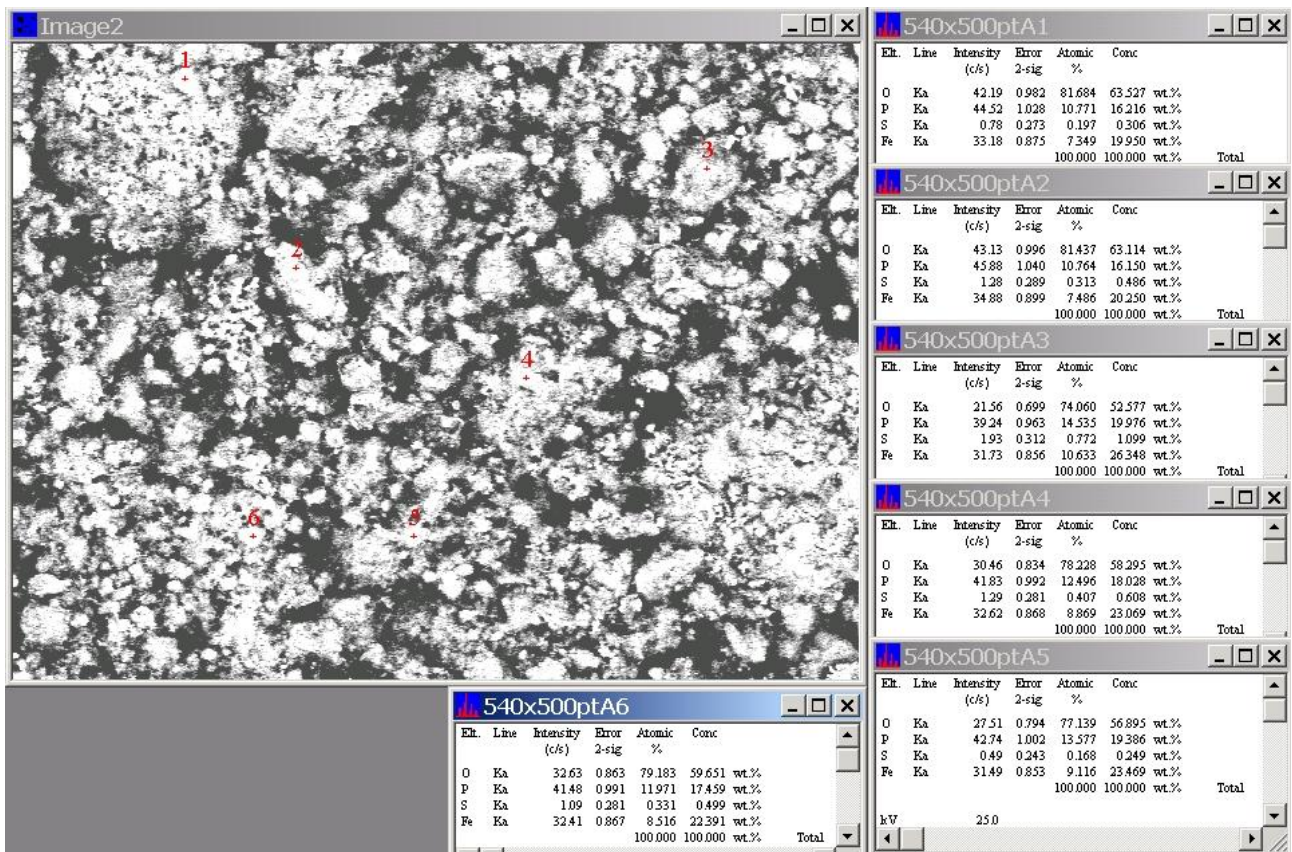


Figura 9. Microfotografia effettuata a 500 ingrandimenti sul campione preparato per precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico stechiometrico. I punti si riferiscono alle zone sulle quali è stata effettuata la determinazione elementare tramite EDS.

La mappa EDS è stata effettuata su sei punti (1-6).

Precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico sopra stechiometrico trattato a 550°C

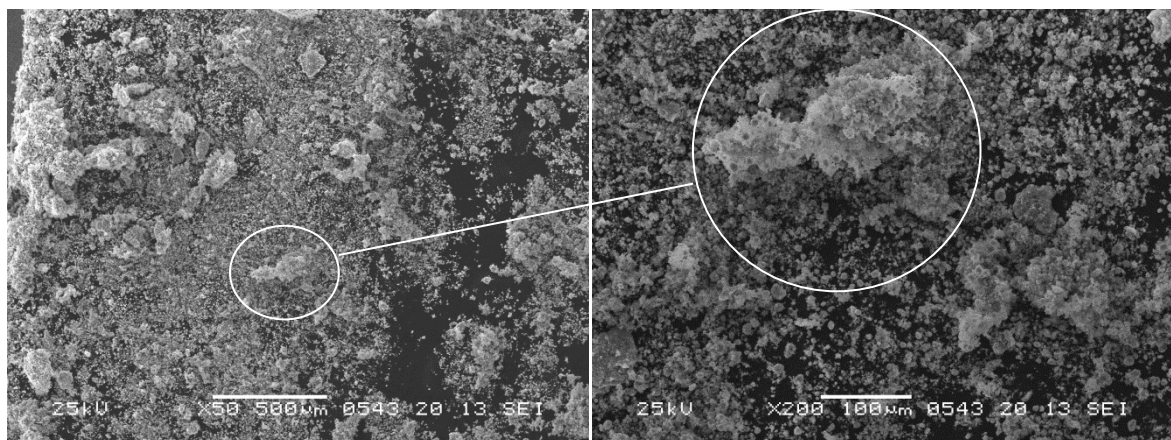


Figura 2. Microfotografie a differenti ingrandimenti effettuate sul campione preparato per precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico sopra stechiometrico trattato a 550°C.

