

УДК 541.136

ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИТИЯ

А. В. Иванищев[✉]

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

[✉] E-mail: ivanischevav@inbox.ru

Поступила в редакцию 10.04.2018 г.

В обзоре изложены сведения о современных методах и подходах к получению твёрдых литий-аккумулирующих соединений разнообразных классов, их модифицированию с целью повышения свойств накопления ионов лития в структуре, ускорения кинетики обратимого внедрения лития, формирования электроактивных композитов на основе этих соединений и в дальнейшем формирования композитных электродных слоёв на металлической подложке с использованием этих композитов. Приводится сравнительный анализ литературных сведений, а также результатов, полученных самим автором.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, интеркаляционные соединения лития, катодные и анодные материалы, структура, морфология, гранулометрический состав, электрохимические характеристики.

APPROACHES TO THE CREATION OF ELECTRODES BASED ON LITHIUM INTERCALATION COMPOUNDS

Aleksandr V. Ivanishchev[✉], ORCID: 0000-0001-9116-4809, ivanischevav@inbox.ru

Saratov State University
83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia

Received 16 April 2018

The review contains information on modern methods and approaches to the obtaining of solid lithium-accumulating compounds of various classes, their modification with the purpose of increasing the properties of accumulation of lithium ions in the structure, accelerating the kinetics of reversible lithium insertion, the formation of electroactive composites based on these compounds, composite electrode layers on a metal substrate using these composites. The review provides a comparative analysis of the literature data, as well as the results obtained by the author himself.

Key words: lithium-ion battery, lithium intercalation compounds, cathode and anode materials, structure, morphology, particle size distribution, electrochemical characteristics.

DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-2-51-76

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с обострившимися проблемами экологии, а также ускоряющимися темпами исчерпания запасов традиционных видов топлива, всё большее внимание правительств индустриально развитых стран и международного научного сообщества уделяется вопросам поиска новых и повышения эффективности существую-

щих альтернативных способов энергообеспечения технических устройств. В наибольшей степени это касается автономных энергопотребителей, поскольку для них требуются компактные и высокоэнергоёмкие источники энергии, эквивалентные по характеристикам традиционным установкам, использующим углеводородное топливо. Среди всех возможных устройств энергообеспечения наиболее подходящими для решения

данной проблемы оказываются электрохимические преобразователи энергии. Среди таковых на первое место выступают литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), технология которых демонстрирует неуклонный прогресс вот уже третье десятилетие. Однако цена этого прогресса высока: требуются постоянные усилия различных отраслей фундаментальных и прикладных наук, создание новых междисциплинарных научных направлений. К таковым можно отнести комплекс знаний, обозначаемый как электрохимическое материаловедение. Оно объединяет междисциплинарные подходы к разработке материалов и компонентов ЛИА, всестороннему исследованию их характеристик, выработке способов их повышения и оптимизации.

Интеркаляционные соединения лития [1–3] были известны исследователям более чем за десятилетие до появления первого коммерческого образца ЛИА с использованием электродных материалов на основе межслоевых соединений углерода (графита) и слоистого оксида кобальта-лития. Новый качественный скачок, позволивший существенно повысить безопасность ЛИА и расширить сферу их применения, был сделан в 1997 г. группой исследователей под руководством Дж. Гудэнафа [4, 5]. Множество потенциальных кандидатов, могущих составить основу электродов ЛИА, известно и сейчас, однако создание новых электродных материалов на их основе идёт с существенной задержкой. Возможным ответом на этот вопрос является тот факт, что литий-аккумулирующие соединения требуют определённой адаптации, чтобы они могли стать электродными материалами. Такая адаптация заключается в многоуровневой структурно-морфологической организации материала. В числе известных подходов к этой проблеме: модифицирование кристаллической структуры путём введения различных примесей, регулирование размера и формы частиц, размещение частиц в среде токопроводящего компонента, придание ориентации частицам в массиве, по-

верхностное и объёмное модифицирование частиц, придание внутренней неоднородности состава, формирование композита из частиц литий-аккумулирующего компонента и нанесение его на поверхность токопроводящей подложки и многие другие способы. Оптимальное их сочетание позволяет в максимальной степени использовать потенциальные возможности литий-аккумулирующих соединений. В арсенале исследователей имеется широкий спектр методов получения электродных материалов: твердофазный метод [6], золь-гель метод [7], гидротермальный метод [8], метод пиролиза аэрозоля [9], метод вымораживания [10], метод электроплетения [11], метод электростатического осаждения аэрозоля [12], реологический метод [13], ионотермальный метод [14]. Для формирования вспомогательных компонентов электроактивных композитов исследователи используют различные прекурсоры: глюкозу [15], крахмал [16], лимонную кислоту [17] и многие другие.

Успешная разработка электродных материалов ЛИА невозможна без глубокого понимания фундаментальных закономерностей процессов, происходящих в таких материалах. Отличие подходов к рассмотрению процессов в интеркаляционных электрохимических системах от подходов классической электрохимии обусловлено тем, что в интеркаляционных системах наибольшее значение имеют процессы в объёме частиц материала, в то время как в классической электрохимии определяющими процессами являются процессы на поверхности электрода. Кроме того, электрохимические процессы в таких материалах тесно сопряжены с процессами структурных и морфологических преобразований в материале. Это требует применения комплекса методов исследования структуры и морфологии интеркаляционного электрода наряду с электрохимическими методами исследования, учитывающими процессы в объёме и на поверхности частиц материала. Однако требования этих методов к объектам ис-

следования существенно различаются: для структурных и морфологических методов предпочтительной формой образца является дисперсная, исключая присутствие посторонних фаз в виде макрообъектов или микрочастиц; для электрохимии дисперсная форма материала является наиболее сложным случаем для интерпретации электрохимических данных, предпочтительной является форма объекта в виде макроструктур, лучше слоёв с известной геометрией, нанесённых на инертный электропроводный субстрат. Наличие примесных фаз, диспергированных с исследуемым материалом зачастую является необходимым. Таким образом, для совместного использования структурно-морфологических и электрохимических методов для исследования процессов в интеркаляционных материалах требуется повышение чувствительности и селективности структурно-морфологических методов и одновременно, усложнение теоретических основ электрохимических методов для учёта всех особенностей процессов в дисперсных интеркаляционных системах.

Первоначально в качестве объектов исследования интеркаляционных систем использовались плёночные фазово-чистые электроды, представляющие собой чистый интеркаляционный компонент в виде монокристаллической плёнки, нанесённой на инертный электропроводный субстрат. Такие плёнки дают электрохимический отклик чистого интеркаляционного компонента без вклада откликов других вспомогательных компонентов. Для математического описания такой электрод представляет собой наиболее простой случай: он может приближённо считаться по двум измерениям макроскопическим объектом с микроскопической толщиной. Такая геометрия может быть легко оценена с использованием доступных средств измерения, а любой макроскопический радиус кривизны плёнки в сравнении с микроскопической толщиной позволяет рассматривать её в качестве плоского слоя, для которого диффузионная теория позволяет получить

наиболее простые решения. В результате многие относительно простые основы электрохимических методов из классической электрохимии оказались применимыми к тонкоплёночным электродам. Анализ электрохимического отклика дисперсного композитного электрода оказывается значительно более сложным в сравнении с откликом тонкоплёночного электрода: он требует рассмотрения случаев более сложной геометрии диффузионного пространства, а самое главное, из-за полидисперсности твёрдых материалов геометрию можно задать лишь в пределах существенных допущений. Высокая дисперсность и развитость поверхности обуславливают ещё одну особенность дисперсных электродов: значительно более интенсивное взаимодействие интеркаляционного материала с окружающей электролитной средой и, как следствие, больший вклад процессов на поверхности в отклик электрода. Все эти особенности могут быть учтены при последовательном переходе от модельных тонкоплёночных электродных систем к реальным дисперсным системам.

Рабочие показатели ЛИА определяются уровнем характеристик электродных материалов: удельной ёмкостью, рабочим напряжением, скоростью внедрения/экстракции лития и стабильностью этих характеристик в процессе многократного повторения циклов заряда/разряда, химической и термической стабильностью материалов в контакте с другими компонентами ЛИА. В случае анодных материалов существует теоретический предел их удельных характеристик – это потенциал и ёмкость ($\sim 3900 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$) металлического литиевого электрода. Известные представители таких материалов – литиевые интеркаляты и сплавы – в своей максимально литированной форме в разной степени приближаются к показателям лития в расчёте на нелитированную или литированную форму соответственно: LiC_6 (372 или 339 $\text{мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$) [18, 19], $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ (994 или 790 $\text{мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$) [20–22], $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ (4199 или 2011 $\text{мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$)

[23, 24]. Однако степень разработанности технологии этих материалов на сегодняшний день и готовности их к использованию в реальных образцах ЛИА примерно обратно пропорциональна их характеристикам. В отличие от анодных, катодные материалы не имеют теоретических ограничений по наращиванию характеристик. Однако практически удельные параметры ограничены возможностями известных материалов и химической стойкостью электролита. Литированные слоистые оксиды переходных металлов (Co, Mn, Ni и др.) демонстрируют высокую удельную ёмкость, но не отвечают современным требованиям безопасности [25–29]. Приходящие им на смену фосфатные материалы догоняют их по ёмкости и рабочему напряжению, имея при этом значительно более высокий уровень безопасности [25, 30, 31].

1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Первые публикации по синтезу и исследованию свойств обратимо работающих литий-аккумулирующих материалов появились в начале 1980-х гг. Такими соединениями стали литированные оксиды кобальта, имеющие слоистую структуру [3,32]. Причём концепция литий-ионного аккумулятора на тот момент ещё не была разработана, и новый интеркаляционный катод пытались комбинировать с металлическим литиевым электродом [33]. Практически лишь началось изучение взаимного влияния условий синтеза, строения и свойств электродных материалов. Применялся твердотельный метод синтеза с достаточно высокой температурой термообработки (900°C), что было необходимым для преодоления низкой реакционной способности исходных веществ. Однако длительный высокотемпературный отжиг приводит к преобладанию стадии роста кристаллитов и существенно их укрупнению [34]. По этой причине в методику твердотельного синтеза были введены стадии промежуточной механической

обработки. В дополнение к этому твердотельный синтез создаёт чрезвычайно широкое распределение частиц по размерам. В качестве альтернативы твердотельному синтезу были разработаны другие подходы, позволяющие активизировать протекающие реакции синтеза и получить более приемлемую морфологию продуктов. Так, стали использоваться золь-гель методика [35–38], методика высушивания аэрозоля [39], методика сжигания смеси прекурсоров [40], метод комплексообразования [39], гидротермальный метод [41], сверхкритический гидротермальный синтез [42, 43], механохимический синтез [44], а также микроволновой синтез [45], которые позволяют снизить температуру и длительность термообработки и, как следствие, получить более узкое распределение частиц по размерам, а также меньшее среднее значение размера частиц.

