

УДК 544.6.018+544.228

**ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ЖЕЛЕЗА(II)-ЛИТИЯ
СО СТРУКТУРОЙ ТРИФИЛИТ В ЛИТИЙ-АККУМУЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЕ
С ВОДНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ**

В. А. Булюкина, А. В. Ушаков[✉], А. В. Чуриков

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»
410012, Россия, Саратов, Астраханская, 83*

[✉]E-mail: arsenivushakov@ya.ru

Поступила в редакцию 20.03.17 г.

Среди электродных материалов, применяемых или перспективных для применения в литий-ионных аккумуляторах, примечательны такие, рабочее состояние которых находится в диапазоне потенциалов устойчивости воды, что определяет возможность применения пожаробезопасных водных электролитов в литий-аккумуляторной системе на основе этих материалов. Рассмотрено функциональное поведение в водном электролите одного из них, фосфата железа(II)-лития со структурой трифилит, полученного высокотемпературным синтезом в механически активированной системе, а также влияние добавок марганца(II), оксидов олова(IV) или вольфрама(VI) на это поведение и структурные параметры трифилита. Показано, что модификация оксидом олова(IV) наиболее эффективна из рассмотренных.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы с водным электролитом, фосфат железа(II)-лития, структура трифилит, синтез в механически активированной системе, оксид олова(IV), оксиды вольфрама, подход Вильямсона – Холла.

**FUNCTIONAL BEHAVIOR OF THE MATERIALS BASED ON IRON(II)-LITHIUM PHOSPHATE
WITH THE TRIFILITE STRUCTURE IN THE LITHIUM ACCUMULATORY SYSTEM
WITH AQUEOUS ELECTROLYTE**

Viktoriya A. Buluykina, ORCID: 0000-0003-0495-7750, buluykinavika@mail.ru

Arseni V. Ushakov[✉], ORCID: 0000-0002-0987-4762, arsenivushakov@ya.ru

Alexei V. Churikov, ORCID: 0000-0003-4119-481X

Saratov State University

83, Astrakhanskaya str., Saratov, 410012, Russia

Received 20.03.17

Among the electrode materials used or promising for use in the lithium-ion batteries, those that are in the range of potentials of water stability are noteworthy, and that determines the possibility of using the fireproof aqueous electrolytes in a lithium-accumulating system based on these materials. The functional behavior in the aqueous electrolyte of one of them, iron(II)-lithium phosphate with the trifilite structure, obtained by the high-temperature synthesis in the mechanically activated system, and the effect of additions of manganese(II), tin(IV) or tungsten(VI) oxides onto this behavior and trifilite structural parameters. It was shown that the modification with tin(IV) oxide is the most effective of the considered.

Key words: aqueous rechargeable lithium battery, iron(II)-lithium phosphate, trifilite structure, synthesis in the mechanically activated system, tin(IV) oxide, tungsten oxides, Williamson – Hall approach.

DOI: 10.18500/1608-4039-2017-17-1-37-55

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) среди перезаряжаемых электрохимических систем являются самыми энергоёмкими. В связи с этим они имеют широкую но-

менклатуру применения, преимущественно в качестве источников тока маломощных портативных устройств. Крупногабаритные источники питания для высокомоощных устройств должны обеспечивать их длитель-

ную автономную работу и при этом отвечать требованиям пожаро- и взрывобезопасности. Создание таких ЛИА возможно при использовании отвечающих соответствующим требованиям электродно-электролитных систем. Традиционными электродными материалами обсуждаемых источников тока являются литированные оксиды Co, Ni, Mn (материалы положительного электрода) и графит (материал отрицательного электрода) [1]. В качестве электролита обычно применяется раствор LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 или LiAsF_6 в смеси органических растворителей, таких как диэтилкарбонат, этиленкарбонат, диметилкарбонат, пропиленкарбонат, пропиленациетат, винилкарбонат, этилметилкарбонат; широкое применение нашли полимерные и гель-полимерные электролиты; интересными для данного назначения представляются ионные жидкости [2]. Применение органических растворителей в системе с оксидами металлов, в делитированном состоянии обладающих высокой окислительной активностью [3–5], определяет потенциальную пожароопасность традиционных ЛИА, что является значимым фактором при конструировании крупногабаритных энергоаккумулирующих устройств, в которых затруднённый отвод тепла в окружающую среду приведёт к ускорению нежелательных процессов. Одним из способов решения проблемы пожаро- и взрывоопасности ЛИА является применение вместо оксидов полианионных соединений, таких как фосфаты, сульфаты, силикаты, бораты лития, переходных металлов, а также их фторированных производных [6–11]. Примечательным является тот факт, что некоторые из применяемых в настоящее время и перспективных для применения электродных материалов характеризуются рабочими потенциалами, входящими в диапазон потенциалов термодинамической устойчивости воды (рис. 1), что определяет возможность альтернативного способа решения проблемы пожаро- и взрывоопасности – применение воды вместо органических компонентов [12–16]. Вместе с принципиальным

решением проблемы безопасности эксплуатации использование водного электролита для литий-ионных систем привлекательно и благодаря ожидаемым другим преимуществам, таким как: высокая ионная проводимость электролита; дешевизна сырья из-за снижения требований к составляющим электролит соли и растворителю, а также к сепаратору; снижение экологической опасности всей энергоаккумулирующей системы; дешевизна возможного производства из-за очевидного отсутствия требований низкой влажности при сборке аккумулятора. Но для практической целесообразности данные преимущества должны скомпенсировать ограничения мощности, связанные с малой шириной диапазона потенциалов устойчивости воды, составляющей 1.23 В.

Поведение различных электродных материалов в водных растворах электролитов активно исследуется и обсуждается мировым научным сообществом [15, 16]. В качестве материалов положительного электрода таких литий-аккумулирующих систем (а также гибридных водных суперконденсаторных систем) рассматриваются: шпинель LiMn_2O_4 [12–14, 17–20], в том числе допированная алюминием [21] или хромом [22]; оксиды MnO_2 [23–25], LiCoO_2 [20, 26–28] и $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [20, 29, 30]; полианионные соединения LiFePO_4 [31, 32], FePO_4 [33], LiMnPO_4 [34, 35] и другие. В качестве материалов отрицательного электрода рассматривались материалы, окислительно-восстановительное функционирование которых протекает вблизи потенциала выделения водорода: моноклинный $\text{VO}_2(\text{B})$ [13, 14, 36, 37]; синтетический ромбический парамонтрозейт (paramontroseite) VO_2 [38]; слоистый $\gamma\text{-LiV}_3\text{O}_8$ [39]; V_2O_5 с полианилиновым покрытием [40]; анатаз TiO_2 [41]; полианионные соединения, такие как пирофосфат титана TiP_2O_7 [42, 43], фосфат лития-титана(IV) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON [42] и другие. Материалы как положительного, так и отрицательного электродов показывают умеренную удельную ёмкость и серьёзную потерю ёмкости при

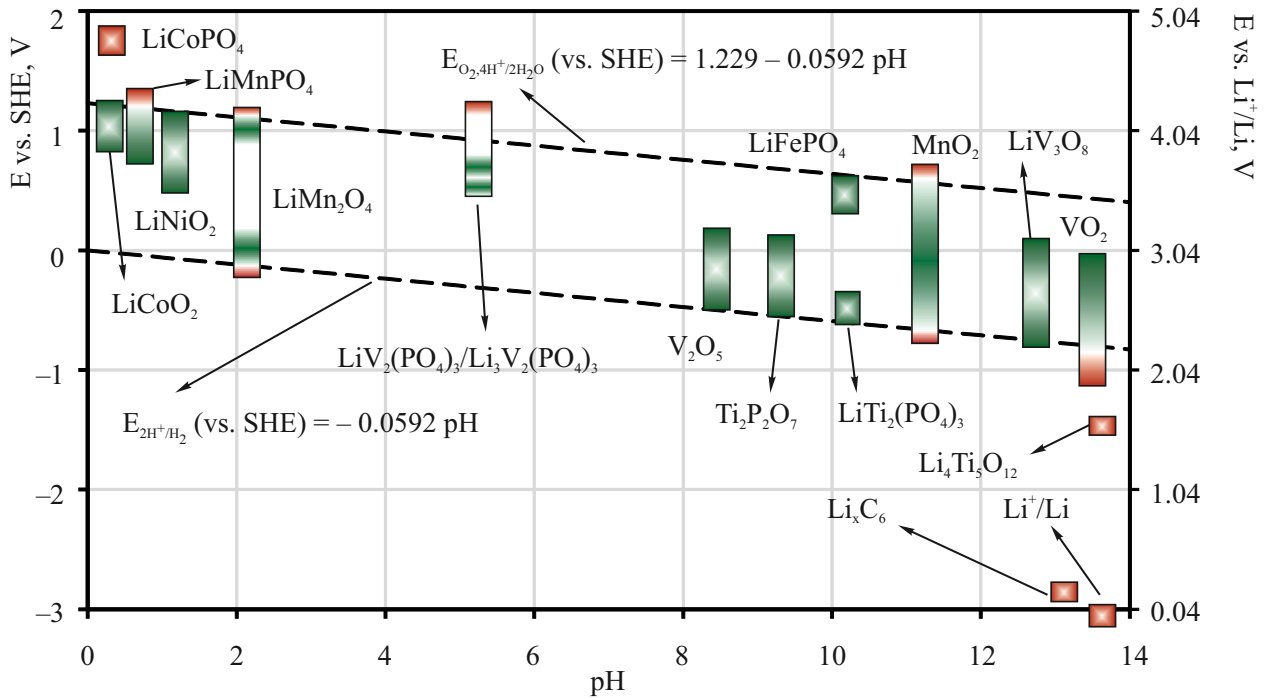
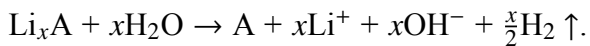


Рис. 1. Потенциалы интеркалируемых литием соединений относительно стандартного водородного электрода (СВЭ) и стандартного литиевого электрода (Li⁺/Li)

Fig. 1. The potentials of lithium intercalation relative to the standard hydrogen electrode (SHE) and the standard lithium electrode (Li⁺/Li)

циклировании. Невысокий уровень характеристик связывается со следующими процессами, конкурирующими основному: совнедрением H⁺, вызывающим необратимые структурные превращения; обменом между Li⁺ и H⁺ в ходе циклирования; проникновением воды в структуру; растворением активных материалов в водных электролитах; спонтанной реакцией извлечения лития, сопровождающейся разложением воды с накоплением LiOH в водном растворе и выделением водорода:



В ряде работ показано, что электрохимические параметры функциональных материалов могут быть значительно улучшены за счёт применения электролита оптимального состава с точно контролируемым pH, контроля в нём остаточного O₂, модификации состава активных материалов и по-

крытия поверхности материалов защитными слоями.