In questo caso la temperatura di sintesi è stata 550°C. Anche in questo caso si osserva a basso ingrandimento (X50) la presenza sul grano di una superficie completa sulla quale vi sono abbozzi di nuove superfici. La prima appare molto uniforme. L'ingrandimento successivo (X200) si riferisce ad un grano giacente sulla superficie presente al centro della foto precedente. A tale ingrandimento la superficie appare formata da tanti grani uniformi di piccole dimensioni, mentre il grano inizia a perdere la sua uniformità. Un ulteriore ingrandimento (X500) mostra come in effetti la superficie del grano risulta composta da piastrelle disposte in maniera molto disordinata. Un ulteriore ingrandimento (X2000) mostra che tali piastrelle hanno forma regolare e una dimensione superficiale di diversi micron mentre quella laterale non è facilmente valutabile in quanto le piastrelle sono adagate l'una sull'altra.

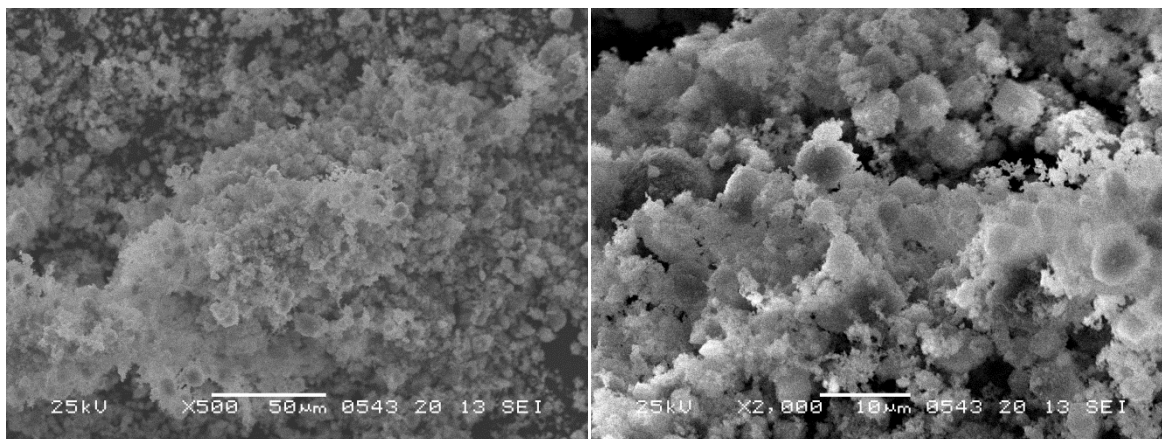


Figura 3. Microfotografie a differenti ingrandimenti effettuate sul campione preparato per precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico sopra stechiometrico trattato a 550°C.

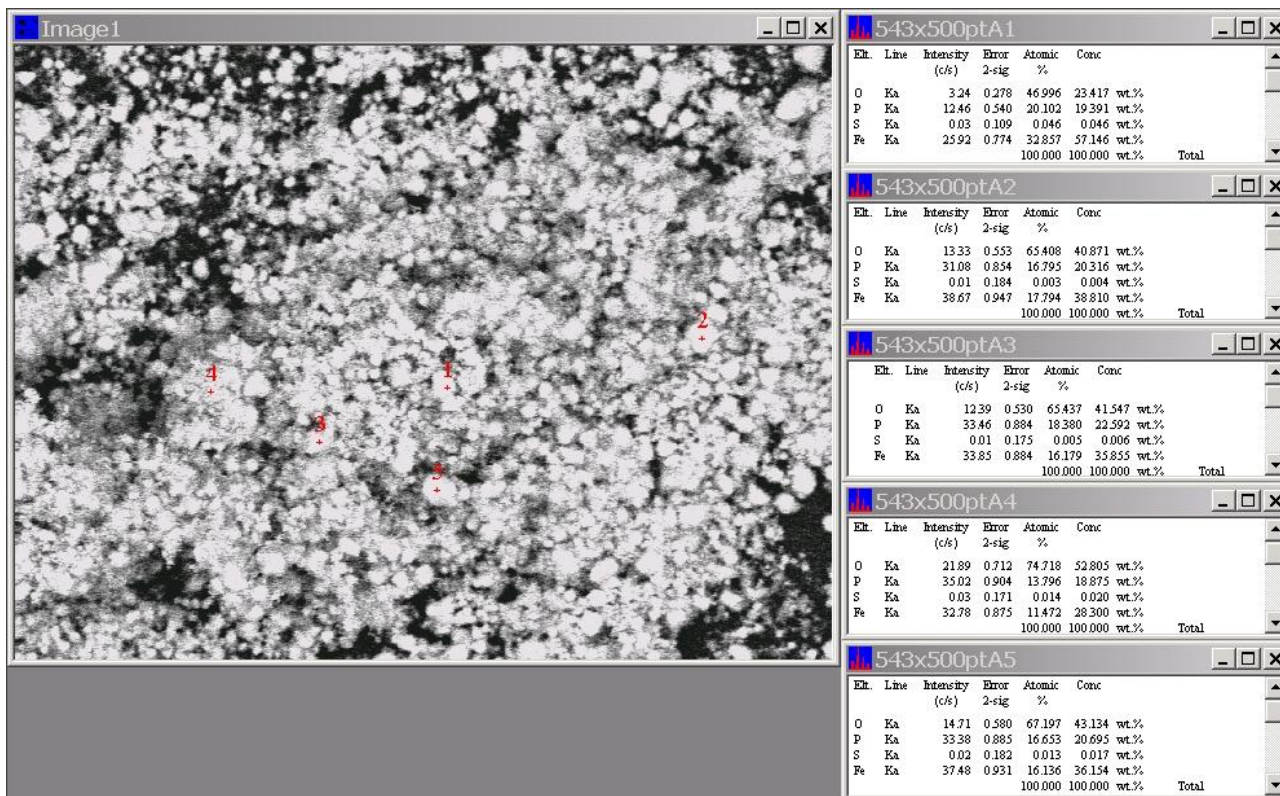


Figura 4. Microfotografia effettuata a 500 ingrandimenti sul campione preparato per precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico sopra stechiometrico e trattato termicamente a 550°C. I punti si riferiscono alle zone sulle quali è stata effettuata la determinazione elementare tramite EDS.