Следует кратко охарактеризовать и сравнить упомянутые методы синтеза. Так, основной особенностью микроволнового синтеза является чрезвычайно быстрый нагрев реакционной смеси, который происходит в течение нескольких минут, начинаясь от комнатной температуры [45]. Это обусловлено направленным нагревом именно реакционной смеси, поскольку остальные поверхности микроволнового реактора отражают излучение, пока оно не будет поглощено смесью. Таким образом, данный метод имеет непревзойдённые показатели энергоэффективности. Однако он сильно уступает в управляемости другим методам синтеза. Условия нагрева фактически определяются массой и свойствами образца поглощать микроволновое излучение. Даже контроль температуры не может считаться в достаточной мере достоверным, поскольку датчик температуры (термопара) имеет свои особенности поглощения микроволнового излучения и соответственно нагрева. Есть и другие недостатки метода, связанные с неравномерностью облучения различных участков образца, сложностью создания инертной либо другой контролируемой атмосферы в зоне реакции, невозможностью

управления мощностью потока излучения. Всё же в этом длинном ряду недостатков имеется ещё одно существенное достоинство. Столь кратковременное температурное воздействие, которое присуще только микроволновому методу, позволяет сохранить практически на исходном уровне литиевую стехиометрию. Поскольку непрореагировавшие соединения лития имеют склонность к возгонке при высокой температуре, длительное температурное воздействие заметно и неконтролируемо снижает содержание лития в конечном продукте.

Весьма детальное исследование влияния условий механохимической обработки на структуру и свойства конечного продукта было предпринято авторами [44]. Высокоэнергетическое механическое воздействие в шаровой мельнице приводит к изменению морфологии и гранулометрического состава реакционной смеси, но также меняет энергетическое состояние поверхности частиц материала, повышая его реакционную способность. Этот процесс запускает химические взаимодействия в реакционной смеси уже на стадии механической обработки. В то же время такие взаимодействия столь же непредсказуемы и неконтролируемы, как и характер нагрева реакционной смеси в микроволновом методе. Однако механохимическая обработка конечного продукта с целью придания ему необходимой морфологии и гранулометрического состава оказывает существенное влияние на его структурные характеристики. Так, механическое воздействие на готовые слоистые оксиды провоцирует потерю структурой кислорода, фазовые переходы слоистого оксида в структуру каменной соли, сверхструктурные переходы, разупорядочение и аморфизацию структуры, выделение из неё оксида лития и безлитиевого оксида переходного металла. Глубина протекания этих процессов зависит от интенсивности и длительности механохимического воздействия.

В противоположность перечисленным подходам к синтезу гидротермальный синтез в сверхкритическом растворе даёт мак-

симальные средства для управления процессом [41–43]. Управление температурой и давлением, а также составом раствора и атмосферы в реакторе позволяет регулировать условия растворения и кристаллизации продуктов, скорость этих процессов. При синтезе литированных соединений возможно контролируемое и прецизионное управление литиевой стехиометрией. Воспроизводимо управляемыми становятся и более тонкие и сложно контролируемые факторы, такие как степень окисления переходных металлов в составе соединений. Одновременно со структурными особенностями доступным становится управление морфологией продуктов. При этом становится возможным добиваться малого размера частиц и узкого распределения частиц по размерам. Вместе с тем столь большое количество средств управления синтетическим процессом требует теоретических основ и корреляций условия эксперимента – структура – свойства. Такие теоретические основы, по сути, отсутствуют, поэтому исследователю приходится устанавливать корреляции чисто эмпирически, выполняя множество экспериментов с варьируемыми условиями.

Получение гомогенных образцов интеркаляционных материалов с высокой степенью структурной упорядоченности является основной задачей исследователей. Достигнуть этого возможно при условии получения высоко гомогенной смеси прекурсоров с последующей фиксацией гомогенности в процессе дальнейшей химической обработки реакционной смеси. Получить максимальную (молекулярную) гомогенность возможно лишь в истинном растворе. Несколько меньшая гомогенность может быть получена в коллоидном растворе. Таким образом, лишь методики с гомогенизацией в растворе позволяют получать максимальную степень гомогенности реакционной смеси.

Следующая задача состоит в фиксации достигнутой гомогенности в ходе дальнейших химических превращений процесса

синтеза. Это возможно в результате подбора дисперсионной среды, который обеспечивает сохранение гомогенности при удалении растворителя. Другим вариантом может быть быстрое удаление растворителя. Именно такой подход используется в методике высушивания аэрозоля [39]. Раствор прекурсоров распыляется в специальном смесителе, в который под давлением и с высокой скоростью потока подаётся разогретый до 300°C воздух. Микрокапли раствора в таких условиях практически мгновенно высушиваются. При этом не успевают произойти разделения компонентов из-за различия в условиях их осаждения, определяемых природой веществ. В дальнейшем воздушно-пылевая смесь разделяется в аппарате типа «циклон», и порошкообразная смесь прекурсоров готова для дальнейшей термообработки, необходимой для формирования конечных кристаллических продуктов. Именно этот метод широко используется при синтезе слоистых литированных оксидов переходных металлов, где гомогенность и структурная упорядоченность продуктов имеет критическое значение для электрохимических свойств материалов [46]. Такой метод синтеза позволяет создать уникальную морфологическую организацию материала, а именно сферические агломераты размером в несколько микрометров, состоящие из субмикрометровых частиц. Предшественниками таких агломератов являются микрокапли раствора исходных веществ. При сверхбыстром удалении растворителя на месте микрокапли появляется близкое по форме к сферическому образование, состоящее из закристаллизовавшихся прекурсоров. В дальнейшем при быстрой термической обработке (поток частиц подаётся в зону реактора с максимальной температурой) происходит формирование конечного продукта, при этом для более медленной стадии роста кристаллов не хватает времени.

Принцип фиксации гомогенности, но уже в ходе основной фазы синтеза (термической обработки прекурсоров), заложен в методике сжигания реакционной смеси [40].

Реакционная смесь при этом должна обладать окислительными свойствами: как правило, она составляется из нитратов металлов, входящих в состав конечного продукта. Далее в неё подмешивается горючий компонент (топливо). Термическая обработка происходит под действием собственной выделяющейся теплоты. В ходе горения происходит дополнительное диспергирование компонентов, которое определяет, главным образом, морфологию продуктов, сохраняя при этом заданный уровень гомогенности.

Хорошие условия для фиксации гомогенности предоставляет золь-гель методика [35–38]. Основной концепцией при этом является диспергирование компонентов в растворе, а затем создание вязкой среды, в которой разделение компонентов при удалении растворителя в силу различной природы веществ кинетически сильно заторможено. Однако вариация условий золь-гель методик чрезвычайно широка, что затрудняет конкретный их выбор. Поэтому публикации, в которых используются золь-гель методики, столь многочисленны среди прочих.

Сходные подходы к синтезу, но со своей спецификой, применяются при получении интеркалируемых литием материалов на основе комплексных фосфатов лития и переходных металлов. Эта специфика обусловлена особенностями свойств интеркалируемых литием фосфатов. Принципиальная возможность использования в качестве электродных материалов ЛИА смешанных фосфатов лития и переходных металлов была показана группой профессора Гудэнафа [4,5]. Однако сразу же обозначилась основная проблема этих материалов: чрезвычайно низкая электронная проводимость, ограничивающая потенциальные интеркационные характеристики. Спустя короткое время были предложены всевозможные способы решения этой проблемы. Одним из первых был предложен способ допирования структуры фосфата атомами других переходных металлов [47]. Также возникли идеи создания на поверхности ча-

стиц материала металлических электропроводящих покрытий [48]. И наконец, ещё одной идеей было существенное снижение размера частиц электродного материала до субмикронного или наноразмерного, что уменьшало расстояние, которое должны проходить электроны и ионы в структуре фосфата [49]. Частичным объединением перечисленных подходов явилась разработка методов по созданию углеродных покрытий частиц фосфатного интеркалируемого литием материала [50]. Формирующаяся углеродная матрица в межчастичном пространстве электродного материала останавливает укрупнение частиц и одновременно создаёт разветвлённую электропроводящую среду с обширной поверхностью контакта. Кроме того, значительное количество восстанавливающих агентов (конечных и промежуточных продуктов разложения органических прекурсоров углеродной матрицы) способствует протеканию восстановления некоторого количества фосфата: в случае LiFePO_4 возможно образование Fe_2P и Fe_3P , которые, по мнению ряда исследователей [47,51], также способствуют повышению электронной проводимости среды, окружающей частицы фосфата. Примером одного из наиболее оптимальных подходов к синтезу фосфатных материалов является комбинация метода пиролиза аэрозоля и последующей механической обработки в присутствии углеродных материалов, в частности, различных видов сажи [49]. При этом в состав смеси прекурсоров для синтеза основного компонента входит органический компонент, за счёт пиролиза которого формируется однородное покрытие частиц фосфатного материала. Дальнейшая механическая обработка смеси такого композита и дисперсных углеродных материалов позволяет равномерно распределить частицы модифицированного электроактивного материала в электропроводящей среде (матрице) из сажи.

В то же время во многих методиках синтеза фосфатных материалов весь углерод получают пиролизом органических со-

единений. Спектр используемых для этого веществ чрезвычайно широк. Наиболее популярными прекурсорами являются различные углеводы [52–60], в том числе сахара [52, 53, 55, 57, 58, 60], а также органические кислоты [52, 55, 61–63], главным образом лимонная кислота [52, 55, 61]. В силу прекрасной растворимости этих соединений во многих средах, а также лёгкого диспергирования при измельчении, их применяют в качестве органических прекурсоров как в «мокрых» методах синтеза, так и в твердофазных. Другим популярным соединением, используемым в качестве прекурсора, является полиэтиленгликоль [55,64–67]. Также встречаются и другие соединения, в том числе довольно экзотические, но не всегда авторы обосновывают свой выбор. Так, можно увидеть упоминание о жидких минеральных маслах [68], газообразных органических веществах, например, ацетилене [69], полимерных веществах, например, политиофене [70], полианилине [63], фенол-формальдегидной смоле [71], полиэтиленоксиде, полибутadiене, полистироле [72], поливинилово спирте [73], поли(циклотрифосфазен)-сополимер-(4,4-сульфонилдифенол) [74]; возможно проведение полимеризации в процессе синтеза [63, 70], либо добавление уже готового полимера к смеси прекурсоров [71–74]. Возможно также использование готовых углеродных материалов, например, углеродных наносфер [66], сажи [56]. Многие из перечисленных публикаций используют несколько веществ как варианты методики синтеза, иногда даже два вещества одновременно. Такое многообразие и отсутствие систематичности указывает на низкую степень теоретической разработанности механизма процессов синтеза. Фактически выбор углеродного прекурсора оказывается либо случайным, либо ориентированным на положительный опыт других исследовательских групп. Внимательное изучение литературных источников также не даёт оснований говорить о преимуществе того

или иного прекурсора для применения в той или иной методике синтеза.