Среди рассматриваемых в качестве материалов положительного электрода ЛИА дополняющим преимуществами применения водного электролита, упомянутые выше, является фосфат железа(II)-лития LiFePO₄ со структурой трифилит, характеризующийся высокой стабильностью электрохимических параметров благодаря малым объёмным изменениям при функционировании, потенциальной экономической эффективностью ввиду возможного применения доступного железо- и фосфорсодержащего сырья, эксплуатационной и экологической безопасности.

В данной работе представляются результаты исследования функционального поведения в системе с водным электролитом материалов на основе модифицированных углеродом оливинов LiFe_{1-x}Mn_xPO₄/C (0 ≤ x ≤ 0.2), ранее рассмотренных в ка-

честве составляющих литий-аккумулирующей системы с органическим электролитом [44]. Рассматриваются также получение и поведение в водной системе материалов на основе LiFePO_4 , модифицированных оксидом олова(IV) и оксидами вольфрама.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение материалов на основе трифилиита

Образцы $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ были получены методом высокотемпературного карботермического восстановления в предварительно механически активированной системе [44–46] исходных веществ, взятых в стехиометрическом соотношении: Li_2CO_3 (хч, «Завод редких металлов»), Fe_2O_3 (чда, «Реахим»), $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (чда, «Реахим»), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (чда, «Реахим») – и смешанных с моногидратом лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (хч, ООО «Цитробел»). Взвешивание прекурсоров осуществлялось на весах GF-600 (A&D Company Limited, Япония). Смесь подвергалась механической активации в стальных барабанах стальными мелющими телами (шариками диаметром 6 мм) в планетарной мельнице–активаторе АГО-2 («Новиц») в течение 20 мин при скорости вращения водила 560 об/мин при комнатной температуре с применением ацетона в качестве дисперсионной среды. Последующая термообработка осуществлялась в трубчатой печи в атмосфере аргона при температуре 750°C в течение 5 ч; нагрев до основной температуры осуществлялся со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, охлаждение – естественное.

Аналогично были получены образцы оливина, модифицированные SnO_2 и WO_3 (или WO_2) (MO_y). Целевой состав образцов может быть описан формулой $\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{MO}_y$, а также включает углерод в определённом массовом отношении к основной фазе. В качестве источника оксида олова(IV) применялась β -оловянная кислота, предварительно полученная обработкой металлического олова (чда, «Реахим») азотной кис-

лотой (хч, «Экос-1») в соответствии с [47]. В качестве источника оксидов вольфрама применялась «жёлтая» вольфрамовая кислота, полученная в форме осадка при сливании водных растворов K_2WO_4 (чда, «Реахим») и HCl (чда, «Реахим») в соответствии с [48]. Гидраты анализировались на предмет содержания в них соответствующих оксидов гравиметрическим методом: содержание WO_3 и SnO_2 в гидратах составило 92.2 и 69.3 мас.% соответственно.

Поскольку получение композитов на основе трифилиита осуществлялось с применением восстановителей (лимонной кислоты и продуктов её пиролиза, в том числе углерода), предполагается, что при модифицировании смеси прекурсоров вольфрамовой кислотой продукт термообработки содержит W(IV) [49].

Полагалось, что соотношение между элементами Fe, P, Mn, W, Sn в продукте соответствует закладке. Содержание углерода в материалах $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ определялось как отношение массы остатка, не растворённого в кипящей концентрированной соляной кислоте, к исходной массе пробы анализируемого материала и составляло 3.5–5.1 мас.% для разных образцов [44].

Определение фазового состава материалов и структурных параметров трифилиита

Качественный фазовый состав конечного продукта определялся рентгенофазовым анализом посредством монокристалльного рентгеновского дифрактометра Xcalibur/Gemini A (Oxford Diffraction Limited, Польша). При измерениях использовалось $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Скорость съёма – 2 градуса в минуту; шаг регистрации – 0.06° . Анализ экспериментальных данных производился с применением программы WinPlotr пакета FullProf Suite. С помощью инструментов программы производилась аппроксимация каждого пика по отдельности или совместно с несколькими пиками, если они перекрывались или не были разделены протяжённым фоновым участком. Соотношение интенсивностей $\text{CuK}\alpha_2/\text{CuK}\alpha_1$ принималось постоян-

ным для всех межплоскостных расстояний и равным 0.5. Варьируемыми параметрами являлись: уровень фона, положение пика, его интенсивность, полуширина на половине высоты ($FWHM$), доля лоренцевской составляющей (eta) в функции псевдо-Войта, которой аппроксимируется пик. Полученные таким подходом массивы значений применялись для дальнейшего уточнения параметров решётки основной фазы и оценки размера областей когерентного рассеяния.

Параметры решётки, характеризующие ромбическую фазу $LiFePO_4$, уточнялись анализом массива значений 2θ пиков с применением программы CellRef, при этом учитывалась возможная систематическая ошибка из-за смещения образца при измерении. Начальными значениями длин рёбер кристаллической ячейки являлись: $a = 10.3290 \text{ \AA}$, $b = 6.0065 \text{ \AA}$, $c = 4.6908 \text{ \AA}$ [50].

Оценка размера областей когерентного рассеяния (ОКР), в первом приближении сопоставляемого с размером кристаллитов, производилась согласно формуле Шеррера [51]:

$$\langle D \rangle = \frac{K\lambda}{\beta_D \cos \theta}, \quad (1)$$

где $\langle D \rangle$ – искомый размер ОКР, нм; $K = 2 \cdot (\pi^{-1} \cdot \ln 2)^{1/2} \approx 0.94$ – безразмерный форм-фактор частиц; $\lambda \approx 0.154$ – длина волны применяемого в эксперименте $CuK\alpha$ -излучения, нм; β_D – уширение пика, $\Delta_D(2\theta)$, вызванное уменьшенным размером ОКР анализируемой фазы, рад; θ – брэгговский угол, ° или рад. Принималось во внимание, что вклад в уширение пиков также вносят инструментальные особенности, нерасщеплённость дуплета $CuK\alpha_2/CuK\alpha_1$, микронапряжения. При анализе применялось значение $FWHM$, соответствующее $CuK\alpha_1$ -излучению, выделенное и рассчитанное описанным выше подходом при аппроксимации пика; тем самым устранялся совместный вклад в уширение составляющих $CuK\alpha_2$ и $CuK\alpha_1$ излучения. Вклад других параметров, влияющих на ширину пика,

полагался аддитивным:

$$FWHM = \beta_0 + \beta_D + \beta_\varepsilon, \quad (2)$$

где $FWHM$ – ширина пика на половине высоты, $\Delta(2\theta)$, относящаяся к анализируемой фазе, рад; β_0 – инструментальный вклад, $\Delta_0(2\theta)$, рад; $\beta_\varepsilon = 4\varepsilon \cdot \text{tg} \theta$ – уширение пика, $\Delta_\varepsilon(2\theta)$, обусловленное дефектной структурой образца, рад; ε – безразмерное значение микронапряжения. Инструментальное уширение учитывалось посредством регистрации дифрактограмм монокристалла KBr в качестве эталона и аппроксимации зависимости этого параметра от $\text{tg} \theta$. Влияние микронапряжений и уменьшения размеров кристаллитов по сравнению с эталоном разделялось с применением подхода Вильямсона – Холла [52], в соответствии с которым зависимость $FWHM$ от θ представляется в линеаризованной форме с разделением этих параметров:

$$(FWHM - \beta_0) \cdot \cos \theta = \frac{K\lambda}{\langle D \rangle} + 4\varepsilon \sin \theta. \quad (3)$$

Электрохимические измерения

Функциональное поведение материалов рассматривалось с применением электрохимических методов исследования: циклической хронопотенциометрии (гальваностатическое циклирование) посредством устройств заряда-разряда УЗР 0.05–5 и УЗР 0.03–10 (НТЦ Бустер, Россия) и циклической хроновольтамперометрии посредством комплекса Autolab PGSTAT 202 SCAN-GEN (ECO CHEMIE, Нидерланды). Измерения для рабочих электродов на основе анализируемых материалов проводились в трёх-электродных ячейках с хлоридсеребряным электродом сравнения (ЭВЛ 1М1) с насыщенным водным раствором хлорида калия (хч, «Невареактив») и платиновым вспомогательным электродом; 1М водным раствором $LiNO_3$ ($LiNO_3 \cdot 3H_2O$, хч, «Невареактив»), насыщенным аргоном, в качестве электролита; пространство вспомогательного электрода отделялось от пространства

рабочего пористой стеклянной перегородкой. Температура во время измерений поддерживалась с помощью программируемого жидкостного термостата PolyScience 9112 (США) с точностью $\pm 0.01^\circ\text{C}$.

Заготовки рабочих электродов представляли собой композит исследуемого материала, ацетиленовой сажи и поливинилиденфторида (ПВДФ) в массовом соотношении 80 : 10 : 10 соответственно, гомогенизированный в N-метилпирролидоне (чда, «Невареактив») и нанесённый на титановую подложку, затем высушенный при 120°C в течение 12 часов и подвергнутый прессованию ($2.5 \text{ г}\cdot\text{см}^{-2}$). Плотность нанесения активного вещества составляла 2.0–3.0 $\text{мг}\cdot\text{см}^{-2}$. Определение масс при изготовлении электродов осуществлялось с использованием аналитических весов НТР-80СЕ (ViBRA, Япония) с погрешностью $\pm 0.1 \text{ мг}$.

Первый гальваностатический зарядно-разрядный цикл осуществлялся током 0.1 C, где C – 170 мА на 1 г исследуемого материала, последующие – 0.2 C (1 цикл), 0.5 C (1 цикл), 1 C (15 циклов), 5 C (15 циклов) и 10 C (15 циклов) в диапазоне потенциалов от -0.5 В до $+0.8 \text{ В vs. Ag|AgCl, KCl}_{\text{нас}}$.