La mappa EDS è stata effettuata su cinque punti (1-5).

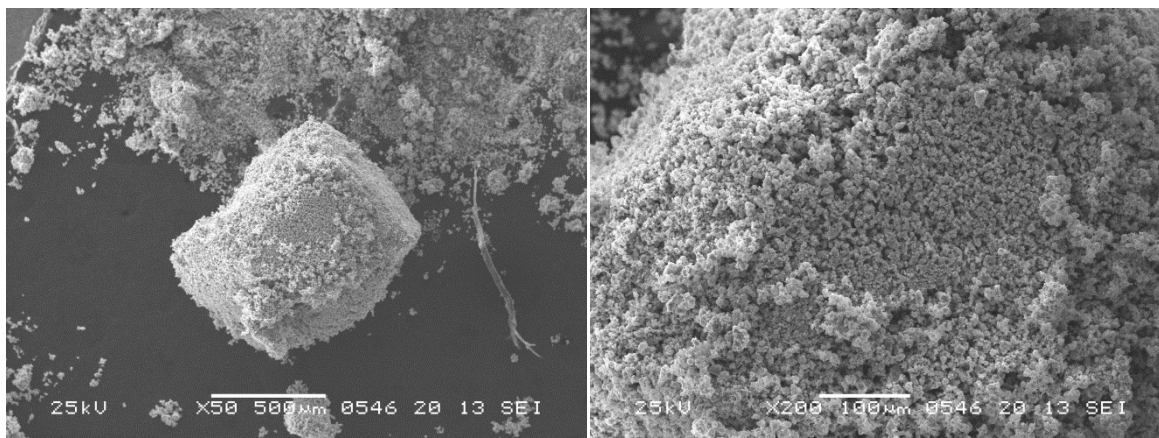
Tabella 4. Risultato dell'analisi elementare e rapporto ferro/fosforo sui punti indicati nella figura precedente.

Punto	Fosforo	Ferro	Fe/P
1	20,1	32,85	1,634328
2	16,79	17,79	1,059559
3	7.12	16,17	0,883607
4	19.12	11,47	0,831159
5	14.24	16,13	0,971687
media	17,118	18,882	1,103049

Il campione risulta molto omogeneo e la media ferro/fosforo risulta essere 1.10.

Precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico sopra stechiometrico trattato a 700°C

Anche il campione trattato a 700°C mostra una struttura molto regolare. Nella foto a basso ingrandimento (X50) si osserva un grano di dimensioni 0.5x0.6 mm in cui è chiaramente distinguibile la faccia superiore molto regolare e ricoperta ai bordi di ulteriore materiale. Nell'ingrandimento successivo (X200) si osserva sia la faccia centrale molto regolare sia il materiale ad esso addossato che sembra avere la stessa natura della prima superficie.



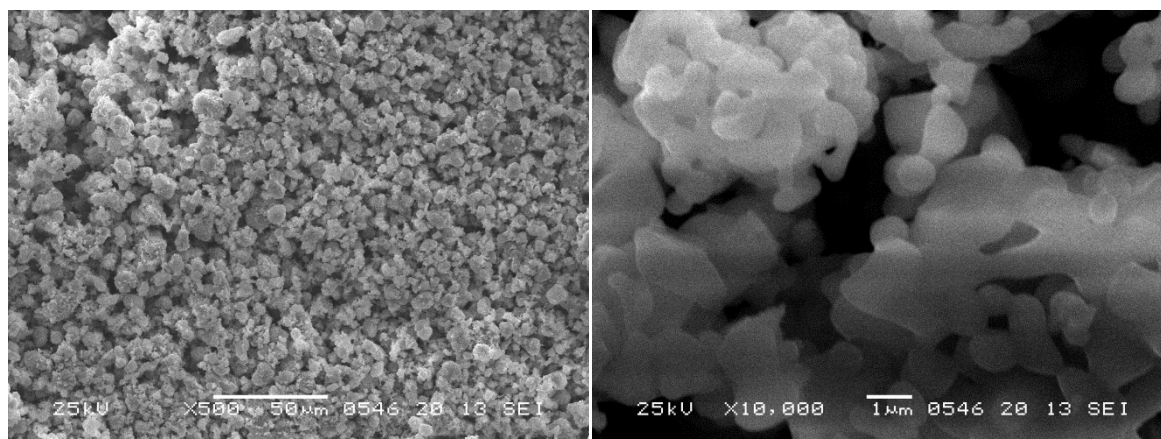


Figura 5. Microfotografie a differenti ingrandimenti effettuate sul campione preparato per precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico sopra stechiometrico trattato a 700°C.

Queste a più alto ingrandimento (X500) rivelano una struttura globulare di dimensioni pari a 10 micron. Una di queste formazioni è poi ingrandita maggiormente (X10.000). La formazione risulta come il coacervo di numerosi globuli, ognuno di meno di 1 micron di diametro, collegati tra loro.

La mappa EDS è stata effettuata su cinque punti (1-5).

Tabella 5. Risultato dell'analisi elementare e rapporto ferro/fosforo sui punti indicati nella figura successiva.