Синтез анодных материалов гораздо более специфичен, поскольку эти материалы в большинстве своём являются простыми веществами, в отличие от кислородсодержащих соединений, применяемых в качестве катодных материалов. Наиболее распространённым классом анодных материалов является широкий спектр углеродистых материалов с различной степенью упорядоченности структуры, а также разнообразной морфологической организацией. Сырьё для синтеза углеродистых материалов весьма доступно и разнообразно: в его качестве могут выступать как ископаемые углеродсодержащие материалы, так и материалы растительного происхождения. Проблема состоит лишь в присутствии гетероатомов, которые нарушают упорядочение графитоподобной структуры. Из таких исходных веществ могут быть получены так называемые твёрдые углеродные материалы. Предпочтительность их использования продиктована экономическими и экологическими аспектами. Кроме того, синтез таких материалов может проходить при сравнительно невысоких температурах (до 1000°C). Высокографитированные или мягкие углеродные материалы могут быть синтезированы при гораздо более высоких температурах (свыше 2000°C) [75]. Углеродным материалам может придаваться разнообразная морфология [76]: однако оптимальной в соответствии с современными взглядами является морфология сферических микрогранул [77].

Другими кандидатами на роль анодных материалов является ряд оксидов переходных металлов. Хотя их рабочий потенциал более положителен, чем таковой у углеродных материалов, всё же, благодаря высоким ёмкостным характеристикам, эти материалы привлекают внимание. К таковым следует отнести TiO_2 в модификации анатаза [78]. Даже относительно крупнокристаллический материал способен аккумулировать до 0.5 единиц Li в расчёте на од-

ну формульную единицу, что соответствует 168 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$. С уменьшением размера частиц ёмкость возрастает [79]. К особенностям образования оксидных соединений титана следует отнести способность TiO_2 к росту нанотрубок в специфических условиях. В свою очередь, эти нанотрубки могут служить субстратом для других наноразмерных образований из других способных к литиевой интеркаляции оксидов, например, массив из нанотрубок TiO_2 и нанопроволок Fe_2O_3 [80]. При этом достигались значения удельной ёмкости до 1190 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$.

Сплавы и интерметаллические соединения лития с переходными металлами, такими как олово, начали исследоваться довольно давно [21, 81, 82]. Массивные хорошо окристаллизованные образцы олова демонстрируют чёткую электрохимическую картину взаимного превращения фаз внедрения [83]. Однако стабильность при циклировании таких образцов крайне низка. Наноструктурированные образцы характеризуются более размытой электрохимической картиной, хотя стабильность характеристик этих материалов гораздо выше [84]. Впрочем электрохимическое функционирование наноструктурированных материалов сопряжено с множеством проблем, связанных как с интенсивными побочными процессами, которые связаны с чрезвычайно развитой поверхностью таких материалов, так и с трудностью подвода электронного и ионного проводников к поверхности частиц столь малого размера.

Резюмируя изложенное можно сказать, что за несколько десятилетий исследования интеркаляционных материалов способы их синтеза и структурно-морфологической модификации продемонстрировали значительный прогресс. Они начинались с достаточно простых подходов, заключающихся в смешении исходных реагентов в заданном соотношении и стимулировании твердотельной реакции повышенной температурой. В настоящее время накоплен значительный объём экспериментальных данных по способам направленного воздействия

на ход синтетического процесса с целью получения требуемой структурно-морфологической организации разрабатываемого электродного материала. Вместе с тем, усложняющиеся способы воздействия на ход синтетического процесса и непрерывно повышающиеся требования к свойствам материалов порождают новые всё более трудно преодолимые проблемы, связанные с функционированием таких материалов.

Одним из примеров является снижение размера частиц интеркаляционного материала. Этот приём обещает решение многих неразрешимых другими способами проблем. Однако к тому факту, что эта задача сложна сама по себе, добавляются сложности создания рабочей среды для таких частиц. Таким образом, новые идеи и предложения в области методологии получения материалов для электрохимического хранения энергии в настоящее время высоко востребованы.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ФОРМЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК

Применение плёночных электродов из интеркаляционных соединений лития было определённым этапом развития представлений о функционировании литий-ионного аккумулятора и связано с интенсивными исследованиями кинетики обратимого внедрения лития [85, 86]. Практические электроды реальных источников тока представляют собой сложный многокомпонентный композит с различными структурными, морфологическими и гранулометрическими характеристиками компонентов. Всё это существенно усложняет теоретические основы методов, применяемых для анализа электрохимических свойств материалов. Плёночные электродные структуры, наоборот, представляют собой довольно простые для анализа объекты, к которым применимы многие известные теории, включая классические из электрохимии традиционных систем с электродами первого рода и водным электролитом.

Вместе с тем плёночные электродные структуры в настоящее время получили новую перспективу практического применения. Так, в дисперсных интеркаляционных системах, работоспособность которых связана с формированием композита, включающего интеркаляционный компонент и ряд вспомогательных компонентов, снижение размеров частиц многих типов высокоёмких интеркаляционных материалов видится в качестве основного пути дальнейшего совершенствования их характеристик. Однако, как уже было упомянуто ранее, этому сопутствует значительный рост вклада побочных процессов взаимодействия с электролитной средой. В этом смысле поликристаллические плёнки с наноразмерными плотно упакованными в плёнку кристаллитами являются одним из возможных способов решения проблемы значительного вклада поверхностных процессов в случае наноструктурированных дисперсных материалов с высокоразвитой поверхностью, поскольку непосредственный контакт с электролитом имеют только частицы самого верхнего слоя плёнки. В то же самое время все остальные кристаллиты непосредственно контактируют друг с другом посредством межзеренных границ. С развитием новых подходов к формированию электродных структур на основе поликристаллических плёнок возрастает интерес к методам анализа электрохимического поведения таких электродов.

Для исследования особенностей электрохимического поведения интеркаляционных плёночных систем были разработаны разнообразные подходы к синтезу таких электродов на основе различных интеркалируемых литием веществ. Так, для синтеза интеркалируемых литием углеродных материалов был выбран хорошо зарекомендовавший себя подход химического парофазного осаждения, апробация которого ранее была сделана М. А. Волгиным с соавторами [87]. В её основе лежит гетерогенная каталитическая реакция пиролиза углеводородов на нагретой поверхности никеля. Продук-

том реакции является пиролитический углерод (ПУ). Эти материалы имеют различную структуру и свойства, но сходный способ получения из парогазовой фазы. Углеводороды с циклической структурой (как насыщенные, так и ненасыщенные, в том числе ароматические) предпочтительны, поскольку уже содержат основу для формирования графитовых слоёв с гексагональным расположением углеродных атомов [88]. Это обстоятельство является фактором упорядочения структуры формирующегося углеграфитового материала. Гетероатомы в составе углеводородов, наоборот, являются фактором разупорядочения структуры углеграфитовых материалов, что негативно сказывается на их интеркаляционных свойствах. Формирующиеся слои ПУ поликристаллически, графитовые плоскости в них преимущественно ориентированы вдоль поверхности подложки. Отдельные зёрна графитовой фазы плотно упакованы, поэтому углеграфитовый слой представляет собой практически беспористое монолитное образование.

Никелевая подложка, на которой происходило термическое разложение паров толуола, нагревалась в горячей зоне горизонтальной трубчатой печи с контролируемой атмосферой, основным компонентом которой был аргон высокой чистоты. Другими компонентами атмосферы были пары углеводородов, присутствие паров воды и окислителей было возможно лишь в следовых количествах. Температура в зоне реакции поддерживалась на уровне 950°C. При этом на никелевой подложке равномерно оседал тонкий слой пироуглерода толщиной от 1 до 2 мкм с плотностью 2.1–2.2 г·см⁻³. Примесь сажи была минимальна. Литературные данные свидетельствуют о получении пироуглеродных плёнок с аналогичной морфологией в интервале температур 600–1300°C и давлении углеводородсодержащих газов менее 0.1 МПа с использованием никелевого катализатора [89,90].

Рентгенофазовый анализ образцов показал наличие фазы графита с межслоевым расстоянием $d_{002} = 0.3346$ нм и размером

кристаллитов L_c около 100 нм [87]. Путём варьирования условий эксперимента: температурного режима и скорости подачи газоносителя, содержащего пары органического сырья для пиролиза, удавалось синтезировать плёнки с различным содержанием фазы графита.

Методы синтеза плёнок оксидов переходных металлов многообразны. В случае оксида вольфрама (VI) их также довольно много [91–102]. Электрохимические методы можно охарактеризовать как наиболее доступные, несложные в экспериментальной реализации. При окислении металлического вольфрама в кислых растворах [95–99, 103–106] получают плёнки разнообразной структурной упорядоченности, морфологии и толщины.

В качестве субстрата для получения плёночных оксидно-вольфрамовых электродов использовалась вольфрамовая проволока диаметром 1 мм. Подготовка поверхности проводилась с помощью механического шлифования с использованием абразивных материалов, затем электрополировки в 2%-ном растворе NaOH для устранения микронеровностей и удаления предшествующих оксидных слоёв с неконтролируемым составом, структурой и морфологией. Синтез плёнок путём анодного окисления металла проводился в 0.1 М растворе H₂SO₄ [99, 103]. Для формирования кристаллической фазы проводилась термообработка электродов на воздухе при температуре 420–450°C в течение нескольких часов.

Часть образцов была синтезирована по оригинальной методике, предложенной в [107]. Она состоит в электроосаждении на инертной (платиновой) подложке гидратированных оксидов вольфрама из кислых вольфраматных растворов. В ходе дальнейшей термообработки вода удалялась, и формировались тонкие плёнки WO₃, содержащие значительное количество кристаллической фазы.

Геометрию плёнок оксида определяли из электрической ёмкости электрода до литирования и далее по формуле плоско-

го конденсатора, считая оксидный слой диэлектриком. Ёмкость измерялась путём пропускания коротких токовых импульсов, а также из импедансных данных в результате их экстраполяции на нулевое время.

Помимо перечисленных методик получения электродных материалов, разработанные подходы применялись также и для синтеза ряда других электродных материалов. Целесообразно кратко описать методики их получения.

Плёночные электроды из диоксида титана TiO_2 получали термическим оксидированием титановой фольги. Для этого титан отжигался в шахтной печи при температуре $800^\circ C$ в течение 1.5 ч в воздушной атмосфере. Рентгенофазовый анализ полученных плёнок показал, что они состоят из рутильной модификации TiO_2 . Толщина плёнок составляла около 20 мкм.