При исследовании методом циклической вольтамперометрии применялись скорости развёртки потенциала от 0.02 до 10 $\text{мВ}\cdot\text{с}^{-1}$, диапазон потенциалов составлял от -0.5 В до $+0.8 \text{ В vs. Ag|AgCl, KCl}_{\text{нас}}$. Начальный потенциал – стационарный для каждого электрода, установившийся после выдержки в электролите; каждое испытание при фиксированной скорости развёртки потенциала проводилось для вновь подготовленного электрода. Оценка коэффициента диффузии лития для катодного и анодного процессов из значения тангенса угла наклона прямой в координатах ток пика – квадратный корень из скорости развёртки потенциала осуществлялась с использованием уравнения Рэндлса – Шевича [53]:

$$i_p = 0.4463 \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{(RT)^{1/2}} D^{1/2} v^{1/2} c_0, \quad (4)$$

где i_p – плотность тока пика, $\text{А}\cdot\text{см}^{-2}$; n – число электронов, участвующих в элементарном процессе; $F = 96485.34$ – постоянная Фарадея, $\text{Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$; $R = 8.3144$ – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; T – абсолютная температура, К; D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$; c_0 – начальная концентрация ионов лития (при анодной развёртке потенциала) или вакансий для ионов лития (при катодной развёртке потенциала) в материале, $\text{моль}\cdot\text{см}^{-3}$; v – скорость развёртки потенциала, $\text{В}\cdot\text{с}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическое поведение материалов $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ в системе с водным электролитом

Ранее сообщалось [44] о материалах на основе $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$, полученных с применением твердофазного подхода с предварительной механохимической активацией и продемонстрировавших приемлемое функциональное поведение в качестве составляющих литий-аккумулирующей системы с широко применяемыми электролитами с органическими растворителями. Было показано, что с увеличением x удельная ёмкость материалов $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$ в таких системах проходит через максимум (для экспериментальной серии образцов при $x = 0.05$ её значение составляет $160 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$), при этом стабильность этого параметра и соответственно возможный циклический ресурс материала возрастают.

В системе с водным раствором в качестве электролита указанные материалы демонстрируют функциональное поведение подобно приведённому выше и качественно, и количественно. Результаты гальваностатического циклирования электродов на основе обсуждаемых материалов в диапазоне потенциалов от -0.5 В до $+0.8 \text{ В vs. Ag|AgCl, KCl}_{\text{нас}}$ в водном растворе нитрата лития приводятся на рис. 2 и 3. Кривым заряда и разряда свойственно наличие основного потенциостатического участка при потенциале $0.15\text{--}0.25 \text{ В vs.}$

Ag|AgCl, KCl_{нас} (рис. 2); для марганецсодержащих материалов с увеличением доли легирующего элемента на зарядных кривых

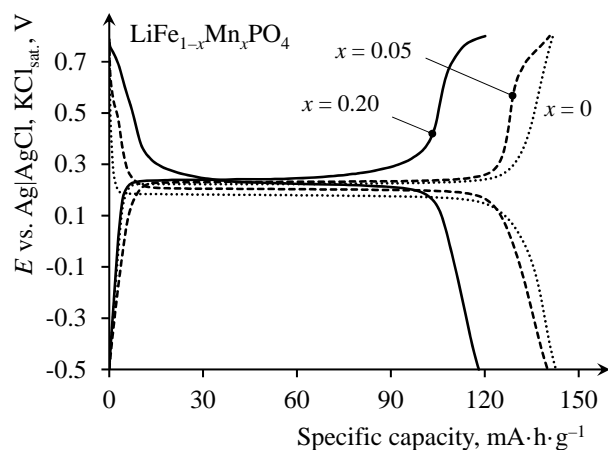


Рис. 2. Зарядно-разрядные кривые, зарегистрированные в режиме 0.2C, материалов LiFe_{1-x}Mn_xPO₄/C с $x = 0; 0.05; 0.2$ в 1 M водном растворе LiNO₃ в качестве электролита. Диапазон потенциалов от -0.5 В до +0.8 В vs Ag|AgCl, KCl_{нас}. Температура 25°C

Fig. 2. Charge-discharge curves recorded in the 0.2 C mode for materials based on LiFe_{1-x}Mn_xPO₄/C with $x = 0; 0.05; 0.2$ in the 1 molar solution of LiNO₃ in water as the electrolyte. The range of potentials is from -0.5 V to +0.8 V vs Ag | AgCl, KCl_{sat}. Temperature 25°C

проявляется участок с замедленным изменением потенциала выше 0.75 В. Начальная удельная катодная ёмкость при плотности тока 0.1 C в расчёте на материал LiFe_{1-x}Mn_xPO₄/C оказывается наибольшей для нелегированного образца и составляет 154 мА·ч·г⁻¹. Вместе с тем уменьшение удельной ёмкости от цикла к циклу и при увеличении плотности тока наиболее характерно для этого же образца; увеличение x до 0.2 приводит к существенному повышению стабильности и уровню ёмкости при больших плотностях тока: удельная катодная ёмкость материала LiFe_{0.8}Mn_{0.2}PO₄/C при плотности тока 10 C стабильна и составляет 69 мА·ч·г⁻¹, в то время как удельная ёмкость материала LiFePO₄/C при плотности тока 5 C принимает максимальное значение на уровне 64 мА·ч·г⁻¹ и быстро снижается.

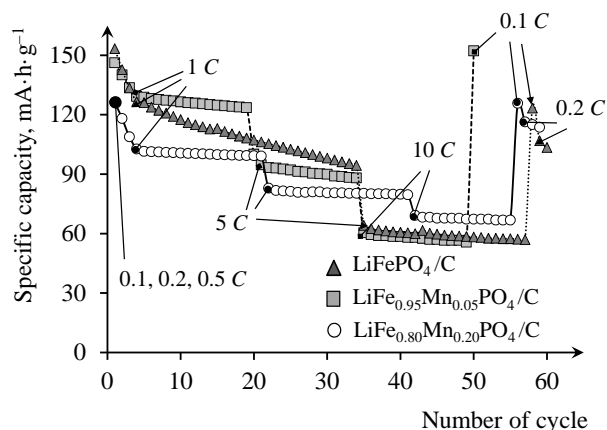


Рис. 3. Изменение циклируемой ёмкости электродов на основе LiFe_{1-x}Mn_xPO₄/C ($x = 0; 0.05; 0.2$) в 1 M водном растворе LiNO₃ в качестве электролита. Плотность тока при циклировании последовательно увеличивалась в ряду 0.1C – 0.2C – 0.5C – 1C – 5C – 10C. Диапазон потенциалов от -0.5 В до +0.8 В vs Ag|AgCl, KCl_{нас}. Температура 25°C

Fig. 3. Changing of the capacity of electrodes based on LiFe_{1-x}Mn_xPO₄/C ($x = 0; 0.05; 0.2$) in 1 molar solution of LiNO₃ in water as an electrolyte. The specific current during cycling consistently increased in the range 0.1C – 0.2C – 0.5C – 1C – 5C – 10C. The range of potentials is from -0.5 V to +0.8 V vs Ag | AgCl, KCl_{sat}. Temperature 25°C

Характеризация материалов (LiFePO₄ + 0.05MO_y)/C (MO_y – SnO₂ или WO₃) методом рентгеновской дифракции и их электрохимическое поведение в системе с водным электролитом

Из обсуждаемых в данной работе функциональных материалов впервые получены представляющие собой композит LiFePO₄, углерода и оксида олова или вольфрама.

Получение трифилита, модифицированного покрытием SnO₂ или оксидом вольфрама, рассматривалось в работах [54] и [49] соответственно.

Авторы [54] наблюдают значительное улучшение электрохимического поведения LiFePO₄, модифицированного оловом, в безводном электролите: лучшую циклируемость и повышение до 20% ёмкости по сравнению с чистым материалом – и данный эффект связывают с покрытием частиц LiFePO₄ тонким слоем SnO₂ с относительно хорошей электронной проводимостью (до 10⁻⁵ См·см⁻¹). Для получения подвер-

гаемых сравнению материалов авторы применяют золь-гель метод, источником олова служит SnCl_4 . По мнению авторов, за счёт этого покрытия предотвращается непосредственный контакт между активным материалом и жидким электролитом, снижается общее удельное сопротивление между твёрдым материалом и электролитом, увеличиваются ионная проводимость и структурная стабильность. Вместе с этим предполагается, что олово, являющееся элементом 14-й группы, замещает часть атомов железа, особенно вблизи поверхности, за счёт чего увеличивается проводимость n -типа, что улучшает работу материала при больших токовых нагрузках: материал без олова при плотности тока 1 C демонстрирует удельную катодную ёмкость $54 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, а материал с соотношением $\text{Sn} : \text{Fe} = 3 : 97\text{--}80 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$.

Авторы [49] показывают, что модификация композитов LiFePO_4/C посредством водного раствора вольфрамата аммония и последующего отжига (при этом вольфрам переходит в WO_2) приводит к улучшению электрохимического поведения продукта в сравнении с исходным материалом по удельной ёмкости, возможности функционировать при низких температурах, поляризации. Частицы WO_2 оказываются равномерно распределены в углеродной компоненте покрытия, кристаллическая структура LiFePO_4 не подвергается изменению. Применением спектроскопии комбинационного рассеяния доказано, что добавление WO_2 увеличивает степень графитизации углеродного покрытия, что приводит, в свою очередь, к улучшению электронной проводимости композитов LiFePO_4/C и уменьшению поверхностного сопротивления. Результаты оценки кажущегося коэффициента диффузии ионов лития методом циклической вольтамперометрии дополнительно показали, что перенос ионов лития в модифицированном материале облегчён в сравнении с исходным.

Задача данного исследования состояла в том, чтобы определить влияние рассматриваемых оксидных добавок, введённых на на-

чальном этапе получения при твердофазном синтезе с предварительной механохимической активацией, на функциональное поведение продукта в системе с водным электролитом.

Модифицирующие добавки по данным рентгенофазового анализа отдельных фаз не образуют, продукты представляют собой фазово-чистый трифилит (рис. 4). Значения

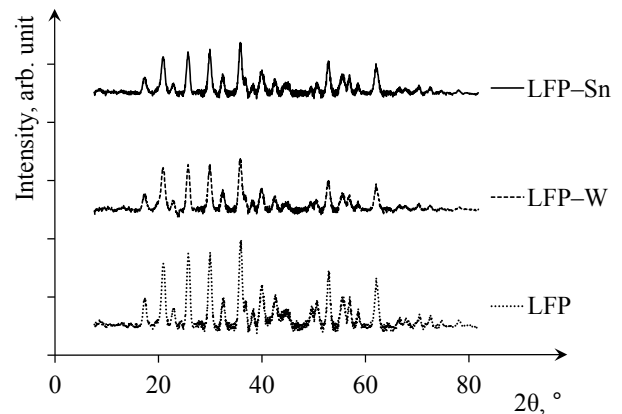


Рис. 4. Дифрактограммы материалов LiFePO_4/C (LFP), $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{WO}_y)/\text{C}$ (LFP-W), $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{SnO}_2)/\text{C}$ (LFP-Sn)

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of LiFePO_4/C (LFP), $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{WO}_y)/\text{C}$ (LFP-W), $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{SnO}_2)/\text{C}$ (LFP-Sn) materials

параметров a , b и c кристаллической решётки трифилита для немодифицированного LiFePO_4 и материалов, модифицированных оксидом олова или вольфрама, значимо не отличаются (табл. 1). Проведённый анализ уширения пиков позволяет обнаружить различия в размере областей когерентного рассеяния и значении микронапряжения в ячейке трифилита. На рис. 5 проиллюстрировано применение подхода Вильямсона – Холла для разделения вкладов этих параметров в анализируемое уширение. Оценка параметров по применённому подходу показывает, что вольфрам- и оловосодержащий материалы характеризуются большими размером кристаллитов, отождествляемым с размером областей когерентного рассеяния, и значением микронапряжения (см. табл. 1).