Punto	Fosforo	Ferro	Fe/P
1	22,82	15,63	0,684926
2	*	*	*
3	14,78	11,056	0,748038
4	17,38	19,23	1,106444
5	16,94	16,7	0,985832
media	17,98	15,654	0,870634

* Il punto 2 non è stato considerato

Il campione risulta molto omogeneo e la media ferro/fosforo risulta essere 0.87.

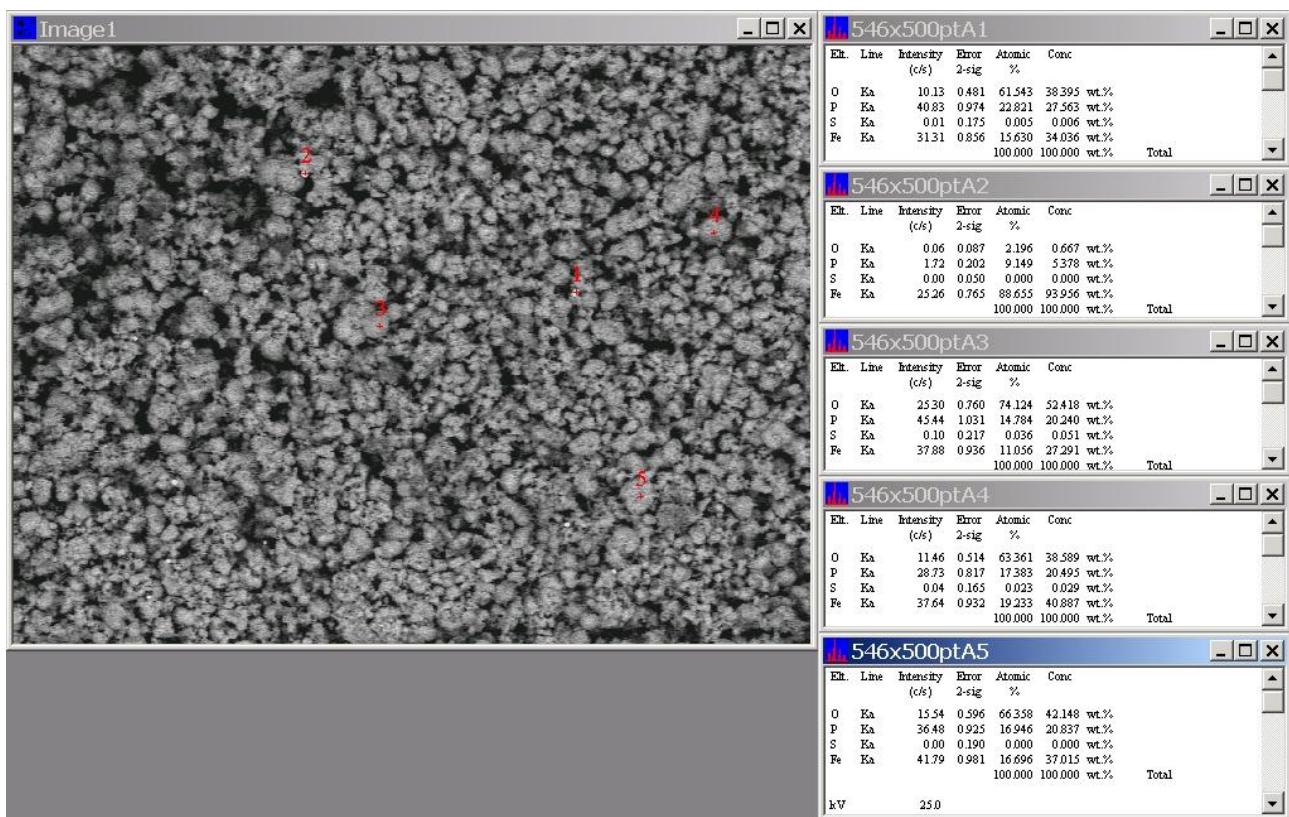


Figura 6. Microfotografia effettuata a 500 ingrandimenti sul campione preparato per precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico sopra stechiometrico e trattato termicamente a 700°C. I punti si riferiscono alle zone sulle quali è stata effettuata la determinazione elementare tramite EDS.

Caratterizzazione strutturale

La caratterizzazione strutturale è stata effettuata tramite spettroscopia a raggi X utilizzando un Rigaku Miniflex. L'analisi delle dimensioni dei cristalliti è stata effettuata tramite la formula di Scherrer: $d = k \cdot \lambda / B \cdot \cos\theta$ dove d è la dimensione dei cristalliti, k è una costante che dipende dalla forma dei cristalliti (e che nel nostro caso è stata assunta pari a 0.89), λ è la lunghezza d'onda della radiazione impiegata (pari a 1.54 Å avendo usato una lampada al rame), B è l'ampiezza del picco a metà altezza e θ è l'angolo di diffrazione del picco. La figura successiva mostra l'ampiezza dei cristalliti (espressa in nm) in funzione dell'angolo di diffrazione. In figura sono anche riportati le inclinazioni dei corrispondenti piani cristallini. Tra questi quello indicato come 011 e quello 211 sono particolarmente interessanti in quanto da questi è possibile ricavare il valore della lunghezza di diffusione degli elettroni (Da). Com'è noto, lo ione litio diffonde in maniera unidimensionale (1D) e difficilmente può passare in un altro canale 1D nel caso il primo fosse bloccato. Se il canale 1D è molto lungo, la diffusione degli ioni litio in questo canale sarà difficile. Al contrario canali 1D corti sono utili agli ioni di litio per raggiungere i bordi di grano ed essere liberati nell'elettrolita. Inoltre nei canali 1D corti la probabilità di trovare il canale bloccato è minore. Quindi, più piccola è la particella e la granulometria del cristallo, tanto è più favorevole la diffusione degli ioni litio e tanto maggiori le prestazioni elettrochimiche ad alta velocità di carica e scarica. Poiché il piano 100 e 001 si riferiscono ai picchi deboli negli spettri XRD, nel nostro calcolo, sono stati selezionati i piani 011 e 211. Lo spessore dei piani 011 e 211 è stato utilizzato per calcolare la lunghezza approssimativa della diffusione degli elettroni. Gli elettroni si