Металлические плёнки олова получали электрохимическим способом с использованием методики оловянирования согласно [108]. Электролит оловянирования представлял собой водный раствор сульфата олова с добавлением серной кислоты, фенола и желатина. Слой металла осаждали на никелевую пластину размером 1×1 см, в качестве анода использовался прямоугольный кусок чистого олова большой площади. В дальнейшем электроды промывали и высушивали. Во избежание окисления металла для сушки не использовались повышенные температуры, финальная стадия сушки происходила в атмосфере сухого перчаточного бокса.

В других случаях тонкие плёнки олова получали бестоковым нанесением по методике, предложенной Грилихесом и Тихоновым в [108]. Осаждение олова на подложку проводилось по методу контактного вытеснения его из электролита металлом с более отрицательным электродным потенциалом. Электролит оловянирования представлял собой водный раствор $20 \text{ г/л } SnCl_2 \times 2H_2O$ и 10 г/л сегнетовой соли в дистиллированной воде при комнатной температуре. Плёнки олова также получали на никелевой

пластинке размером 1×1 см. В качестве растворимого анода использовался кусок цинка. Для повышения скорости процесса реакцию проводили при поддержании повышенной температуры $75\text{--}80^\circ C$. Дальнейшая подготовка электродов к электрохимическому эксперименту выполнялась согласно процедуре, описанной выше при осаждении под действием электрического тока. Массу осаждённого слоя металла определяли по изменению массы электрода до и после осаждения, толщину рассчитывали по усреднённым справочным значениям плотности олова, в большинстве случаев она была близка к 1 мкм.

Помимо чисто оловянных плёнок, были синтезированы также композитные плёночные электроды олово-ПУ. При этом тонкий оловянный слой наносился на поверхность пироуглеродной плёнки электрохимическим путём. Далее плёнки подвергали термодиффузионному отжигу с целью объёмного модифицирования углеродной матрицы оловом. Отжиг осуществлялся в горизонтальной трубчатой печи в инертной атмосфере аргона в течение 1.5 ч в температурном интервале $160\text{--}200^\circ C$. Время отжига было выбрано в пять раз большим времени диффузионного проникновения олова на толщину углеродной плёнки, рассчитанного исходя из значения коэффициента самодиффузии $10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [109]. Массу и толщину образующихся слоёв пироуглерода и олова определяли весовым методом.

Также были синтезированы плёнки олова, нанесённые на поверхность железной фольги металлургическим способом. Толщина фольги составляла 0.22 мм с двусторонним сплошным оловянным покрытием толщиной 0.76 мкм [110]. РФА образца указывает на существование фаз железа, олова и интерметаллида $FeSn_2$, образование которого возможно на межфазной границе $Fe|Sn$.

В заключение следует сказать, что выбор интеркаляционных материалов для разработки на их основе плёночных электродов

тродных структур обусловлен максимально широким охватом энергетического состояния внедрённого лития, характером реакций синтеза, обуславливающих структурные и морфологические особенности получаемых плёнок, различными закономерностями взаимодействия материалов с электролитной средой, а также разнообразием характеристик литиевого транспорта в таких структурах. Одним из примеров таких различий могут служить материалы, диапазон рабочих потенциалов электрода на основе которых позволяет формироваться на поверхности твердоэлектролитному слою из продуктов восстановления компонентов электролита. Другим примером могут служить, наоборот, материалы с относительно высоким потенциалом электрода, на котором такие продукты формироваться не могут, однако поверхностный слой на плёночном электроде образуется в ходе синтеза, и его состав отражает возможные реакции, протекающие на поверхности формирующейся плёнки.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В рамках цели разработки методик получения композитов «электроактивный литий-аккумулирующий материал – электропроводная матрица», структурированных на микро-, субмикро- и наноразмерном уровне были созданы, экспериментально апробированы и оптимизированы методики получения электроактивных композитов на основе фосфатов, фторфосфатов и ортосиликатов лития и переходных металлов (V, Fe, Mn, Co), способных к обратимому внедрению ионов лития. На предварительном этапе был проведён детальный анализ литературных сведений о методиках синтеза электроактивных композитов на основе интеркалируемых литием соединений различных классов, выявлены особенности одновременного синтеза всех компонентов

с образованием композита или его составления из предварительно синтезированных компонентов. Отобраны методики с режимами предобработки реакционной смеси и её последующей термической обработки, в наилучшей степени отвечающие одновременному синтезу электроактивного и вспомогательного структурообразующего и электропроводящего компонентов с оптимальными функциональными характеристиками (высоким уровнем интеркаляционной ёмкости и высокими ионо- и электропроводящими свойствами, стабильностью указанных характеристик при многократно повторяющихся циклах внедрения/экстракции лития и т. д.).

С использованием разработанных методик были синтезированы электроактивные композиты на основе фосфата ванадия лития ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$), фторфосфата ванадия лития (LiVPO_4F), в том числе частично замещённых по катионной и анионной подрешёткам замещающими агентами (Mg, Al, Cl и др.), а также смешанные силикаты лития и переходных металлов с общей формулой Li_2MSiO_4 (M – один или несколько металлов ряда Fe, Mn, Co).

Для создания структурообразующего и электропроводящего компонента композита использовались как готовые углеродные материалы (различные сорта саж, мезоуглерода и др.), так и продукты пиролиза органических соединений (твёрдых карбоновых кислот, углеводов, полимеров, содержащих карбоциклические соединения и др.), проводимого одновременно с синтезом электроактивного компонента. Исследование серии образцов $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, проведённое с использованием рентгенодифракционного метода, выявило влияние содержания углеродного компонента и температурного режима синтеза на фазовый состав электроактивного компонента композита. Структура электроактивных композитов $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ была также исследована методами БЭТ и гранулометрии с использованием лазерного анализатора размера частиц. Электрохимические испытания

образцов выявили корреляцию структурных особенностей электроактивного компонента и электрохимических свойств композитного электродного материала.

Разработан и апробирован метод формирования слоёв композитного электродного материала на металлической (алюминиевой) подложке с использованием экстремально высоких механических воздействий (прокатки-напрессовывания с использованием валцов с регулируемым рабочим зазором). В результате такого способа нанесения происходила одновременная пластическая деформация Al-подложки и слоя электроактивного композита. Такой способ обработки позволил получить электроды, способные к циклированию в экстремально высоких токовых режимах – 300 С и более – с сохранением практически значимого уровня ёмкости.

В дополнение к результатам фундаментального характера был проведён комплекс работ и получены результаты технологической направленности с целью масштабирования методики синтеза лучших из полученных материалов. При этом было проведено исследование влияния дисперсионной среды (растворителя) для смеси прекурсоров синтеза электродного материала на его характеристики. Физико-химические свойства (реологические, а также способность к растворению различных веществ) растворителя оказывают значительное влияние на эффективность механохимической обработки (дисперсность и реакционную способность компонентов обрабатываемых смесей) и стабильность (нерасплаиваемость) образующейся суспензии в процессе удаления растворителя путём испарения и, как следствие, на электрохимические свойства конечного продукта. Была апробирована серия растворителей с широким диапазоном варьирования физико-химических свойств (этанол, ацетон, гексан, N-метилпирролидон и др.), найдены оптимальные составы дисперсионной среды, обеспечивающие максимальные показатели производи-

тельности методики и электрохимических свойств конечного продукта.

Методики получения композитов «электроактивный литий-аккумулирующий материал – электропроводная матрица», структурированных на микро-, субмикро- и наноразмерном уровне, состоят из двух основных стадий: стадии диспергирования прекурсоров, отобранных по заданному набору свойств, сопровождаемой интенсивным механохимическим воздействием, и стадией высокотемпературной обработки полученной смеси. Необходимый уровень интенсивности достигался при угловых скоростях вращения барабанов планетарной мельницы-активатора АГО-2 вокруг своей оси 150 с^{-1} и центров барабанов вокруг оси вращения мельницы 60 с^{-1} . Эти скорости вращения соответствуют ускоряющему воздействию на мелющие тела на уровне 90 г и 35 г соответственно.

Все фосфатные интеркалируемые литием материалы: фосфат ванадия-лития ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$), фторфосфат ванадия-лития (LiVPO_4F), частично замещённые по катионной и анионной подрешёткам атомами (Mg, Al, Cl и др.), смешанные силикаты лития и переходных металлов с общей формулой Li_2MSiO_4 (M – один или несколько металлов ряда Fe, Mn, Co) имеют сильно асимметричные по величине ионо- и электропроводящие свойства: первые высоки, вторые крайне низки. По этой причине такие соединения работоспособны только в составе специального композита, содержащего структурообразующую и электропроводящую матрицу, как правило создаваемую из углеграфитовых материалов. Поэтому свойства матрицы оказывают решающее влияние на функциональные свойства композита. Было установлено, что для реализации потенциального уровня характеристик электроактивного компонента композита содержание в нём электропроводящей матрицы должно находиться в интервале 10–30 мас. %.

Необходимого уровня проводящих свойств матрицы можно достичь подбором

готового углеграфитового материала, либо прекурсора для его синтеза в составе композита. Оптимальными готовым материалом и прекурсором для синтеза матрицы оказались соответственно ацетиленовая сажа и крахмал. По данным литературы, высокому уровню проводимости способствует сходство структуры материала матрицы со структурой графита, т. е. высокое содержание делокализованных π -электронов или высокая доля sp^2 -гибридизованных атомов углерода. Формированию таких структур способствуют содержащиеся в прекурсор циклические соединения.

Малый размер частиц электроактивного компонента – второе необходимое условие реализации потенциально высокого уровня характеристик композитного электродного материала. Важным фактором выполнения этого условия является дисперсионная среда, сдерживающая рост частиц электроактивного компонента в ходе термической обработки. Функцию дисперсионной среды также выполняли компоненты электропроводящей матрицы. Оптимальные условия термической обработки такого композита являются компромиссом между относительно мягкими условиями получения хорошо окристаллизованных электроактивных соединений (600–900°C в течение 5–10 ч) и гораздо более жёсткими условиями синтеза высокографитированных углеродных материалов. Синтез последних в мягких условиях возможен благодаря использованию прекурсоров, имеющих фрагменты графитоподобных структур.