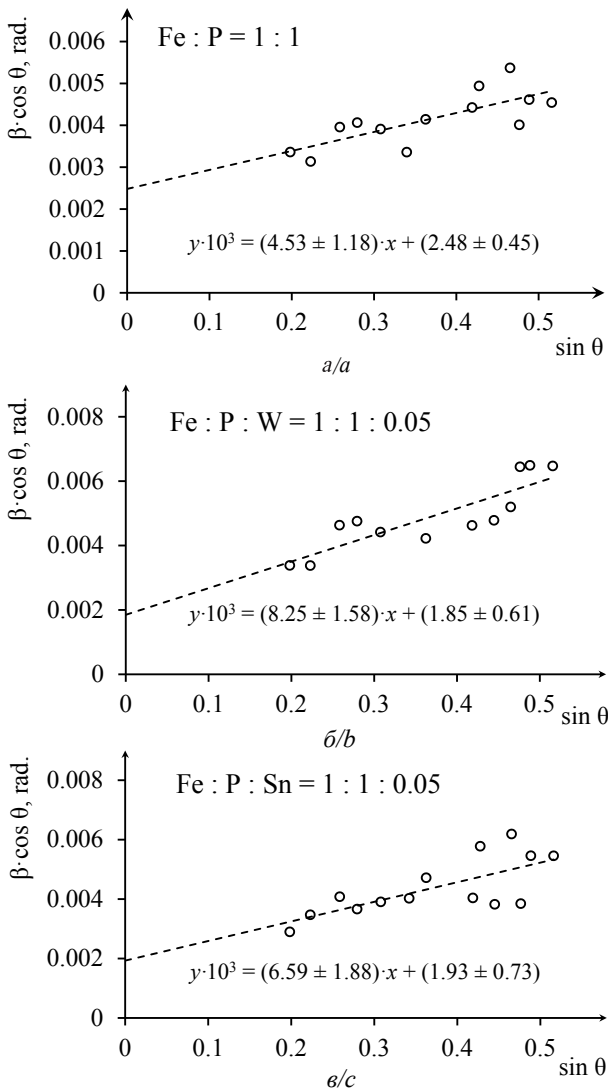


Рис. 5. Зависимости уширения (β) пиков трифилита от угла скольжения (θ), представленные в линейризованных координатах в соответствии с подходом Вильямсона – Холла, для образцов LiFePO_4/C (а), $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{WO}_3)/\text{C}$ (б), $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{SnO}_2)/\text{C}$ (в)

Fig. 5. The dependences of the trifilite peak broadening (β) on the slip angle (θ), represented in linearized coordinates in accordance with the Williamson – Hall approach, for the LiFePO_4/C (a), $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{WO}_3)/\text{C}$ (b), $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{SnO}_2)/\text{C}$ (c)

В соответствии с данными электрохимического тестирования синтезированных образцов материал, представляющий собой модифицированный оксидом олова трифилит, в составе электрода, функционирующего в системе с водным электролитом, демонстрирует высокую начальную удельную

ёмкость, при плотности тока 0.1 C составляющую $147 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, при $1 \text{ C} - 133 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ и при $10 \text{ C} - 90 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, стабильную на протяжении 15 циклов (рис. 6, а). Кривые заряда и разряда этого материала (рис. 6, б) имеют форму, не отличающуюся от таковой для LiFePO_4/C (см. рис. 2).

Таблица 1

Сравнение материалов LiFePO_4/C и $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{MO}_y)/\text{C}$ по параметрам, определённым методом рентгеновской дифракции

Состав материала (соотношение элементов по закладке)	Параметры решётки LiFePO_4 , Å	Размер ОКР, нм	Значение микронапряжения, безразм.
Fe : P = 1 : 1	$a = (10.338 \pm 0.013)$ $b = (6.000 \pm 0.005)$ $c = (4.692 \pm 0.003)$	58 ± 16	$(1.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$
Fe : P : W = 1 : 1 : 0.05	$a = (10.344 \pm 0.009)$ $b = (6.006 \pm 0.004)$ $c = (4.695 \pm 0.003)$	78 ± 26	$(2.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$
Fe : P : Sn = 1 : 1 : 0.05	$a = (10.338 \pm 0.008)$ $b = (6.001 \pm 0.004)$ $c = (4.693 \pm 0.003)$	75 ± 28	$(1.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$

Испытание образца трифилита, модифицированного оксидом вольфрама, проведённое в тех же условиях и режиме, показывает неудовлетворительное электрохимическое поведение этого материала: при плотности тока 0.1 C начальная удельная ёмкость составляет $151 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, при $1 \text{ C} - 124 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, претерпевающая быстрое уменьшение от цикла к циклу (рис. 7, а). Обращает на себя внимание то, что форма кривых заряда и разряда такого материала (рис. 7, б) напоминает таковую для

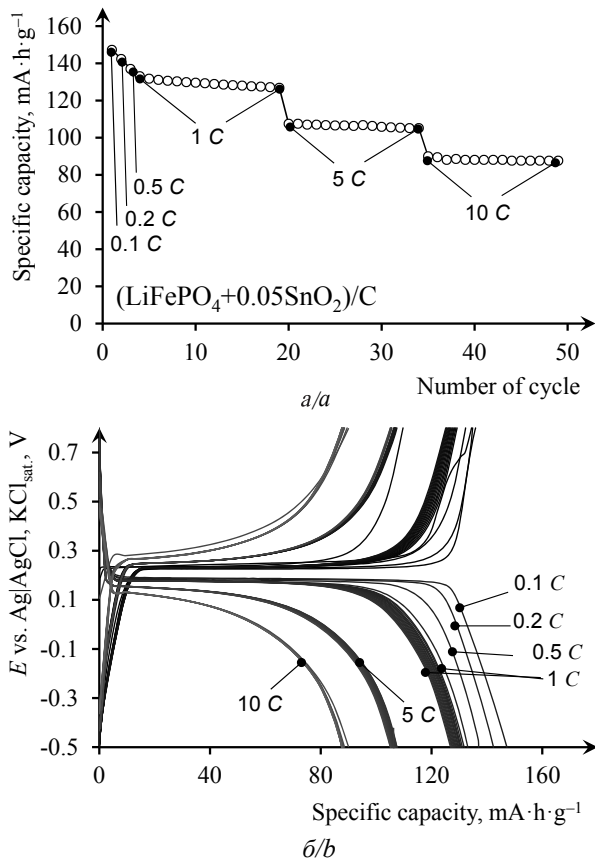


Рис. 6. Результаты тестирования методом циклической хронопотенциометрии образца $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{SnO}_2)/\text{C}$ в системе с водным раствором LiNO_3 в качестве электролита: изменение катодной ёмкости от цикла к циклу (а), кривые заряда и разряда (б). Режимы: плотности тока от 0.1 до 10 C, диапазон потенциалов от -0.5 В до $+0.8$ В vs. Ag|AgCl, $\text{KCl}_{\text{нас}}$, температура 25°C

Fig. 6. The results of testing by the cyclic chronopotentiometry of the $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{SnO}_2)/\text{C}$ sample in the system with the LiNO_3 aqueous solution as the electrolyte: changing of the cathode capacity from cycle to cycle (a), charge and discharge curves (b). Modes: the specific current from 0.1 to 10 C, the potential range from -0.5 V to $+0.8$ V vs. Ag | AgCl, KCl_{sat} , temperature 25°C

LiFePO_4/C только на первых циклах; деградации материала сопутствует изменение формы кривых, что может указывать на структурные изменения активного материала в процессе его эксплуатации [55].

Таким образом, образец, модифицированный оксидом олова(IV), из обсуждаемых в данной работе является наилучшим по эксплуатационным показателям для применения в качестве электродного материала в

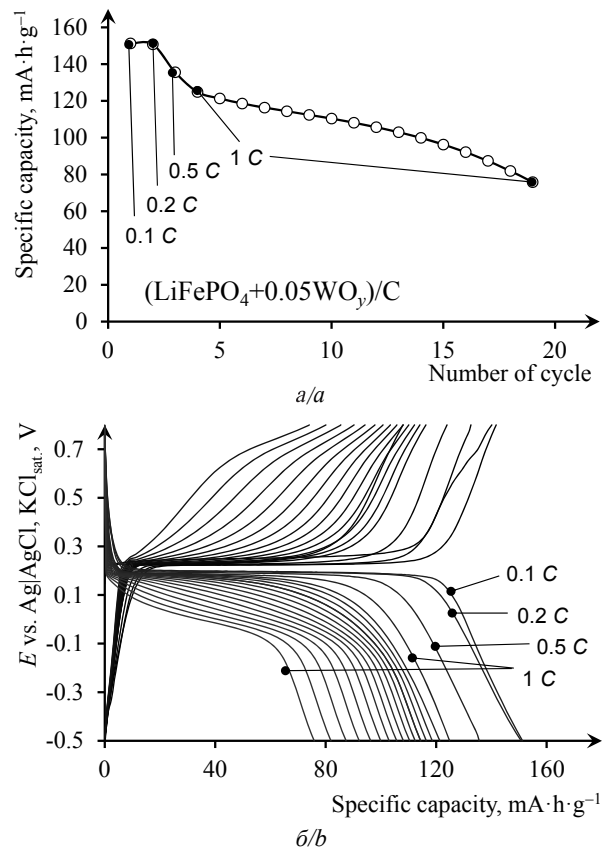


Рис. 7. Результаты тестирования методом циклической хронопотенциометрии образца $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{WO}_3)/\text{C}$ в системе с водным раствором LiNO_3 в качестве электролита: изменение катодной ёмкости от цикла к циклу (а), кривые заряда и разряда (б). Режимы: плотности тока от 0.1 до 1 C, диапазон потенциалов от -0.5 В до $+0.8$ В vs. Ag|AgCl, $\text{KCl}_{\text{нас}}$, температура 25°C

Fig. 7. The results of testing by the cyclic chronopotentiometry of the $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{WO}_3)/\text{C}$ sample in the system with the LiNO_3 aqueous solution as the electrolyte: changing of the cathode capacity from cycle to cycle (a), charge and discharge curves (b). Modes: the specific current from 0.1 to 1 C, the potential range from -0.5 V to $+0.8$ V vs. Ag | AgCl, KCl_{sat} , temperature 25°C

составе литий-аккумулирующей системы с водным электролитом.