muovono in due direzioni (gli assi dei grani a- e c-), e questo può essere considerato come un circuito parallelo. Così la lunghezza media di diffusione degli elettroni nei grani, contrassegnato come D_a , può essere calcolata come: $1/D_a = 1/D(011) + 1/D(211)$. A bassa densità di corrente come 0,1 C, la capacità specifica di LiFePO_4 dipende dal numero di ioni di litio che possono diffondere fuori dai grani. Quindi $D(211)$, che si riferisce alla lunghezza della diffusione degli elettroni, influenza principalmente le prestazioni elettrochimiche dei campioni. Ad alta densità di corrente come 1 C, la capacità specifica del LiFePO_4 dipende da quanto velocemente gli elettroni possono diffondere ai bordi di grano. Pertanto, D_a , che è la lunghezza media di diffusione di elettroni, influisce sul rendimento elettrochimico dei campioni.

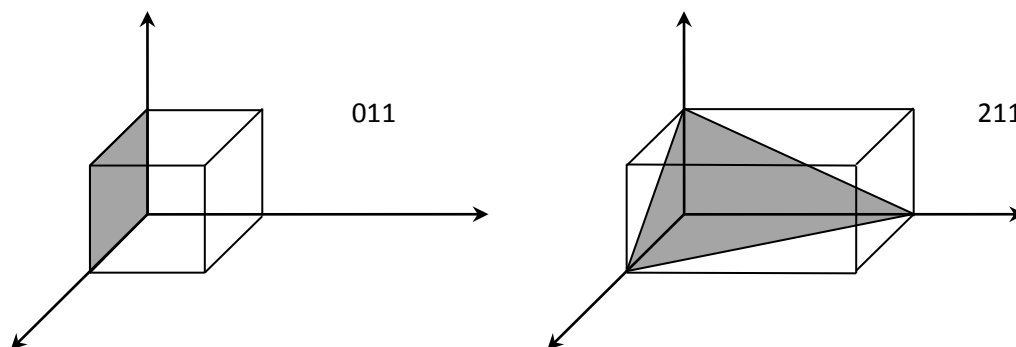


Figura 7. Illustrazione dei piani cristallini necessari per individuare la lunghezza media di diffusione di elettroni.

La tabella successiva riporta la capacità specifica ed il valore di D_a in funzione del trattamento termico.

Campione	Temperatura	Tempo	Capacità specifica @C/10	D_a
1	700°C	2 ore	0.048 Ah g ⁻¹	22.5
2	600°C	2 ore	0.098 Ah g ⁻¹	19.25
3	600°C	1 ora	0.103 Ah g ⁻¹	13.27
4	550°C	1 ora	0.110 Ah g ⁻¹	15.89

Tabella 6. Capacità specifica @C/10 e valore del coefficiente di diffusione medio calcolato con la formula di Scherrer.

Le figure successive mostrano la dimensione cristallina del LiFePO_4 preparato con diverse metodologie di produzione.

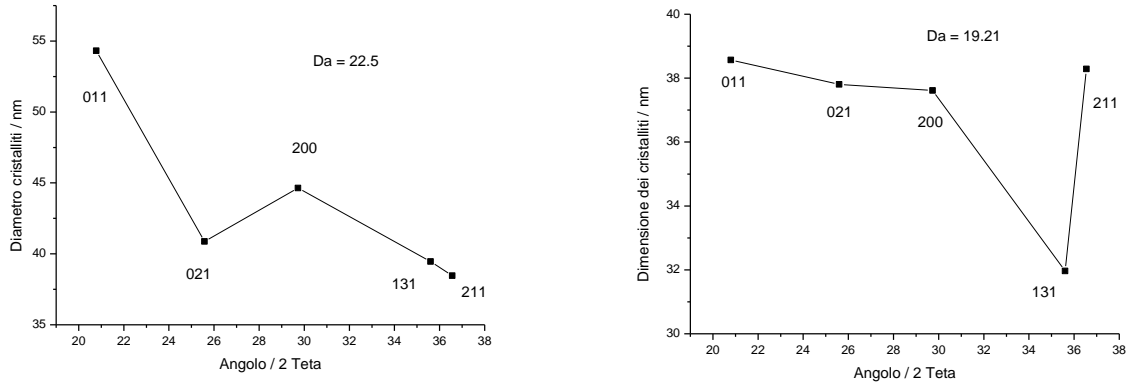


Figura 8. Dimensione dei cristalliti relativi ai differenti materiale ottenuti per sintesi a due step a partire dal FAP, dopo il trattamento termico a 700°C per 2 ore (a sinistra), 600°C per 2 ore (a destra). Il valore medio della Dimensione di diffusione (Da) è riportato in figura.