При синтезе электроактивных композитов на основе фторфосфата ванадия-лития (LiVPO_4F) применялась специально разработанная двухстадийная методика, каждая из стадий которой содержала последовательные этапы механохимической и термической обработки смеси прекурсоров. Для проведения особого режима финальной термообработки требовалось наличие специального реактора, который легко устанавливался в печь для отжига и извлекался из неё при любой температуре печи. В ре-

акторе поддерживалась атмосфера требуемого состава. Такие особые мероприятия необходимы, поскольку известно, что реакция образования LiVPO_4F конкурирует с образованием $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Условиями, благоприятствующими образованию фторфосфата ванадия-лития, являются быстрый нагрев и последующее быстрое охлаждение реакционной смеси. Этого можно добиться, только помещая образец в горячую зону печи и извлекая его из неё в нужные моменты. При этом образец на протяжении всего синтеза должен находиться под инертной атмосферой.

В то же время создание углеродной проводящей матрицы требует длительной термообработки. По этой причине синтез LiVPO_4F был разделён на две последовательные стадии:

1) механохимическая обработка смеси прекурсоров и продолжительная по времени термообработка смеси для синтеза композита VPO_4 /углеродная проводящая матрица;

2) механохимическая обработка смеси LiF и композита VPO_4 /углеродная проводящая матрица и последующая кратковременная термообработка с образованием конечного продукта – LiVPO_4F .

Таким способом были синтезированы интеркалируемые литием композитные электродные материалы на основе $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$, а также продуктов частичного замещения в нём атома V на атом Al с общей формулой $(\text{LiV}_{1-x}\text{Al}_x\text{PO}_4\text{F}/\text{C})$, где x варьировался в интервале 0–0.2. Образцы внутри серии различались составом и структурой (углеродный компонент введён в готовом виде или в форме органического прекурсора), а также содержанием углеродного проводящего компонента в диапазоне 5–30 мас. %.

Определённой спецификой отличается разработанная методика синтеза композитных материалов на основе Li_2MSiO_4 (M – один или несколько металлов ряда Fe, Mn, Co). Процесс синтеза электроактивного соединения обычно затруднён низкой реакци-

онной способностью соединений кремния. В результате процесс синтеза из доступных и недорогих реагентов может быть осуществлён стадийно. Первой (предварительной) стадией является превращение химически малоактивного SiO_2 в более реакционноспособный Li_2SiO_3 . Вторая стадия предполагает взаимодействие Li_2SiO_3 с солью одного или смесью солей нескольких переходных металлов с образованием Li_2MSiO_4 . Крайне низкая электронная проводимость смешанных ортосиликатов лития и переходных металлов так же, как и в случае фосфатных материалов, требует создания композита с проводящей матрицей. Обе стадии синтеза включают механохимическую обработку смеси прекурсоров. Работы, посвящённые синтезу электроактивных композитных материалов для электродов ЛИА, являются междисциплинарным приложением химии твёрдого тела (основы твердотельного синтеза) и композиционного материаловедения (основы синтеза и структурообразования композитных материалов). Такое объединение позволяет осуществлять направленный поиск новых электродных материалов ЛИА с требуемыми электрохимическими характеристиками.

Влияние на электрохимические характеристики электродов оказывают не только структура и свойства порошкообразного электроактивного композита, но также и формирование на его основе электродного слоя на металлической подложке, включающего, помимо упомянутого композита, также полимерное связующее и дополнительное количество электропроводной добавки. Так, был разработан оригинальный, не имеющий аналогов как в отечественной, так и в зарубежной исследовательской практике подход к формированию электродного слоя, включающий использование экстремально высоких деформирующих воздействий, приложенных к подложке с предварительно нанесённой на неё и высушенной суспензией композита, приводящих к значительным пластическим деформациям всего объекта. Для этого применялась про-

катка электродов на вальцах с регулируемым зазором. При прокатке электроды были защищены Al-фольгой для уменьшения износа поверхности вальцов от соприкосновения с твёрдыми частицами. Была разработана методика определения толщины электродного слоя, покрывающего металлическую подложку. Она предусматривала точное определение площади электрода до и после прокатки с применением сканера, а также измерение толщины исходной подложки и электрода после прокатки. Далее, учитывая несжимаемость металла (постоянство объёма части подложки, покрытой электродным слоем), вычислялись объёмы подложки и электродного слоя, определялась его плотность. Был отмечен факт: при наращивании величины приложенной нагрузки (создаваемой зазором вальцов) происходило увеличение плотности (уменьшение толщины) слоя, а затем с переходом через максимум некоторое уменьшение плотности (увеличение толщины слоя) (см. табл. 1, 2). При этом толщина подложки монотонно уменьшалась. Предполагаемая причина – структурная реорганизация полимерного связующего. Такое экстремальное воздействие на электродный слой позволило получить электроды с экстремально высокими мощностными характеристиками: выяснилась их способность к циклированию при токах, превышающих 300°C , с сохранением практически значимого уровня ёмкости. Данный факт имеет несомненную практическую ценность.

Обобщая изложенное, следует отметить, что все эти специальные приёмы формирования таких электродных материалов, призванные повысить их практические свойства как основы литий-аккумулирующих электродов, диктуют необходимость разработки подходов к определению кинетических характеристик литиевой интеркаляции в таких электродных структурах. Корректное определение этих характеристик является залогом дальнейшего успешного совершенствования электродных материалов.

Таблица 1 / Table 1

Геометрические параметры электродов в ходе прокатки-напрессовывания активной массы на металлическую подложку с исходной толщиной ~0.2 мм

The geometrical parameters of the electrodes during the rolling-pressing of the active mass on a metal substrate with an initial thickness of ~0.2 mm

Номер электрода	Толщина Al-подложки до прокатки, мм	Площадь покрытой части электрода до прокатки, см ²	Условия прокатки: стадийность, зазор, мм	Площадь покрытой части электрода после прокатки, см ²	Толщина Al-подложки после прокатки, мм	Толщина слоя активной массы после прокатки, мм
1-1	0.215	1.085	без прокатки	1.097	0.213	0.057
1-2	0.215	1.087	без прокатки	1.099	0.213	0.056
1-3	0.215	1.048	0.250	1.296	0.174	0.010
1-4	0.215	1.092	0.250	1.276	0.184	0.011
1-5	0.215	1.060	0.200	1.530	0.149	0.023
1-6	0.215	1.087	0.200	1.514	0.155	0.021
1-8	0.215	1.070	0.200, 0.150	1.762	0.131	0.018
1-9	0.215	1.114	0.200, 0.150	1.838	0.130	0.022
1-10	0.215	1.113	0.200, 0.100	2.346	0.102	0.028
1-11	0.215	1.078	0.200, 0.100	2.128	0.109	0.029

Таблица 2 / Table 2

Геометрические параметры электродов в ходе прокатки-напрессовывания активной массы на металлическую подложку с исходной толщиной ~0.4 мм

The geometrical parameters of the electrodes during the rolling-pressing of the active mass on a metal substrate with an initial thickness of ~0.4 mm

Номер электрода	Толщина Al-подложки до прокатки, мм	Площадь покрытой части электрода до прокатки, см ²	Условия прокатки: стадийность, зазор, мм	Площадь покрытой части электрода после прокатки, см ²	Толщина Al-подложки после прокатки, мм	Толщина слоя активной массы после прокатки, мм
2-1	0.360	0.909	0.400	0.998	0.337	0.023
2-2	0.370	0.920	0.400	1.032	0.329	0.026
2-3	0.365	0.914	0.400	1.021	0.331	0.019
2-4	0.360	1.397	0.350	1.638	0.315	0.005
2-5	0.370	1.395	0.350	1.704	0.303	0.012
2-6	0.375	1.300	0.350	1.608	0.299	0.011
2-7	0.360	0.923	0.300	1.325	0.258	0.012
2-8	0.375	0.894	0.300	1.271	0.260	0.010
2-9	0.360	0.938	0.300	1.337	0.259	0.011
2-10	0.370	0.986	0.300, 0.250	1.625	0.224	0.026
2-11	0.360	1.024	0.300, 0.250	1.680	0.225	0.025
2-12	0.380	1.001	0.300, 0.250	1.631	0.227	0.023
2-13	0.370	1.462	0.300, 0.200	2.828	0.191	0.039
2-14	0.360	1.324	0.300, 0.200	2.480	0.197	0.033
2-15	0.380	0.986	0.300, 0.200	1.911	0.191	0.034
2-16	0.375	0.976	0.300, 0.150	2.262	0.160	0.040
2-17	0.380	0.909	0.300, 0.150	2.105	0.160	0.040
2-18	0.365	1.443	0.300, 0.150	3.329	0.160	0.050

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За несколько десятилетий исследования интеркаляционных материалов способы их синтеза и структурно-морфологической модификации продемонстрировали значительный прогресс. В настоящее время накоплен значительный объём экспериментальных данных по способам направленного воздействия на ход синтетического процесса с целью получения требуемой структурно-морфологической организации разрабатываемого электродного материала. Однако вовлечение в круг интеркалируемых материалов новых веществ, способных к накоплению в структуре значительных количеств внедрённого реагента, но при этом малоподходящих для электрохимического процесса по критериям ионной и электронной проводимости, стабильности при циклировании, требует разработки специальных подходов к синтезу для выведения этих свойств на приемлемый уровень. Среди таких способов можно упомянуть диспергирование частиц интеркаляционного материала в специальной матрице, предоставляющей необходимый ионно-электронный интерфейс всем частицам в массиве, или поверхностное и объёмное модифицирование частиц с целью придания им необходимых структурных характеристик, а также повышения их химической и электрохимической стабильности в электролитной среде.

Выбор интеркаляционных материалов для разработки на их основе плёночных электродных структур обусловлен максимально широким охватом энергетического состояния внедрённого лития, характером реакций синтеза, обуславливающих структурные и морфологические особенности получаемых плёнок, различными закономерностями взаимодействия материалов с электролитной средой, а также разнообразием характеристик литиевого транспорта в таких структурах. В смысле анализа электрохимических данных все плёночные электроды

представляют собой наиболее простой случай плоской диффузии, причём во всех случаях слой ограничен инертной подложкой, блокирующей поток интеркалирующих частиц. Все эти особенности позволяют применять к анализу транспорта лития в плёночных электродах наиболее простые теоретические соотношения, а следовательно, сравнивать результаты анализа, полученные, в максимально приближенных друг к другу условиях.

В качестве дисперсных интеркалируемых литием соединений для создания на их основе композитных электродных структур были рассмотрены комплексные фосфаты лития и переходных металлов – железа и ванадия. Выбор этих соединений обусловлен их особенностью – асимметрией проводящих свойств. Благодаря канальной структуре и высокой степени ионности связей Li-O, эти соединения обладают достаточно высокой ионной проводимостью. Одновременно из-за отсутствия сопряжённой системы связей, и, как следствие, большой ширины запрещённой зоны данные твёрдые вещества имеют низкую электронную проводимость. В результате для реализации потенциально высоких литий-проводящих и литий-аккумулирующих свойств должны быть приняты специальные приёмы, которые заключаются в создании электропроводящей среды, и встраивания в неё частиц фосфатных материалов. Причём весьма желательным является уменьшение размера частиц, преимущественно в направлении расположения проводящих каналов в структуре материала, что уменьшает длину диффузионного пути для ионов, а также расстояние для прохождения электронов. Ещё одним способом повышения электропроводящих свойств является увеличение площади контакта электропроводной среды с частицами материала, наилучшим способом является создание сплошного углеродного покрытия поверхности частицы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00023).