При сопоставлении электрохимического поведения и данных, полученных методом рентгеновской дифракции, можно предположить, что увеличение размера кристаллитов и значения микронапряжения для фазы трифилита приводит к улучшению электрохимического функционирования материала в системе с водным электролитом.

Увеличение размера кристаллитов соответствует уменьшению удельной поверхности раздела фаз, что соответственно уменьшает степень влияния химической активности жидкого электролита на материал. Увеличение микронапряжения в кристаллах трифилита способствует диффузии лития, что соответствует отличному поведению при больших токовых нагрузках.

Можно заключить, что оксид вольфрама, вводимый рассмотренным способом, не обладает «защитными» свойствами ввиду химических особенностей: как немодифицированный, так и модифицированный им трифилит демонстрируют схожее поведение – высокую удельную катодную ёмкость на начальных циклах и серьёзную деградацию от цикла к циклу.

При рассмотрении электрохимического поведения образцов трифилита, модифицированных оксидом олова(IV) или марганцем(II), обращает на себя внимание тот факт, что снижение ёмкости от номера цикла тем меньше, чем больше плотность тока (см. рис. 3 и 6, а). Можно сделать предположение о том, что деградация материала в большей степени, сравнительно с другими возможными причинами, связана с длительностью контакта активного материала с применённым жидким электролитом. При этом отрицательное влияние длительности контакта материала с электролитом проявляется в конкурирующих основном межфазных либо химических, либо электрохимических процессах, приводящих к необратимой потере функциональности материала. Знание характера этих процессов может помочь в выборе пути модификации материала для снижения его деградации при эксплуатации.

Характеризация материала (LiFePO₄ + 0.05 SnO₂)/C методом циклической вольтамперометрии

Метод циклической вольтамперометрии, заключающийся в регистрации зависимости тока от времени как аналитического сигнала при циклически задаваемом изменении потенциала с постоянной скоростью

(линейной развёртке) со сменой направления его изменения при достижении установленных граничных значений и интерпретации полученных зависимостей, позволяет получить обширную информацию о термодинамике и кинетике электрохимических и химических систем [56].

На рис. 8 представлены некоторые циклические вольтамперограммы электродов на основе (LiFePO₄ + 0.05 SnO₂)/C, зарегистрированные при разных скоростях развёртки потенциалов.

Независимо от применённой скорости развёртки потенциала для анодного пика первого цикла наблюдаются отстранённость от последующих по потенциалу и отличие по форме. Возможно, это вызвано тем, что сначала граничная поверхность материала с электролитом характеризуется высоким сопротивлением, ответственным за затруднение перехода ионов лития из трифилита в раствор. В результате первого извлечения и сопутствующих ему процессов окисления поверхностное сопротивление электрода сильно снижается, и создаются благоприятные условия для перехода ионов лития из электролита в материал и обратно. Катодный пик первого цикла существенно меньше по ширине, и значение тока для него по абсолютной величине больше, чем для анодного. На втором цикле положение анодного пика относительно первого смещается в область отрицательных потенциалов, и оно сохраняется для последующих циклов. Потенциалы катодных пиков одинаковы для всех циклов.

Далее от цикла к циклу заметно снижается плотность тока пиков как для анодной, так и для катодной ветвей, причём для более высоких скоростей развёртки потенциала снижение более плавное. Данный факт служит дополнительным подтверждением предположения о том, что деградация материала связана с пребыванием электрода в растворе электролита при тестировании.

Детальное изучение вольтамперограмм (LiFePO₄ + 0.05 SnO₂)/C показало, что при малых скоростях развёртки потенциала

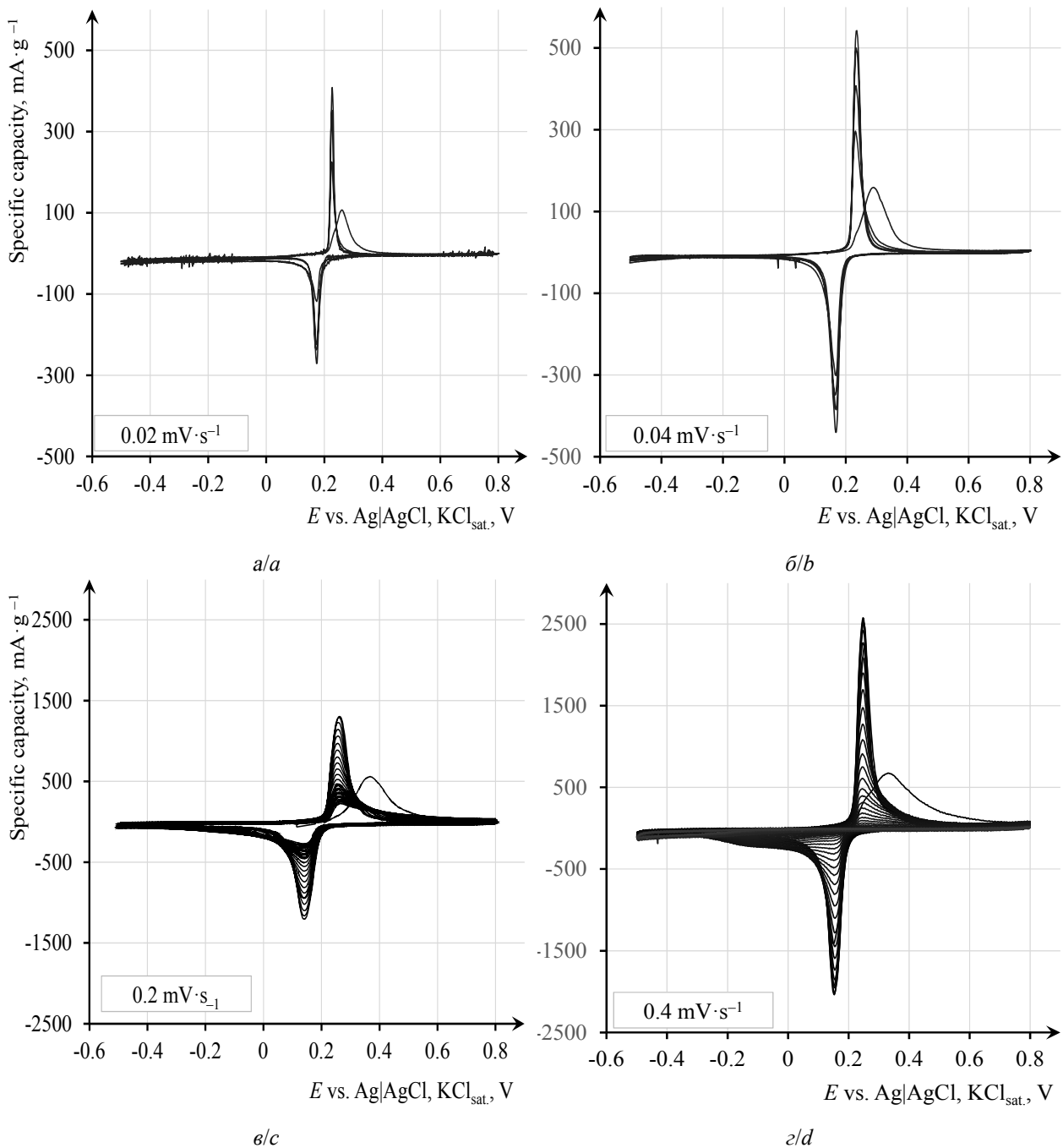


Рис. 8. Циклические вольтамперограммы образца $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{SnO}_2)/\text{C}$ в системе с водным раствором LiNO_3 в качестве электролита. Режимы: скорости развёртки потенциала – $0.02 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ (а), $0.04 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ (б), $0.2 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ (в) и $0.4 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ (г); диапазон потенциалов от -0.5 В до $+0.8 \text{ В}$ vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{нас}}$, температура 25°C .

Плотность тока – в расчёте на единицу массы образца в составе электрода

Fig. 8. Cyclic voltammograms of the $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{SnO}_2)/\text{C}$ sample in the system with the LiNO_3 aqueous solution as the electrolyte. Modes: the potential sweep rates are $0.02 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ (a), $0.04 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ (b), $0.2 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ (c) and $0.4 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ (d); Range of potentials from -0.5 В to $+0.8 \text{ В}$ vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{нас}}$, temperature 25°C . The specific current is calculated per unit mass of the sample in the electrode

($0.02 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ на рис. 8, а) при потенциалах ниже -0.1 В vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{нас}}$ происходит побочный катодный процесс, причём наибо-

лее вероятно, восстановление воды с выделением водорода, отражающийся заметным наклоном на участках катодного и анодно-

го полуциклов в соответствующей области потенциалов. Но при увеличении скорости развёртки до $0.04 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ и выше (рис. 8, б, в, г) проявление этого побочного процесса становится менее заметным. Следовательно, побочный катодный процесс, происходящий при длительном пребывании электрода в состояниях, соответствующих потенциалам ниже определённого значения, является медленным в сравнении с основным (протекает с большим перенапряжением). Данное следствие позволяет сделать заключение о том, что именно этот электрохимический процесс может быть ответственным за деградацию активного материала. Вместе с тем приведённые данные ещё не позволяют исключить влияние химических процессов, например, гидролиза активного материала.

Для оценки возможного влияния химических процессов очередной электрод был выдержан в электролите, обескислороженном и насыщенном аргоном, в течение двух недель, а затем протестирован в тех же условиях, что и предыдущие электроды, при скорости развёртки потенциала $0.2 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$. Из зависимостей тока пика от номера цикла (рис. 9) видно, что характеристики материалов, протестированных с двухнедельной выдержкой и без таковой, мало отличаются друг от друга. Следовательно, на степень деградации материала оказывает влияние не химическое взаимодействие материала с водой, а конкурирующий основному электрохимический процесс, протекающий при циклировании электрода, или химический, условия для протекания которого создаются только при определённых потенциалах или после разработки поверхности материала в ходе первого цикла.