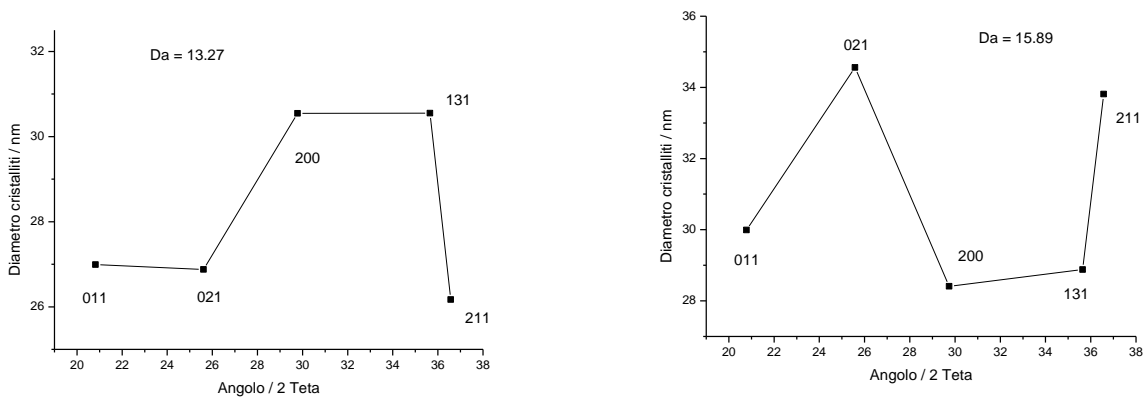


Figura 9. Dimensione dei cristalliti relativi ai differenti materiale ottenuti per sintesi a due step a partire dal FAP, dopo il trattamento termico a 600°C per 1 ora (a sinistra) e 550°C per 1 ora (a destra). Il valore medio della Dimensione di diffusione (Da) è riportato in figura.

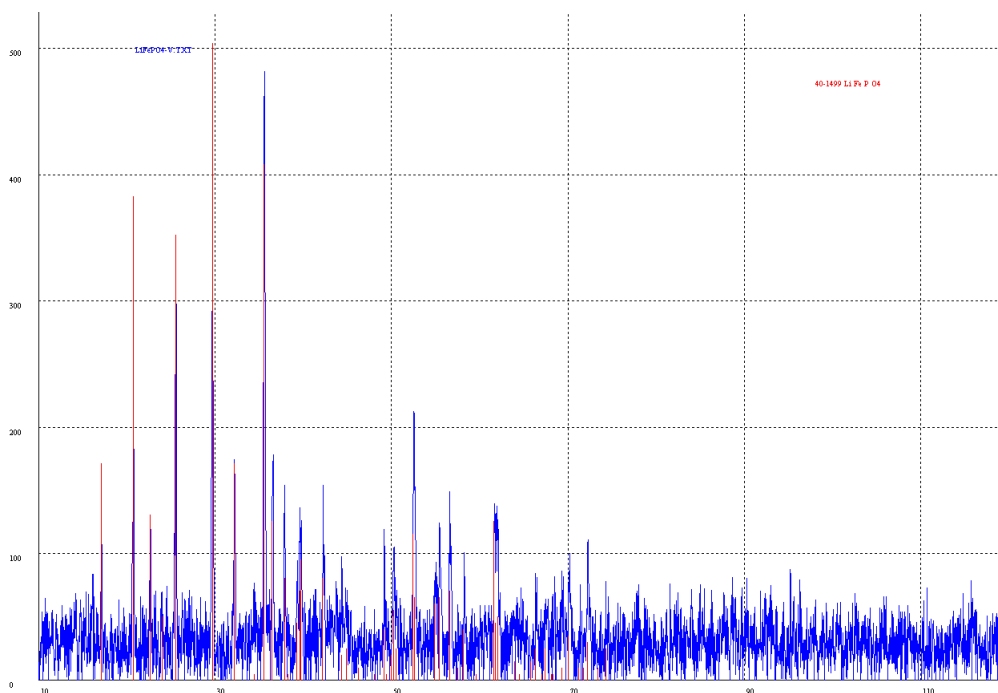


Figura 18. Diffattogramma del materiale ottenuto per sintesi a due step a partire da FAP dopo il trattamento termico a 700°C per 2 ore.

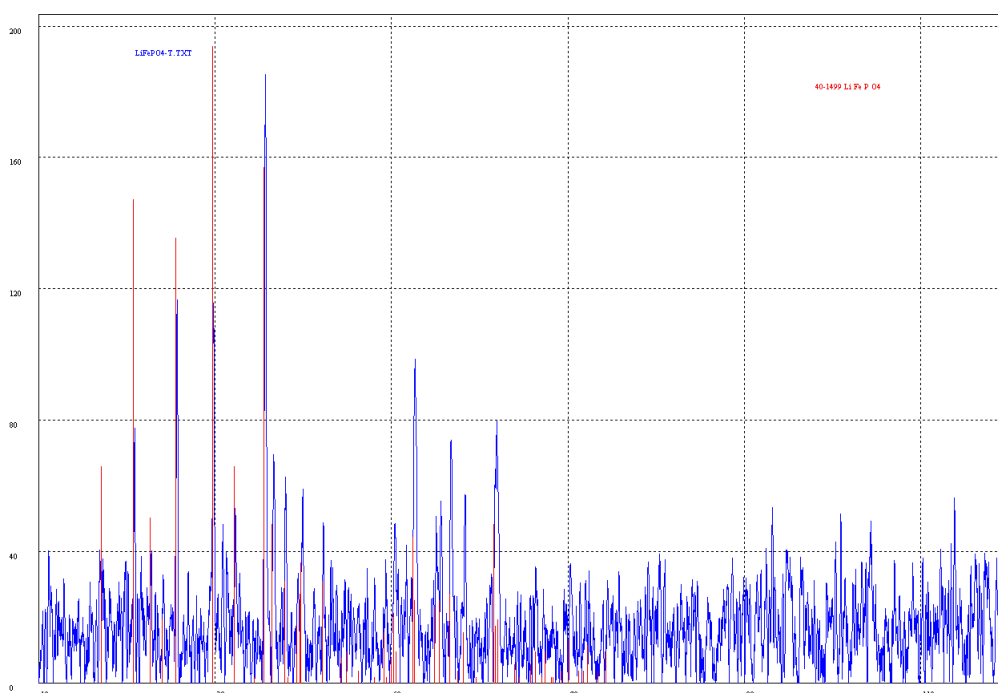


Figura 10. Diffattogramma del materiale ottenuto per sintesi a due step a partire da FAP dopo il trattamento termico a 600°C per 2 ore.