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 16-03-00023).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guerard D., Herold A. Intercalation of lithium into graphite and other carbons // Carbon. 1975. Vol. 13. P. 337–345.
2. Basu S., Zeller C., Flanders P. J., Fuerst C. D., Johnson W. D., Fischer J. E. Synthesis and properties of lithium-graphite intercalation compounds // Mater. Sci. Eng. 1979. Vol. 38. P. 275–283.
3. Mizushima K., Jones P. C., Wiseman P. J., Goodenough J. B. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density // Mater. Res. Bull. 1980. Vol. 15. P. 783–789.
4. 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. P. 1188–1194.
5. Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Masquelier C., Goodenough J. B. Mapping of transition metal redox energies in phosphates with NASICON structure by lithium intercalation // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144. P. 2581–2586.
6. Fu P., Zhao Y., Dong Y., An X., Shen G. Synthesis of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ with high performance by optimized solid-state synthesis routine // J. Power Sources. 2006. Vol. 162. P. 651–657.
7. Jiang T., Pan W., Wang J., Bie X., Dub F., Wei Y., Wang C., Chen G. Carbon coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material prepared by a PVA assisted sol-gel method // Electrochim. Acta. 2010. Vol. 55. P. 3864–3869.
8. Duan W., Hu Z., Zhang K., Cheng F., Tao Z., Chen J. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ core-shell nanocomposite as a superior cathode material for lithium-ion batteries // Nanoscale. 2013. Vol. 5. P. 6485–6490.
9. Ko Y. N., Koo H. Y., Kim J. H., Yi J. H., Kang Y. C., Lee J. H. Characteristics of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ powders prepared by ultrasonic spray pyrolysis // J. Power Sources. 2011. Vol. 196. P. 6682–6687.
10. Wang C., Liu H., Yang W. An integrated core-shell structured $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material of LIBs prepared by a momentary freeze-drying method // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22. P. 5281–5285.
11. Chen Q., Zhang T., Qiao X., Lic D., Yang J. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ nanofibers composite as a high performance cathode material for lithium-ion battery // J. Power Sources. 2013. Vol. 234. P. 197–200.
12. Wang L., Zhang L.-C., Lieberwirth I., Xu H.-W., Chen C.-H. A $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ thin film with high rate capability as a cathode material for lithium-ion batteries // Electrochem. Commun. 2010. Vol. 12. P. 52–55.
13. Chang C., Xiang J., Shi X., Han X., Yuan L., Sun J. Rheological phase reaction synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode for lithium ion batteries // Electrochim. Acta. 2008. Vol. 53. P. 2232–2237.
14. Li X., He W., Xiao Z., Peng F., Chen J. Ionothermal synthesis and rate performance studies of nanostructured $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composites as cathode materials for lithium-ion batteries // J. Solid State Electr. 2013. Vol. 17. P. 1991–2000.
15. Ren M. M., Zhou Z., Gao X. P., Peng W. X., Wei J. P. Core-Shell $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Composites as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112. P. 5689–5693.
16. Rui X. H., Li C., Chen C. H. Synthesis and characterization of carbon-coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials with different carbon sources // Electrochim. Acta. 2009. Vol. 54. P. 3374–3380.
17. Chen Q., Wang J., Tang Z., He W., Shao H., Zhang J. Electrochemical performance of the carbon coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material synthesized by a sol-gel method // Electrochim. Acta. 2007. Vol. 52. P. 5251–5257.
18. Dahn J. R., Sleigh A. K., Shi H., Reimers J. N., Way B. M., Zhong Q., Von Sacken U. Carbons and Graphites as Substitutes for the Lithium Anode, in Lithium Batteries: New Materials, New Perspectives // Lithium batteries: new materials, developments, and perspectives / ed. by G. Pistoia. Elsevier, 1994. P. 147.
19. Tran T. D., Feikert J. H., Song X., Kinoshita K. Commercial Carbonaceous Materials as Lithium Intercalation Anodes // J. Electrochem. Soc. 1995. Vol. 142. P. 3297–3302.
20. Anani A., Crouch-Baker S., Huggins R. A. Kinetic and Thermodynamic Parameters of Several Binary Lithium Alloy Negative Electrode Materials at Ambient Temperature // J. Electrochem. Soc. 1987. Vol. 134. P. 3098–3102.
21. Winter M., Besenhard J. O. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites // Electrochim. Acta. 1999. Vol. 45. P. 31–50.
22. Idota Y., Kubota T., Matsufuji A., Maekawa Y., Miyasaka T. Tin-Based Amorphous Oxide: A High-Capacity Lithium-Ion-Storage Material // Science. 1997. Vol. 276. P. 1395–1397.

23. Sharma R. A., Seefurth R. N. Thermodynamic Properties of the Lithium-Silicon System // J. Electrochem. Soc. 1976. Vol. 123. P. 1763–1768.
24. Boukamp B. A., Lesh G. C., Huggins R. A. All-Solid Lithium Electrodes with Mixed-Conductor Matrix // J. Electrochem. Soc. 1981. Vol. 128. P. 725–729.
25. Julien C. M., Mauger A., Zaghib K., Groult H. Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries // Inorganics. 2014. Vol. 2. P. 132–154.
26. Dahn J. R., Fuller E. W., Obrovac M., von Sacken U. Thermal stability of Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 and LiMnO_2 and consequences for the safety of Li-ion cells // Solid State Ionics. 1994. Vol. 69. P. 265–270.
27. Baba Y., Okada S., Yamaki J.-I. Thermal stability of Li_xCoO_2 cathode for lithium ion battery // Solid State Ionics. 2002. Vol. 148. P. 311–316.
28. MacNeil D. D., Dahn J. R. The Reaction of Charged Cathodes with Nonaqueous Solvents and Electrolytes I. $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ // J. Electrochem. Soc. 2001. Vol. 148. P. A1205–A1210.
29. Bang H. J., Joachin H., Yang H., Amine K., Prakash J. Contribution of the Structural Changes of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Cathodes on the Exothermic Reactions in Li-Ion Cells // J. Electrochem. Soc. 2006. Vol. 153. P. A731–A737.
30. Zaghib K., Dubé J., Dallaire A., Galoustov K., Guerfi A., Ramanathan M., Benmayza A., Prakash J., Mauger A., Julien C. M. Enhanced thermal safety and high power performance of carbon-coated LiFePO_4 olivine cathode for Li-ion batteries // J. Power Sources. 2012. Vol. 219. P. 36–44.
31. Doughty D., Roth E. P. A General Discussion of Li-Ion Battery Safety // The Electrochemical Society's Interface. 2012. Vol. 21. P. 37–44.
32. Mizushima K., Jones P. C., Wiseman P. J., Goodenough J. B. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density // Solid State Ionics. 1981. Vol. 3–4. P. 171–174.
33. Plichta E., Salomon M., Slane S., Uchiyama M., Chua D., Ebner W. B., Lin H. W. A rechargeable $\text{Li}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$ Cell // J. Power Sources. 1987. Vol. 21. P. 25–31.
34. Antolini E. LiCoO_2 : formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties // Solid State Ionics. 2004. Vol. 170. P. 159–171.
35. Peng Z. S., Wan C. R., Jiang C. Y. Synthesis by sol-gel process and characterization of LiCoO_2 cathode materials // J. Power Sources. 1998. Vol. 72. P. 215–220.
36. Yang W.-D., Hsieh C.-Y., Chuang H.-J., Chen Y.-S. Preparation and characterization of nanometric-sized LiCoO_2 cathode materials for lithium batteries by a novel sol-gel method // Ceram. Int. 2010. Vol. 36. P. 135–140.
37. Porthault H., Le Cras F., Franger S. Synthesis of LiCoO_2 thin films by sol-gel process // J. Power Sources. 2010. Vol. 195. P. 6262–6267.
38. Jeong E.-D., Won M.-S., Shim Y.-B. Cathodic properties of a lithium-ion secondary battery using LiCoO_2 prepared by a complex formation reaction // J. Power Sources. 1998. Vol. 70. P. 70–77.
39. Li Y., Wan C., Wu Y., Jiang C., Zhu Y. Synthesis and characterization of ultrafine LiCoO_2 powders by a spray-drying method // J. Power Sources. 2000. Vol. 85. P. 294–298.
40. Santiago E. I., Andrade A. V. C., Paiva-Santosc C. O., Bulhões L. O. S. Structural and electrochemical properties of LiCoO_2 prepared by combustion synthesis // Solid State Ionics. 2003. Vol. 158. P. 91–102.
41. Larcher D., Palacin M. R., Amatucci G. G., Tarascon J.-M. Electrochemically Active LiCoO_2 and LiNiO_2 Made by Cationic Exchange under Hydrothermal Conditions // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144. P. 408–417.
42. Adschiri T., Hakuta Y., Arai K. Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Fine Particles at Supercritical Conditions // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. Vol. 39. P. 4901–4907.
43. Shin Y. H., Koo S.-M., Kim D. S., Lee Y.-H., Veriansyah B., Kim J., Lee Y.-W. Continuous hydrothermal synthesis of HT- LiCoO_2 in supercritical water // J. Supercrit. Fluid. 2009. Vol. 50. P. 250–256.
44. Obrovac M. N., Mao O., Dahn J. R. Structure and electrochemistry of LiMO_2 (M=Ti, Mn, Fe, Co, Ni) prepared by mechanochemical synthesis // Solid State Ionics. 1998. Vol. 112. P. 9–19.
45. Yan H., Huang X., Lu Z., Huang H., Xue R., Chen L. Microwave synthesis of LiCoO_2 cathode materials // J. Power Sources. 1997. Vol. 68. P. 530–532.
46. Ogihara T., Kodera T., Myoujin K., Motohira S. Preparation and electrochemical properties of cathode materials for lithium ion battery by aerosol process // Mater. Sci. Eng. B. 2009. Vol. 161. P. 109–114.
47. Chung S.-Y., Bloking J. T., Chiang Y.-M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes // Nat. Mater. 2002. Vol. 1. P. 123–128.
48. Park K. S., Son J. T., Chung H. T., Kim S. J., Lee C. H., Kang K. T., Kim H. G. Surface modification by silver coating for improving electrochemical properties of LiFePO_4 // Solid State Commun. 2004. Vol. 129. P. 311–314.
49. Konarova M., Taniguchi I. Preparation of carbon coated LiFePO_4 by a combination of spray pyrolysis with planetary ball-milling followed by heat treatment and their electrochemical properties // Powder Technol. 2009. Vol. 191. P. 111–116.
50. Zaghib K., Ravet N., Gauthier M., Gendron F., Mauger A., Goodenough J. B., Julien C. M. Optimized electrochemical performance of LiFePO_4 at 60°C with purity controlled by SQUID magnetometry // J. Power Sources. 2006. Vol. 163. P. 560–566.