Вместе с полученными и приведёнными выше сведениями о причине деградации данные циклической вольтамперометрии позволяют дополнительно оценить параметр, характеризующий стадию массопереноса в электродном материале, – коэффициент диффузии. Характер изменения значений токов пиков анодного и катодного процессов с увеличением скорости раз-

вёртки потенциала указывает на значимое влияние стадии массопереноса на скорость всего процесса. Из угла наклона прямых

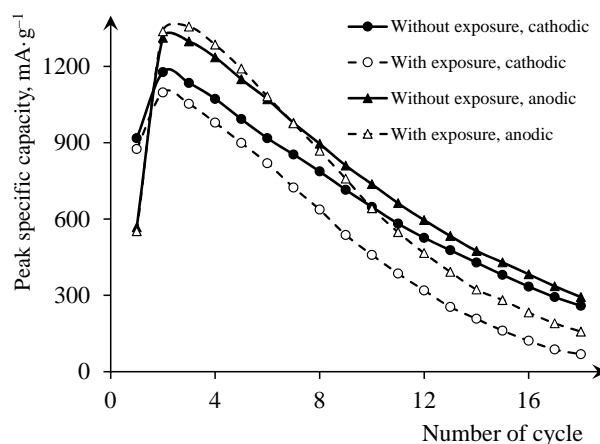


Рис. 9. Изменение от цикла к циклу плотности тока катодного и анодного пиков циклических вольтамперограмм для электродов на основе образца $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{SnO}_2)/\text{C}$, подвергнутых тестированию сразу или после двухнедельной выдержки в электролите, насыщенном аргоном. Электролит – водный раствор LiNO_3 (1 М). Скорость развёртки потенциала $0.2 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$, диапазон потенциалов от -0.5 В до $+0.8 \text{ В vs. Ag|AgCl, KCl}_{\text{нас}}$, температура 25°C

Fig. 9. Change from cycle to cycle of the cathodic and anodic peak specific current of cyclic voltammograms for electrodes based on the $(\text{LiFePO}_4 + 0.05\text{SnO}_2)/\text{C}$ sample, subjected to testing immediately or after a two-week exposure in the electrolyte saturated with argon. Electrolyte is the 1 molar LiNO_3 aqueous solution. The potential sweep speed is $0.2 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$, the potential range is from -0.5 V to $+0.8 \text{ V vs. Ag|AgCl, KCl}_{\text{sat}}$, temperature 25°C

в координатах ток пика – корень квадратный из скорости развёртки потенциала, сопоставляя его значение с уравнением Рэндлса – Шевчика, можно оценить кажущийся коэффициент диффузии ионов лития в объёме материала $(\text{LiFePO}_4 + 0.05 \text{ SnO}_2)/\text{C}$. В первом приближении, основными допущениями для которого являются следующие: материал однофазен; концентрация электрохимически активных центров у поверхности подчиняется нернстовской зависимости от потенциала; исходные состояния материала для всех опытов одинаковы; площадь электрода равна видимой; начальная концентрация в материале подвижных электрохимически активных частиц (ионов ли-

тия в случае анодного процесса или вакантных мест для ионов лития в случае катодного процесса) составляет $0.0228 \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$ (значение получено с применением значения плотности $3.6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ для LiFePO_4) – коэффициент диффузии составит $2.8 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $5.6 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для продуктов катодного и анодного процессов соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе показано, что путём направленной модификации трифилиита LiFePO_4 можно добиться его приемлемого функционирования в системе с водным электролитом наряду с традиционными. Определено, что увеличение содержания марганца в образцах $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ соответствует улучшению стабильности ёмкости от цикла к циклу и поведения при больших токовых нагрузках в упомянутой системе.

Из вновь синтезированных электродных материалов ($\text{LiFePO}_4 + 0.05 \text{ SnO}_2$)/C и ($\text{LiFePO}_4 + 0.05 \text{ WO}_3$)/C первый отличается большей работоспособностью и стабиль-

ностью при циклировании относительно как чистого, так и марганецсодержащего образца, второй же характеризуется пониженными электрохимическими и эксплуатационными показателями.

Установлено, что на изменение характеристик трифилиитсодержащего материала ($\text{LiFePO}_4 + 0.05 \text{ SnO}_2$)/C в процессе его эксплуатации оказывают слабое влияние химические процессы при контакте материала в исходном состоянии с водным электролитом; ухудшение связано с процессами, наблюдающимися при изменении электродного потенциала, причём наиболее вероятно, что существенное влияние оказывает катодный процесс восстановления воды.

По данным циклической вольтамперометрии, проведённой в водном электролите, с использованием модели Рэндлса – Шевича оценён коэффициент диффузии ионов лития в материале ($\text{LiFePO}_4 + 0.05 \text{ SnO}_2$)/C. Для случаев катодного и анодного процессов кажущийся коэффициент диффузии составляет $2.8 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $5.6 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы статьи выражают благодарность А. А. Скапцову, начальнику отдела наномеханики Образовательно-научного института наноструктур и биосистем Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, за съёмку дифрактограмм синтезированных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-10006).

ACKNOWLEDGMENTS

The authors want to thank Alexander A. Skaptsov, the Head of the Nanotechnology Department of the Educational and Scientific Institute of Nanostructures and Biosystems of the Saratov State University, for the Registration of Diffractograms of Synthesized Samples.

The work was supported by the Russian Science Foundation (project no. 15-13-10006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кедринский И. А., Яковлев В. Г. Li-ионные аккумуляторы. Красноярск: Платина, 2002. 268 с.
2. Marcinek M., Syzdek J., Marczewski M., Piszcz M., Niedzicki L., Kalita M., Plewa-Marczewska A., Bitner A., Wieczorek P., Trzeciak T., Kasprzyk M., Łęzak P., Zukowska Z., Zalewska A., Wi-

eczorek W. Electrolytes for Li-ion transport – Review // Solid State Ionics. 2015. Vol. 276. P. 107–126.

3. Maleki H., Deng G., Anani A., Howard J. Thermal stability studies of Li-ion cells and components // J. Electrochem. Soc. 1999. Vol. 146, № 9. P. 3224–3229.

4. Arai H., Tsuda M., Saito K., Hayashi M., Sakurai Y. Thermal reactions between delithiated lithium nickelate and electrolyte solutions // *J. Electrochem. Soc.* 2002. Vol. 149, № 4. P. A401–A406.
5. MacNeil D. D., Lu Z., Chen Z., Dahn J. R. A comparison of the electrode / electrolyte reaction at elevated temperatures for various Li-ion battery cathodes // *J. Power Sources.* 2002. Vol. 108, № 1–2. P. 8–14.
6. Nanjundaswamy K. S., Padhi A. K., Goodenough J. B., Okada S., Ohtsuka H., Arai H., Yamaki J. Synthesis, redox potential evaluation and electrochemical characteristics of NASICON-related-3D framework compounds // *Solid State Ionics.* 1996. Vol. 92, № 1–2. P. 1–10.
7. Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries // *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144, № 4. P. 1188–1194.
8. Huang H., Faulkner T., Barker J., Saidi M. Y. Lithium metal phosphates, power and automotive applications // *J. Power Sources.* 2009. Vol. 189, № 1. P. 748–751.
9. Zhang Y., Sun C. S., Zhou Z. Sol-gel preparation and electrochemical performances of Li-Fe_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}PO₄/C composites with core-shell nanostructure // *Electrochem. Comm.* 2009. Vol. 11, № 6. P. 1183–1186.
10. Ellis B. L., Town K., Nazar L. F. New composite materials for lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2012. Vol. 84. P. 145–154.
11. Rouse G., Tarascon J. M. Sulfate-based polyanionic compounds for Li-Ion batteries: Synthesis, crystal chemistry, and electrochemistry aspects // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26, № 1. P. 394–406.
12. Li W., McKinnon W. R., Dahn J. R. Lithium Intercalation from Aqueous Solutions // *J. Electrochem. Soc.* 1994. Vol. 141, № 9. P. 2310–2316.
13. Li W., Dahn J. R., Wainwright D. S. Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes // *Science.* 1994. Vol. 264, № 5162. P. 1115–1118.
14. Li W., Dahn J. R. Lithium-Ion Cells with Aqueous Electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 1995. Vol. 142, № 6. P. 1742–1746.
15. Manjunatha H., Suresh G. S., Venkatesha T. V. Electrode materials for aqueous rechargeable lithium batteries // *J. Solid State Electrochem.* 2011. Vol. 15, № 3. P. 431–445.
16. Kim H., Hong J., Park K. Y., Kim H., Kim S. W., Kang K. Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114, № 23. P. 11788–11827.
17. Tian L., Yuan A. Electrochemical performance of nanostructured spinel LiMn₂O₄ in different aqueous electrolytes // *J. Power Sources.* 2009. Vol. 192, № 2. P. 693–697.
18. Jayalakshmi M., Rao M. M., Scholz F. Electrochemical behavior of solid lithium manganate (LiMn₂O₄) in aqueous neutral electrolyte solutions // *Langmuir.* 2003. Vol. 19, № 20. P. 8403–8408.
19. Wang Y. G., Xia Y. Y. Hybrid aqueous energy storage cells using activated carbon and lithium-intercalated compounds: I. The C/LiMn₂O₄ system // *J. Electrochem. Soc.* 2006. Vol. 153, № 2. P. A450–A454.
20. Wang Y. G., Luo J. Y., Wang C. X., Xia Y. Y. Hybrid aqueous energy storage cells using activated carbon and lithium-ion intercalated compounds: II. Comparison of LiMn₂O₄, LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂, and LiCoO₂ positive electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 2006. Vol. 153, № 8. P. A1425–A1431.
21. Yuan A., Tian L., Xu W., Wang Y. Al-doped spinel LiAl_{0.1}Mn_{1.9}O₄ with improved high-rate cyclability in aqueous electrolyte // *J. Power Sources.* 2010. Vol. 195, № 15. P. 5032–5038.
22. Stojković I. B., Cyjetićanin N. D., Mentus S. V. The improvement of the Li-ion insertion behaviour of Li_{1.05}Cr_{0.10}Mn_{1.85}O₄ in an aqueous medium upon addition of vinylene carbonate // *Electrochem. Comm.* 2010. Vol. 12, № 3. P. 371–373.
23. Deutscher R. L., Florence T. M., Woods R. Investigations on an aqueous lithium secondary cell // *J. Power Sources.* 1995. Vol. 55, № 1. P. 41–46.
24. Yuan A., Zhang Q. A novel hybrid manganese dioxide/activated carbon supercapacitor using lithium hydroxide electrolyte // *Electrochem. Comm.* 2006. Vol. 8, № 7. P. 1173–1178.
25. Qu Q., Zhang P., Wang B., Chen Y., Tian S., Wu Y., Holze R. Electrochemical performance of MnO₂ nanorods in neutral aqueous electrolytes as a cathode for asymmetric supercapacitors // *J. Phys. Chem. C.* 2009. Vol. 113, № 31. P. 14020–14027.
26. Ruffo R., Wessells C., Huggins R. A., Cui Y. Electrochemical behavior of LiCoO₂ as aqueous lithium-ion battery electrodes // *Electrochem. Comm.* 2009. Vol. 11, № 2. P. 247–249.
27. Tang W., Liu L. L., Tian S., Li L., Yue Y. B., Wu Y. P., Guan S. Y., Zhu K. Nano-LiCoO₂ as cathode material of large capacity and high rate capability for aqueous rechargeable lithium batteries // *Electrochem. Comm.* 2010. Vol. 12, № 11. P. 1524–1526.
28. Ruffo R., La Mantia F., Wessells C., Huggins R. A., Cui Y. Electrochemical characterization of LiCoO₂ as rechargeable electrode in aqueous LiNO₃ electrolyte // *Solid State Ionics.* 2011. Vol. 192, № 1. P. 289–292.
29. Shivashankaraiah R. B., Manjunatha H., Mahesh K. C., Suresh G. S., Venkatesha T. V. Electrochemical characterization of polypyrrole-Li-Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ composite cathode material for aqueous rechargeable lithium batteries // *J. Solid State Electrochem.* 2012. Vol. 16, № 3. P. 1279–1290.
30. Wang F., Xiao S., Chang Z., Yang Y., Wu Y. Nanoporous LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ as an ultra-fast charge cathode material for aqueous rechargeable lithium batteries // *Chem. Comm.* 2013. Vol. 49, № 80. P. 9209–9211.
31. Manickam M., Singh P., Thurgate S., Prince K. Redox behavior and surface characterization of