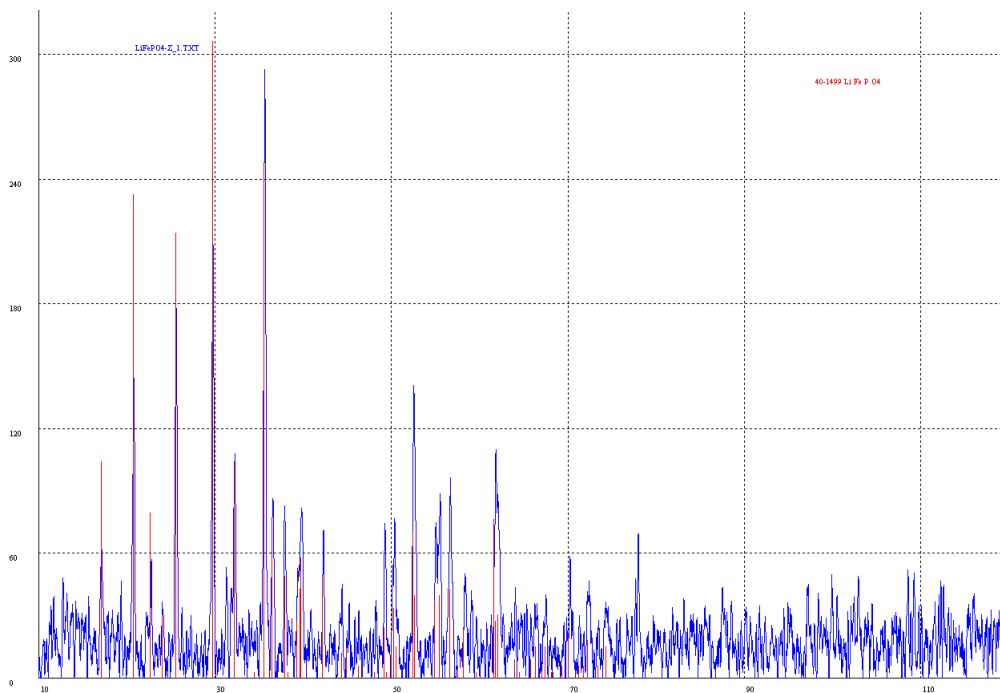


Figura 11. Diffattogramma del materiale ottenuto per sintesi a due step a partire da solfato da FAP, dopo il trattamento termico a 600°C per 1 ora.

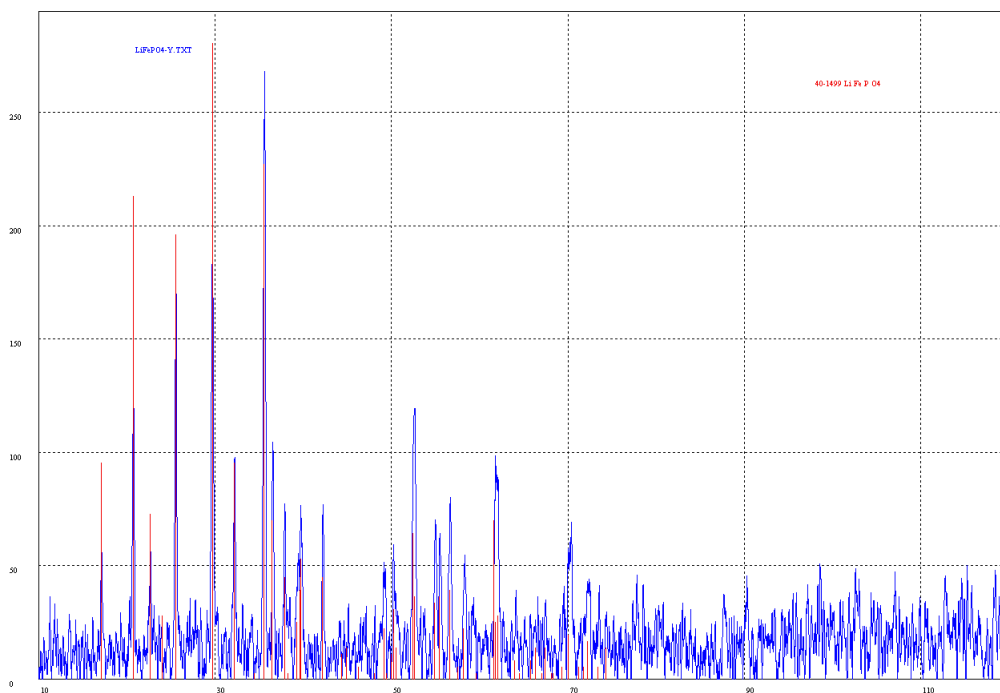


Figura 12. Diffattogramma del materiale ottenuto per sintesi a due step a partire da solfato da FAP, dopo il trattamento termico a 550°C per 1 ora.

Analisi termica dei campioni di LiFePO_4

In generale si può osservare che riscaldando in presenza di ossigeno il LiFePO_4 si osserva un aumento di peso a partire da circa 200°C , causato dall'ossidazione del ferro (II) a ferro (III); il valore teorico di tale aumento è del 5,01% [6,7]. L'analisi termica effettuata in atmosfera di ossigeno può quindi essere utilizzata per determinare lo stato di ossidazione del ferro [7].

I materiali selezionati per l'analisi termica sono stati analizzati in flusso d'aria e i risultati sono stati anche confrontati con quelli ottenuti analizzando due materiali di riferimento, l'uno prodotti da SUD CHEMIE e l'altro dalla LINYI GELON. I valori dell'aumento di peso osservato vengono presentati nella tabella 8, mentre nella figura 22 viene riportato l'esempio tipico di un termogramma.