51. Kim C. W., Park J. S., Lee K. S. Effect of Fe₂P on the electron conductivity and electrochemical performance of LiFePO₄ synthesized by mechanical alloying using Fe³⁺ raw material // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 163. P. 144–150.
52. Kim J.-K., Choi J.-W., Chauhan G. S., Ahn J.-H., Hwang G.-C., Choi J.-B., Ahn H.-J. Enhancement of electrochemical performance of lithium iron phosphate by controlled sol-gel synthesis // *Electrochim. Acta*. 2008. Vol. 53. P. 8258–8264.
53. Wang K., Cai R., Yuan T., Yu X., Ran R., Shao Z. Process investigation, electrochemical characterization and optimization of LiFePO₄/C composite from mechanical activation using sucrose as carbon source // *Electrochim. Acta*. 2009. Vol. 54. P. 2861–2868.
54. Gao X., Hu G., Peng Z., Du K. LiFePO₄ cathode power with high energy density synthesized by water quenching treatment // *Electrochim. Acta*. 2009. Vol. 54. P. 4777–4782.
55. Yu F., Zhang J., Yang Y., Song G. Reaction mechanism and electrochemical performance of LiFePO₄/C cathode materials synthesized by carbothermal method // *Electrochim. Acta*. 2009. Vol. 54. P. 7389–7395.
56. Liu H.-P., Wang Z.-X., Li X.-H., Guo H.-J., Peng W.-J., Zhang Y.-H., Hu Q.-Y. Reaction mechanism and electrochemical performance of LiFePO₄/C cathode materials synthesized by carbothermal method // *Electrochim. Acta*. 2009. Vol. 54. P. 7389–7395.
57. Kadoma Y., Kim J.-M., Abiko K., Ohtsuki K., Ui K., Kumagai N. Optimization of electrochemical properties of LiFePO₄/C prepared by an aqueous solution method using sucrose // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55. P. 1034–1041.
58. Pei B., Wang Q., Zhang W., Yang Z., Chen M. Enhanced performance of LiFePO₄ through hydrothermal synthesis coupled with carbon coating and cupric ion doping // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 56. P. 5667–5672.
59. Liu Y., Cao C. Enhanced electrochemical performance of nano-sized LiFePO₄/C synthesized by an ultrasonic-assisted co-precipitation method // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55. P. 4694–4699.
60. Huang B., Zheng X., Fan X., Song G., Lu M. Enhanced rate performance of nano-micro structured LiFePO₄/C by improved process for high-power Li-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 56. P. 4865–4868.
61. Zhang D., Cai R., Zhou Y., Shao Z., Liao X.-Z., Ma Z.-F. Effect of milling method and time on the properties and electrochemical performance of LiFePO₄/C composites prepared by ball milling and thermal treatment // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55. P. 2653–2661.
62. Cheng F., Wan W., Tan Z., Huang Y., Zhou H., Chen J., Zhang X. High power performance of nano-LiFePO₄/C cathode material synthesized via lauric acid-assisted solid-state reaction // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 56. P. 2999–3005.
63. Wang Y., Sun B., Park J.-S., Kim W.-S., Kim H.-S., Wang G. Morphology control and electrochemical properties of nanosize LiFePO₄ cathode material synthesized by co-precipitation combined with *in situ* polymerization // *J. Alloy. Compd.* 2011. Vol. 509. P. 1040–1044.
64. Yang L., Liang G., Wang L., Zhi X., Ou X. Effect of consumption amount of lithium salt on the properties of LiFePO₄/C cathode materials // *J. Alloy. Compd.* 2010. Vol. 496. P. 376–379.
65. Wang M., Xue Y., Zhang K., Zhang Y. Synthesis of FePO₄·2H₂O nanoplates and their usage for fabricating superior high-rate performance LiFePO₄ // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 56. P. 4294–4298.
66. Liu Y., Cao C., Li J. Enhanced electrochemical performance of carbon nanospheres – LiFePO₄ composite by PEG based sol-gel synthesis // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55. P. 3921–3926.
67. Zhang Y., Feng H., Wu X., Wang L., Zhang A., Xia T., Dong H., Liu M. One-step microwave synthesis and characterization of carbon-modified nanocrystalline LiFePO₄ // *Electrochim. Acta*. 2009. Vol. 54. P. 3206–3210.
68. Myung S.-T., Komaba S., Hirosaki N., Yashiro H., Kumagai N. Emulsion drying synthesis of olivine LiFePO₄/C composite and its electrochemical properties as lithium intercalation material // *Electrochim. Acta*. 2004. Vol. 49. P. 4213–4222.
69. Waser O., Buchel R., Hintennach A., Novak P., Pratsinis S. E. Continuous flame aerosol synthesis of carbon-coated nano-LiFePO₄ for Li-ion batteries // *J. Aerosol. Sci.* 2011. Vol. 42. P. 657–667.
70. Bai Y.-M., Qiu P., Wen Z.-L., Han S.-C. Improvement of electrochemical performances of LiFePO₄ cathode materials by coating of polythiophene // *J. Alloy. Compd.* 2010. Vol. 508. P. 1–4.
71. Yang G., Zhang X., Liu J., He X., Wang J., Xie H., Wang R. Synthesis of LiFePO₄/polyacenes using iron oxyhydroxide as an iron source // *J. Power Sources*. 2010. Vol. 195. P. 1211–1215.
72. Nien Y.-H., Carey J. R., Chen J.-S. Physical and electrochemical properties of LiFePO₄/C composite cathode prepared from various polymer-containing precursors // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 193. P. 822–827.
73. Zhao B., Jiang Y., Zhang H., Tao H., Zhong M., Jiao Z. Morphology and electrical properties of carbon coated LiFePO₄ cathode materials // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 189. P. 462–466.
74. Zhao X., Tang X., Zhang L., Zhao M., Zhai J. Effects of neodymium aliovalent substitution on the structure and electrochemical performance of LiFePO₄ // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55. P. 5899–5904.
75. Armand M., Tarascon J.-M. Building better batteries // *Nature*. 2008. Vol. 451. P. 652–657.

76. Inagaki M., Kaneko K., Nishizawa T. Nanocarbons – recent research in Japan // *Carbon*. 2004. Vol. 42. P. 1401–1417.
77. Inaba M., Yoshida H., Ogumi Z. In situ Roman Study of Electrochemical Lithium Insertion into Mesocarbon Microbeads Heat-Treated at Various Temperatures // *J. Electrochem. Soc.* 1996. Vol. 143. P. 2572–2578.
78. Kavan L., Grätzel M., Rathouský J., Zukalb A. Nanocrystalline TiO₂ (Anatase) Electrodes: Surface Morphology, Adsorption, and Electrochemical Properties // *J. Electrochem. Soc.* 1996. Vol. 143. P. 394–400.
79. Wagemaker M., Borghols W. J. H., Mulder F. M. Large Impact of Particle Size on Insertion Reactions. A Case for Anatase Li_xTiO₂ // *J. Amer. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. P. 4323–4327.
80. Ortiz G. F., Hanzu I., Lavela P., Tirado J. L., Knauth P., Djenizian T. A novel architected negative electrode based on titania nanotube and iron oxide nanowire composites for Li-ion microbatteries // *J. Mater. Chem.* 2010. Vol. 20. P. 4041–4046.
81. Wen C. J., Huggins R. A. Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-tin system // *J. Solid State Chem.* 1980. Vol. 35. P. 376–384.
82. Wang J., Raistrick I. D., Huggins R. A. Behavior of Some Binary Lithium Alloys as Negative Electrodes in Organic Solvent-Based Electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 1986. Vol. 133. 457–460.
83. Nacimiento F., Alcántara R., Tirado J. L. Cobalt and tin oxalates and PAN mixture as a new electrode material for lithium ion batteries // *J. Electroanal. Chem.* 2010. Vol. 642. P. 143–149.
84. Whitehead A. H., Elliott J. M., Owen J. R., Atard G. S. Electrodeposition of mesoporous tin films // *Chem. Commun.* 1999. Vol. 0. P. 331–332.
85. Uchida I., Sato H. Preparation of Binder-Free, Thin Film LiCoO₂ and Its Electrochemical Responses in a Propylene Carbonate Solution // *J. Electrochem. Soc.* 1995. Vol. 142. P. L139–L141.
86. Guo Q., Subramanian V. R., Weidner J. W., White R. E. Estimation of Diffusion Coefficient of Lithium in Carbon Using AC Impedance Technique // *J. Electrochem. Soc.* 2002. Vol. 149. P. A307–A318.
87. Волгин М. А., Чуриков А. В., Коноплянцева Н. А., Гридина Н. А., Львов А. Л. Электрохимическая интеркаляция лития в тонкие слои пироуглерода // *Электрохимия*. 1998. Т. 34, № 7. С. 761–767.
88. Фиалков А. С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997. 718 с.
89. Фиалков А. С. Формирование структуры и свойств углеродных материалов. М.: Металлургия, 1965. 288 с.
90. Baker R. T., Harris P. S. The formation of filamentous carbon // *Chemistry and physics of carbon* / ed. P. L. Walker. New York; Basel: M. Dekker Inc., 1978. Vol. 5. P. 83–165.
91. Granqvist C. G. Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993–1998 // *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 2000. Vol. 60. P. 201–262.
92. Cantalini C., Sun H. T., Faccio M., Pelino M., Santucci S., Lozzi L., Passacantando M. NO₂ sensitivity of WO₃ thin film obtained by high vacuum thermal evaporation // *Sensor. Actuat. B-Chem.* 1996. Vol. 31. P. 81–87.
93. Nanba T., Takahashi T., Takada J., Osaka A., Miura Y., Yasui I., Kishimoto A., Kudo T. Characterization of amorphous tungsten trioxide thin films prepared by RF magnetron sputtering method // *J. Non-Cryst. Solids*. 1994. Vol. 178. P. 233–237.
94. Meulenkamp E. A. Mechanism of WO₃ Electrodeposition from Peroxy-Tungstate Solution // *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144. P. 1664–1671.
95. Алешина Л. А., Глазкова С. В., Луговская Л. А., Малиненко В. П., Фофанов А. Д. Воздействие циклического переключения напряжения на структуру аморфного анодного WO₃ // *Электрохимия*. 1998. Т. 34, № 9. С. 988–994.
96. Модестов А. Д., Чешко А. Д., Давыдов А. Д. Исследование анодного поведения вольфрама в метансульфоновой кислоте методами вольтамперометрии, электрохимического импеданса и фотоэлектрохимии // *Электрохимия*. 1998. Т. 34. С. 1468–1475.
97. Biaggio S. R., Rocha-Filho R. C., Vilche J. R., Varela F. E., Gassa L. M. A study of thin anodic WO₃ films by electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochim. Acta*. 1997. Vol. 42. P. 1751–1758.
98. Goossens A., Macdonald D. D. A photoelectrochemical impedance spectroscopic study of passive tungsten // *J. Electroanal. Chem.* 1993. Vol. 352. P. 65–81.
99. Kim J.-D., Pyun S.-I., Oriani R. A. Effects of applied current density and potential step on the stress generation during anodic oxidation of tungsten in 0.1 M H₂SO₄ solution // *Electrochim. Acta*. 1995. Vol. 40. P. 1171–1176.
100. Davazoglou D., Donnadieu A. Optical oscillator strengths and quantum mechanics matrix elements of WO₃ polycrystalline thin films // *J. Non-Cryst. Solids*. 1994. Vol. 169. P. 64–71.
101. Davazoglou D., Moutsakis A., Valamontes V., Psycharis V., Tsamakis D. Tungsten Oxide Thin Films Chemically Vapor Deposited at Low Pressure by W(CO)₆ Pyrolysis // *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144. P. 595–599.
102. Arakaki J., Reyes R., Horn M., Estrada W. Electrochromism in NiO_x and WO_x obtained by spray pyrolysis // *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 1995. Vol. 37. P. 33–41.
103. Kim D.-J., Pyun S.-I. Hydrogen transport through anodic WO₃ films // *Electrochim. Acta*. 1998. Vol. 43. P. 2341–2347.
104. Macdonald D. D., Sikora E., Sikora J. The kinetics of growth of the passive film on tungsten in acidic phosphate solutions // *Electrochim. Acta*. 1998. Vol. 43. P. 2851–2861.