LiFePO₄ in lithium hydroxide electrolyte // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 158, № 1. P. 646–649.

32. He P., Liu J. L., Cui W. J., Luo J. Y., Xia Y. Y. Investigation on capacity fading of LiFePO₄ in aqueous electrolyte // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 56, № 5. P. 2351–2357.

33. Minakshi M. Lithium intercalation into amorphous FePO₄ cathode in aqueous solutions // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55, № 28. P. 9174–9178.

34. Minakshi M., Singh P., Thurgate S., Prince K. Electrochemical behavior of olivine-type LiMnPO₄ in aqueous solutions // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2006. Vol. 9, № 10. P. A471–A474.

35. Manjunatha H., Venkatesha T. V., Suresh G. S. Electrochemical studies of LiMnPO₄ as aqueous rechargeable lithium-ion battery electrode // *J. Solid State Electrochem.* 2012. Vol. 16, № 5. P. 1941–1952.

36. Zhang M., Dahn J. R. Electrochemical lithium intercalation in VO₂(B) in aqueous electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 1996. Vol. 143, № 9. P. 2730–2735.

37. Wang F., Liu Y., Liu C. Y. Hydrothermal synthesis of carbon/vanadium dioxide core-shell microspheres with good cycling performance in both organic and aqueous electrolytes // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55, № 8. P. 2662–2666.

38. Wu C., Hu Z., Wang W., Zhang M., Yang J., Xie Y. Synthetic paramontroseite VO₂ with good aqueous lithium-ion battery performance // *Chem. Comm.* 2008. № 33. P. 3891–3893.

39. Cheng C., Li Z. H., Zhan X. Y., Xiao Q. Z., Lei G. T., Zhou X. D. A macaroni-like Li_{1.2}V₃O₈ nanomaterial with high capacity for aqueous rechargeable lithium batteries // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55, № 15. P. 4627–4631.

40. Wang H., Huang K., Zeng Y., Zhao F., Chen L. Stabilizing cyclability of an aqueous lithium-ion battery LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂/Li_xV₂O₅ by Polyaniline Coating on the Anode // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2007. Vol. 10, № 9. P. 199–203.

41. Manickam M., Singh P., Issa T. B., Thurgate S. Electrochemical behavior of anatase TiO₂ in aqueous lithium hydroxide electrolyte // *J. Appl. Electrochem.* 2006. Vol. 36, № 5. P. 599–602.

42. Wang H., Huang K., Zeng Y., Yang S., Chen L. Electrochemical properties of TiP₂O₇ and LiTi₂(PO₄)₃ as anode material for lithium ion battery with aqueous solution electrolyte // *Electrochim. Acta*. 2007. Vol. 52, № 9. P. 3280–3285.

43. Sun K., Juarez D. A., Huang H., Jung E., Dillon S. J. Aqueous lithium ion batteries on paper substrates // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 248. P. 582–587.

44. Гридина Н. А., Романова В. О., Чуриков М. А., Чуриков А. В., Иванищева И. А., Записис К. В., Вольнский В. В., Клюев В. В. Исследование катодного материала LiMn_yFe_{1-y}PO₄ для литий-ионных аккумуляторов // *Электрохим. энергетика*. 2013. Т. 13, № 4. С. 181–186.

45. Kosova N. V., Devyatkina E. T., Petrov S. A. Fast and Low Cost Synthesis of LiFePO₄ Using Fe³⁺ Precursor // *J. Electrochem. Soc.* 2010. Vol. 157, № 11. P. A1247–A1252.

46. Jugović D., Uskoković D. A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 190, № 2. P. 538–544.

47. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. Изд. 4-е, перераб. и доп. М.: Химия, 1974. С. 181–182.

48. Glemser O., Weidelt J., Freund F. Genotypische Oxidhydrate des Wolframs. Zur Frage der Wolframblauverbindungen // *Journal of Inorganic and General Chemistry (Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie)*. 1964. Vol. 332, № 5–6. P. 299–313.

49. Liu S., Yin H., Wang H., He J. Electrochemical performance of WO₂ modified LiFePO₄/C cathode material for lithium-ion batteries // *J. Alloys Compd.* 2013. Vol. 561. P. 129–134.

50. Andersson A. S., Kalska B., Häggström L., Thomas J. O. Lithium extraction/insertion in LiFePO₄: An X-ray diffraction and Moessbauer spectroscopy study // *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 130, № 1. P. 41–52.

51. Scherrer P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen // *Kolloidchemie. Ein Lehrbuch*, 4 Aufl. / Ed. by R. Zsigmondy. Leipzig, 1922. P. 387–409.

52. Williamson G. K., Hall W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram // *Acta Metall.* 1953. Vol. 1, № 1. P. 22–31.

53. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа / пер. с польск. Б. Я. Каплан. М.: Мир, 1974. 552 с.

54. Ziolkowska D., Korona K. P., Hamankiewicz B., Wu S. H., Chen M. S., Jasinski J. B., Kaminska M., Czerwinski A. The role of SnO₂ surface coating on the electrochemical performance of LiFePO₄ cathode materials // *Electrochim. Acta*. 2013. Vol. 108. P. 532–539.

55. Кулова Т. Л., Скундин А. М. Простой метод диагностики причин деградации электродов при циклировании литий-ионных аккумуляторов // *Электрохим. энергетика*. 2011. Т. 11, № 4. С. 171–178.

56. Маркен Ф., Нойдек А., Бонд А. М. Циклическая вольтамперометрия // *Электроаналитические методы. Теория и практика* / ред. Ф. Шольц. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2010. С. 59–104.

REFERENCES

1. Kedrinsky I. A., Yakovlev V. G. *Li-ionnyye akkumulyatory. Nauchno-populyarnoye izdaniye* [Li-ion

batteries. Popular Science Edition]. Krasnoyarsk, Platina, 2002. 268 p. (in Russian).