Tabella 8. Aumento percentuale di peso osservato in differenti campioni di LiFePO_4 di origine commerciale o prodotti in questo lavoro.

Materiale	Aumento del peso [%]
Sud Chemie	3.61
Linyi Gelon	4.38
J2 (da precursore K)	3.61
D (da precursore A)	5.55
AD (da precursore AB)	4.62

Per quanto riguarda il campione proveniente dalla SUD CHEMIE (per il quale il risultato mostra un aumento modesto del peso) c'è da considerare che lo stesso contiene circa 1,5% di carbone, quindi in totale l'aumento di peso è intorno 5.3%.

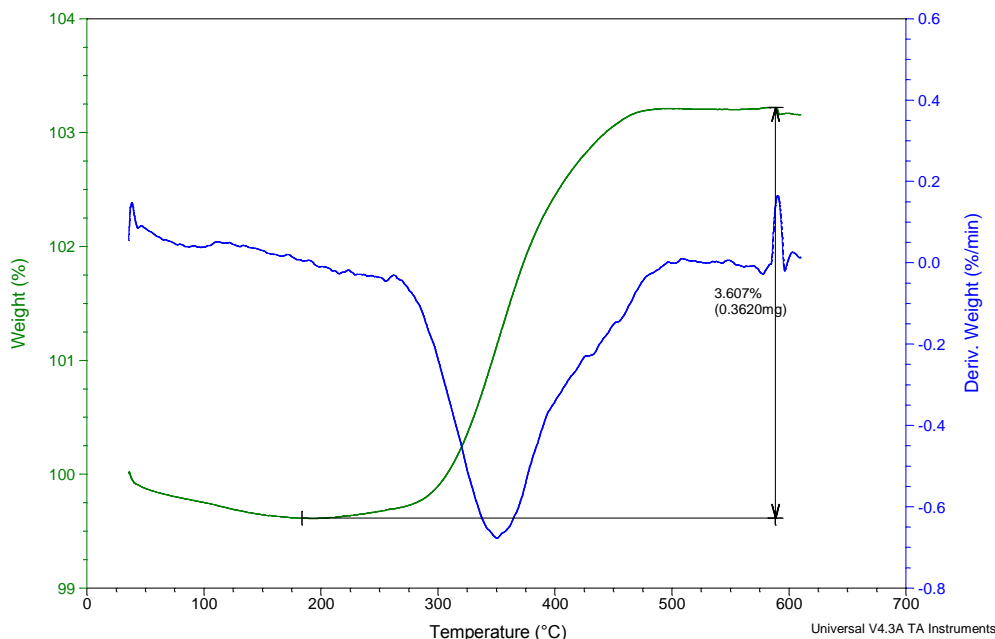


Figura 13. Tipica analisi termo gravimetrica (curva in verde) e corrispondente analisi termica differenziale (curva in blu) del materiale ottenuto dalla SUD CHEMIE.

Si nota che i risultati sono di difficile interpretazione, dato che anche i due materiali commerciali danno un aumento del peso diverso sia tra loro che dal valore teorico. Tuttavia nel campione D, ottenuto dal FAP preparato per precipitazione in fase eterogenea da fosfato ammonico stechiometrico è presente senz'altro più Fe(II) rispetto al valore stechiometrico. Al contrario per i campioni J2 ed AD, preparati rispettivamente per precipitazione in fase eterogenea da fosfato sodico stechiometrico e per precipitazione in fase omogenea da fosfato sodico si osserva un alterato rapporto del valore Fe(III)/Fe(II) a favore della forma ossidata.

Conclusioni

Il LiFePO_4 preparato con le quattro differenti metodologie di sintesi ha mostrato possedere caratteristiche morfologiche peculiari che dipendono, per la stessa tipologia di preparazione, dalla temperatura e dal tempo di sintesi. Le proprietà elettrochimiche dei materiali ottenuti a partire da differenti precursori o, per lo stesso precursore, a differenti tempi o temperature di sintesi saranno valutate per determinare le migliori condizioni di preparazione del materiale.

Riferimenti bibliografici

1. Y. Wang, J. Wang, J. Yang, Y. Nul, "High-Rate LiFePO_4 Electrode Material Synthesized by a Novel Route from $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ", *Adv. Funct. Mater.*, 16 (2006), 2135–2140.
2. W. Li, J. Ying, C. Wan, C. Jiang, Ji. Gao, C.Tang, "Preparation and characterization of LiFePO_4 from $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ under different microwave heating conditions", *J. Solid State Electrochem.*, 11 (2007), 799–803.
3. L. Wang, Y. Huang, R. Jiang, D. Jia, "Preparation and characterization of nano-sized LiFePO_4 by low heating solid-state coordination method and microwave heating", *Electrochimica Acta*, 52 (2007), 6778–6783.
4. J. Gao, J.J. Li, X.M. He, C.Y. Jiang, C.R., "Synthesis and Electrochemical Characteristics of LiFePO_4/C Cathode Materials from Different Precursors", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011), 2818–2825.
5. Y. Zhang, P. Du, L. Wang, A. Zhang, Y. Song, X. Li, Y. Lv, "Synthesis and electrochemical properties of gyroscope-like lithium iron phosphate/multiwalled carbon nanotubes composites by microwave-assisted sol-gel method", *Synthetic Metals*, 161 (2011), 548–551.
6. S. Yang, Y. Song, P.Y. Zavalij, M.S. Whittingham, "Reactivity, stability and electrochemical behavior of lithium iron phosphates", *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 239–244.
7. J. Chen, M.J. Vacchio, S. Wang, N. Chernova, "The hydrothermal synthesis and characterization of olivines and related compounds for electrochemical applications", *Solid State Ionics* 178 (2008) 1676–1693.