2. Marcinek M., Syzdek J., Marczewski M., Piszcz M., Niedzicki L., Kalita M., Plewa-Marczewska A., Bitner A., Wieczorek P., Trzeciak T., Kasprzyk M., Łęzak P., Zukowska Z., Zalewska A., Wieczorek W. Electrolytes for Li-ion transport – Review. *Solid State Ionics*, 2015, vol. 276, pp. 107–126.
3. Maleki H., Deng G., Anani A., Howard J. Thermal stability studies of Li-ion cells and components. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, no. 9, pp. 3224–3229.
4. Arai H., Tsuda M., Saito K., Hayashi M., Sakurai Y. Thermal reactions between delithiated lithium nickelate and electrolyte solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, no. 4, pp. A401–A406.
5. MacNeil D. D., Lu Z., Chen Z., Dahn J. R. A comparison of the electrode/electrolyte reaction at elevated temperatures for various Li-ion battery cathodes. *J. Power Sources*, 2002, vol. 108, no. 1–2, pp. 8–14.
6. Nanjundaswamy K. S., Padhi A. K., Goodenough J. B., Okada S., Ohtsuka H., Arai H., Yamaki J. Synthesis, redox potential evaluation and electrochemical characteristics of NASICON-related-3D framework compounds. *Solid State Ionics*, 1996, vol. 92, no. 1–2, pp. 1–10.
7. Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, no. 4, pp. 1188–1194.
8. Huang H., Faulkner T., Barker J., Saidi M. Y. Lithium metal phosphates, power and automotive applications. *J. Power Sources*, 2009, vol. 189, no. 1, pp. 748–751.
9. Zhang Y., Sun C. S., Zhou Z. Sol-gel preparation and electrochemical performances of Li-Fe_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}PO₄/C composites with core-shell nanostructure. *Electrochem. Commun.*, 2009, vol. 11, no. 6, pp. 1183–1186.
10. Ellis B. L., Town K., Nazar L. F. New composite materials for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 84, pp. 145–154.
11. Rouse G., Tarascon J. M. Sulfate-based polyanionic compounds for Li-Ion batteries: Synthesis, crystal chemistry, and electrochemistry aspects. *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, no. 1, pp. 394–406.
12. Li W., McKinnon W. R., Dahn J. R. Lithium Intercalation from Aqueous Solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, vol. 141, no. 9, pp. 2310–2316.
13. Li W., Dahn J. R., Wainwright D. S. Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes. *Science*, 1994, vol. 264, no. 5162, pp. 1115–1118.
14. Li W., Dahn J. R. Lithium-Ion Cells with Aqueous Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 142, no. 6, pp. 1742–1746.
15. Manjunatha H., Suresh G. S., Venkatesha T. V. Electrode materials for aqueous rechargeable lithium batteries. *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, no. 3, pp. 431–445.
16. Kim H., Hong J., Park K. Y., Kim H., Kim S. W., Kang K. Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries. *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, no. 23, pp. 11788–11827.
17. Tian L., Yuan A. Electrochemical performance of nanostructured spinel LiMn₂O₄ in different aqueous electrolytes. *J. Power Sources*, 2009, vol. 192, no. 2, pp. 693–697.
18. Jayalakshmi M., Rao M. M., Scholz F. Electrochemical behavior of solid lithium manganate (LiMn₂O₄) in aqueous neutral electrolyte solutions. *Langmuir*, 2003, vol. 19, no. 20, pp. 8403–8408.
19. Wang Y. G., Xia Y. Y. Hybrid aqueous energy storage cells using activated carbon and lithium-intercalated compounds I. The C/LiMn₂O₄ system. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, no. 2, pp. A450–A454.
20. Wang Y. G., Luo J. Y., Wang C. X., Xia Y. Y. Hybrid aqueous energy storage cells using activated carbon and lithium-ion intercalated compounds: II. Comparison of LiMn₂O₄, LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂, and LiCoO₂ positive electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, no. 8, pp. A1425–A1431.
21. Yuan A., Tian L., Xu W., Wang Y. Al-doped spinel LiAl_{0.1}Mn_{1.9}O₄ with improved high-rate cyclability in aqueous electrolyte. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, no. 15, pp. 5032–5038.
22. Stojković I. B., Cvjetičanin N. D., Mentus S. V. The improvement of the Li-ion insertion behaviour of Li_{1.05}Cr_{0.10}Mn_{1.85}O₄ in an aqueous medium upon addition of vinylene carbonate. *Electrochem. Comm.*, 2010, vol. 12, no. 3, pp. 371–373.
23. Deutscher R. L., Florence T. M., Woods R. Investigations on an aqueous lithium secondary cell. *J. Power Sources*, 1995, vol. 55, no. 1, pp. 41–46.
24. Yuan A., Zhang Q. A novel hybrid manganese dioxide/activated carbon supercapacitor using lithium hydroxide electrolyte. *Electrochem. Comm.*, 2006, vol. 8, no. 7, pp. 1173–1178.
25. Qu Q., Zhang P., Wang B., Chen Y., Tian S., Wu Y., Holze R. Electrochemical performance of MnO₂ nanorods in neutral aqueous electrolytes as a cathode for asymmetric supercapacitors. *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, no. 31, pp. 14020–14027.
26. Ruffo R., Wessells C., Huggins R. A., Cui Y. Electrochemical behavior of LiCoO₂ as aqueous lithium-ion battery electrodes. *Electrochem. Comm.*, 2009, vol. 11, no. 2, pp. 247–249.
27. Tang W., Liu L. L., Tian S., Li L., Yue Y. B., Wu Y. P., Guan S. Y., Zhu K. Nano-LiCoO₂ as cathode material of large capacity and high rate capability for aqueous rechargeable lithium batteries. *Electrochem. Comm.*, 2010, vol. 12, no. 11, pp. 1524–1526.
28. Ruffo R., La Mantia F., Wessells C., Huggins R. A., Cui Y. Electrochemical characterization of LiCoO₂ as rechargeable electrode in aqueous LiNO₃ electrolyte. *Solid State Ionics*, 2011, vol. 192, no. 1, pp. 289–292.
29. Shivashankaraiah R. B., Manjunatha H., Mahesh K. C., Suresh G. S., Venkatesha T. V.

Electrochemical characterization of polypyrrole- $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ composite cathode material for aqueous rechargeable lithium batteries. *J. Solid State Electrochem.*, 2012, vol. 16, no. 3, pp. 1279–1290.

30. Wang F., Xiao S., Chang Z., Yang Y., Wu Y. Nanoporous $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as an ultra-fast charge cathode material for aqueous rechargeable lithium batteries. *Chem. Comm.*, 2013, vol. 49, no. 80, pp. 9209–9211.

31. Manickam M., Singh P., Thurgate S., Prince K. Redox behavior and surface characterization of LiFePO_4 in lithium hydroxide electrolyte. *J. Power Sources*, 2006, vol. 158, no. 1, pp. 646–649.

32. He P., Liu J. L., Cui W. J., Luo J. Y., Xia Y. Y. Investigation on capacity fading of LiFePO_4 in aqueous electrolyte. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, no. 5, pp. 2351–2357.

33. Minakshi M. Lithium intercalation into amorphous FePO_4 cathode in aqueous solutions. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, no. 28, pp. 9174–9178.

34. Minakshi M., Singh P., Thurgate S., Prince K. Electrochemical behavior of olivine-type LiMnPO_4 in aqueous solutions. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, vol. 9, no. 10, pp. A471–A474.

35. Manjunatha H., Venkatesha T. V., Suresh G. S. Electrochemical studies of LiMnPO_4 as aqueous rechargeable lithium-ion battery electrode. *J. Solid State Electrochem.*, 2012, vol. 16, no. 5, pp. 1941–1952.

36. Zhang M., Dahn J. R. Electrochemical lithium intercalation in $\text{VO}_2(\text{B})$ in aqueous electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, no. 9, pp. 2730–2735.

37. Wang F., Liu Y., Liu C. Y. Hydrothermal synthesis of carbon/vanadium dioxide core-shell microspheres with good cycling performance in both organic and aqueous electrolytes. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, no. 8, pp. 2662–2666.

38. Wu C., Hu Z., Wang W., Zhang M., Yang J., Xie Y. Synthetic paramontroseite VO_2 with good aqueous lithium-ion battery performance. *Chem. Comm.*, 2008, no. 33, pp. 3891–3893.

39. Cheng C., Li Z. H., Zhan X. Y., Xiao Q. Z., Lei G. T., Zhou X. D. A macaroni-like $\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ nanomaterial with high capacity for aqueous rechargeable lithium batteries. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, no. 15, pp. 4627–4631.

40. Wang H., Huang K., Zeng Y., Zhao F., Chen L. Stabilizing cyclability of an aqueous lithium-ion battery $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2/\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ by Polyaniline Coating on the Anode. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2007, vol. 10, no. 9, pp. 199–203.

41. Manickam M., Singh P., Issa T. B., Thurgate S. Electrochemical behavior of anatase TiO_2 in aqueous lithium hydroxide electrolyte. *J. Appl. Electrochem.*, 2006, vol. 36, no. 5, pp. 599–602.

42. Wang H., Huang K., Zeng Y., Yang S., Chen L. Electrochemical properties of TiP_2O_7 and $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ as anode material for lithium ion battery with aqueous solution electrolyte. *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, no. 9, pp. 3280–3285.

43. Sun K., Juarez D. A., Huang H., Jung E., Dillon S. J. Aqueous lithium ion batteries on paper substrates. *J. Power Sources*, 2014, vol. 248, pp. 582–587.

44. Gridina N. A., Romanova V. O., Churikov M. A., Churikov A. V., Ivanishcheva I. A., Zapsis K. V., Volynskiy V. V., Klyuyev V. V. Issledovaniye katodnogo materiala $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ dlya litiy-ionnykh akkumulyatorov [Investigation of cathode material $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ for lithium-ion batteries]. *Elektrokhimicheskaya energetika* [Electrochemical energetics], 2013, vol. 13, no. 4, pp. 181–186 (in Russian).

45. Kosova N. V., Devyatkina E. T., Petrov S. A. Fast and Low Cost Synthesis of LiFePO_4 Using Fe^{3+} Precursor. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, no. 11, pp. A1247–A1252.

46. Jugović D., Uskoković D. A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders. *J. Power Sources*, 2009, vol. 190, no. 2, pp. 538–544.

47. Karyakin Yu. V., Angelov I. I. *Chistyye khimicheskiye veshchestva* [Pure chemicals], 4th ed. Moscow, Khimiya, 1974, pp. 181–182 (in Russian).

48. Glemser O., Weidelt J., Freund F. Genotypische Oxidhydrate des Wolframs. Zur Frage der Wolframblauverbindungen [Genotoxic oxide hydrates of tungsten. On the question of tungsten blue compounds]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* [Journal of Inorganic and General Chemistry], 1964, vol. 332, no. 5–6, pp. 299–313 (in German).

49. Liu S., Yin H., Wang H., He J. Electrochemical performance of WO_2 modified LiFePO_4/C cathode material for lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.*, 2013, vol. 561, pp. 129–134.

50. Andersson A. S., Kalska B., Häggström L., Thomas J. O. Lithium extraction/insertion in LiFePO_4 : An X-ray diffraction and Moessbauer spectroscopy study. *Solid State Ionics*, 2000, vol. 130, no. 1, pp. 41–52.

51. Scherrer P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen [Determination of the internal structure and size of colloid particles by means of X-rays]. In: *Kolloidchemie* [Colloid chemistry]. Ein Lehrbuch, 4 Aufl. Ed. by R. Zsigmondy, Leipzig, 1922, pp. 387–409 (in German).

52. Williamson G. K., Hall W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metall.*, 1953, vol. 1, no. 1, pp. 22–31.

53. Galus Z. *Teoreticheskiye osnovy elektrokhimicheskogo analiza*. [Theoretical foundations of chemical electroanalysis]. Moscow, Mir, 1974, 552 p. (in Russian).

54. Ziolkowska D., Korona K. P., Hamankiewicz B., Wu S. H., Chen M. S., Jasinski J. B., Kaminska M., Czerwinski A. The role of SnO_2 surface coating on the electrochemical performance of LiFePO_4 cathode materials. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 108, pp. 532–539.

55. Kulova T. L., Skundin A. M. Prostoy metod diagnostiki prichin degradatsii elektrodov pri tsiklirovaniy litiy-ionnykh akkumulyatorov [A simple method for diagnosing the causes of electrode degradation when cycling lithium-ion batteries]. *Elektrokhimicheskaya energetika* [Electrochemical energetics], 2011, vol. 11, no. 4, pp. 171–178 (in Russian).

56. Marken F., Noydek A., Bond A. M. Tsiklicheskaya vol'tamperometriya [Cyclic Voltammetry]. *Elektroanaliticheskiye metody. Teoriya i praktika* [Electroanalytical methods. Theory and practice]. Ed. F. Scholz. Moscow, BINOM. Laboratoriya znaniy, 2010, p. 59–104 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Булюкина Виктория Александровна – магистрант, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Институт химии. Служебный тел.: +7 (8452) 51-64-13, e-mail: buluykinavika@mail.ru

Ушаков Арсений Владимирович – кандидат химических наук, ассистент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», Институт химии. Служебный тел.: +7 (8452) 51-64-13, e-mail: arsenivushakov@ua.ru

Чуриков Алексей Владимирович – доктор химических наук, профессор.