105. Baruffaldi C., Cattarin S., Musiani M. Deposition of non-stoichiometric tungsten oxides + MO₂ composites (M=Ru or Ir) and study of their catalytic properties in hydrogen or oxygen evolution reactions // *Electrochim. Acta*. 2003. Vol. 48. P. 3921–3927.

106. Sikora J., Sikora E., Macdonald D. D. The electronic structure of the passive film on tungsten // *Electrochim. Acta*. 2000. Vol. 45. P. 1875–1883.

107. Timofeeva E. V., Tsirlina G. A., Petrii O. A. Formation of Rechargeable Films on Platinum in

Sulfuric Acid Solutions of Isopolytungstates // *Russ. J. Electrochem.* 2003. Vol. 39. P. 795–806.

108. Грилихес С. Я., Тихонов К. И. Электролитические и химические покрытия. Л.: Химия, 1990. 288 с.

109. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978. 248 с.

110. Жесть. Технические условия. ГОСТ 13345-85. М.: Стандартиформ, 1987. 10 с.

REFERENCES

1. Guerard D., Herold A. Intercalation of lithium into graphite and other carbons. *Carbon*, 1975, vol. 13, pp. 337–345.

2. Basu S., Zeller C., Flanders P. J., Fuerst C. D., Johnson W. D., Fischer J. E. Synthesis and properties of lithium-graphite intercalation compounds. *Mater. Sci. Eng.*, 1979, vol. 38, pp. 275–283.

3. Mizushima K., Jones P. C., Wiseman P. J., Goodenough J. B. Li_xCoO₂ (0<x<1): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Mater. Res. Bull.*, 1980, vol. 15, pp. 783–789.

4. 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, pp. 1188–1194.

5. Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Masquelier C., Goodenough J. B. Mapping of transition metal redox energies in phosphates with NASICON structure by lithium intercalation. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, pp. 2581–2586.

6. Fu P., Zhao Y., Dong Y., An X., Shen G. Synthesis of Li₃V₂(PO₄)₃ with high performance by optimized solid-state synthesis routine. *J. Power Sources*, 2006, vol. 162, pp. 651–657.

7. Jiang T., Pan W., Wang J., Bie X., Dub F., Wei Y., Wang C., Chen G. Carbon coated Li₃V₂(PO₄)₃ cathode material prepared by a PVA assisted sol-gel method. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, pp. 3864–3869.

8. Duan W., Hu Z., Zhang K., Cheng F., Tao Z., Chen J. Li₃V₂(PO₄)₃/C core-shell nanocomposite as a superior cathode material for lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 2013, vol. 5, pp. 6485–6490.

9. Ko Y. N., Koo H. Y., Kim J. H., Yi J. H., Kang Y. C., Lee J. H. Characteristics of Li₃V₂(PO₄)₃/C powders prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 6682–6687.

10. Wang C., Liu H., Yang W. An integrated core-shell structured Li₃V₂(PO₄)₃/C cathode material of LIBs prepared by a momentary freeze-drying method. *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, pp. 5281–5285.

11. Chen Q., Zhang T., Qiao X., Lic D., Yang J. Li₃V₂(PO₄)₃/C nanofibers composite as a high performance cathode material for lithium-ion battery. *J. Power Sources*, 2013, vol. 234, pp. 197–200.

12. Wang L., Zhang L.-C., Lieberwirth I., Xu H.-W., Chen C.-H. A Li₃V₂(PO₄)₃/C thin film with high rate capability as a cathode material for lithium-ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 2010, vol. 12, pp. 52–55.

13. Chang C., Xiang J., Shi X., Han X., Yuan L., Sun J. Rheological phase reaction synthesis and electrochemical performance of Li₃V₂(PO₄)₃/carbon cathode for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, pp. 2232–2237.

14. Li X., He W., Xiao Z., Peng F., Chen J. Ionothermal synthesis and rate performance studies of nanostructured Li₃V₂(PO₄)₃/C composites as cathode materials for lithium-ion batteries. *J. Solid State Electr.*, 2013, vol. 17, pp. 1991–2000.

15. Ren M. M., Zhou Z., Gao X. P., Peng W. X., Wei J. P. Core-Shell Li₃V₂(PO₄)₃/C Composites as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C*, 2008, vol. 112, pp. 5689–5693.

16. Rui X. H., Li C., Chen C. H. Synthesis and characterization of carbon-coated Li₃V₂(PO₄)₃ cathode materials with different carbon sources. *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, pp. 3374–3380.

17. Chen Q., Wang J., Tang Z., He W., Shao H., Zhang J. Electrochemical performance of the carbon coated Li₃V₂(PO₄)₃ cathode material synthesized by a sol-gel method. *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, pp. 5251–5257.

18. Dahn J. R., Sleight A. K., Shi H., Reimers J. N., Way B. M., Zhong Q., Von Sacken U. Carbons and Graphites as Substitutes for the Lithium Anode, in *Lithium Batteries; New Materials, New Perspectives*. In: *Lithium batteries: new materials, developments, and perspectives*. Ed. by G. Pistoia. Elsevier, 1994. P. 147.

19. Tran T. D., Feikert J. H., Song X., Kinoshita K. Commercial Carbonaceous Materials as Lithium Intercalation Anodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 142, pp. 3297–3302.

20. Anani A., Crouch-Baker S., Huggins R. A. Kinetic and Thermodynamic Parameters of Several Binary Lithium Alloy Negative Electrode Materials at Ambient Temperature. *J. Electrochem. Soc.*, 1987, vol. 134, pp. 3098–3102.
21. Winter M., Besenhard J. O. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites. *Electrochim. Acta*, 1999, vol. 45, pp. 31–50.
22. Idota Y., Kubota T., Matsufuji A., Maekawa Y., Miyasaka T. Tin-Based Amorphous Oxide: A High-Capacity Lithium-Ion-Storage Material. *Science*, 1997, vol. 276, pp. 1395–1397.
23. Sharma R. A., Seefurth R. N. Thermodynamic Properties of the Lithium-Silicon System. *J. Electrochem. Soc.*, 1976, vol. 123, pp. 1763–1768.
24. Boukamp B. A., Lesh G. C., Huggins R. A. All-Solid Lithium Electrodes with Mixed-Conductor Matrix. *J. Electrochem. Soc.*, 1981, vol. 128, pp. 725–729.
25. Julien C. M., Mauger A., Zaghbi K., Groult H. Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Inorganics*, 2014, vol. 2, pp. 132–154.
26. Dahn J. R., Fuller E. W., Obrovac M., von Sacken U. Thermal stability of Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 and Li-MnO_2 and consequences for the safety of Li-ion cells. *Solid State Ionics*, 1994, vol. 69, pp. 265–270.
27. Baba Y., Okada S., Yamaki J.-I. Thermal stability of Li_xCoO_2 cathode for lithium ion battery. *Solid State Ionics*, 2002, vol. 148, pp. 311–316.
28. MacNeil D. D., Dahn J. R. The Reaction of Charged Cathodes with Nonaqueous Solvents and Electrolytes I. $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, pp. A1205–A1210.
29. Bang H. J., Joachin H., Yang H., Amine K., Prakash J. Contribution of the Structural Changes of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Cathodes on the Exothermic Reactions in Li-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, pp. A731–A737.
30. Zaghbi K., Dubé J., Dallaire A., Galoustov K., Guerfi A., Ramanathan M., Benmayza A., Prakash J., Mauger A., Julien C. M. Enhanced thermal safety and high power performance of carbon-coated LiFePO_4 olivine cathode for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2012, vol. 219, pp. 36–44.
31. Doughty D., Roth E. P. A General Discussion of Li Ion Battery Safety. *The Electrochemical Society's Interface*, 2012, vol. 21, pp. 37–44.
32. Mizushima K., Jones P. C., Wiseman P. J., Goodenough J. B. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Solid State Ionics*, 1981, vols. 3–4, pp. 171–174.
33. Plichta E., Salomon M., Slane S., Uchiyama M., Chua D., Ebner W. B., Lin H. W. A rechargeable $\text{Li}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$ Cell. *J. Power Sources*, 1987, vol. 21, pp. 25–31.
34. Antolini E. LiCoO_2 : formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties. *Solid State Ionics*, 2004, vol. 170, pp. 159–171.
35. Peng Z. S., Wan C. R., Jiang C. Y. Synthesis by sol-gel process and characterization of LiCoO_2 cathode materials. *J. Power Sources*, 1998, vol. 72, pp. 215–220.
36. Yang W.-D., Hsieh C.-Y., Chuang H.-J., Chen Y.-S. Preparation and characterization of nanometric-sized LiCoO_2 cathode materials for lithium batteries by a novel sol-gel method. *Ceram. Int.*, 2010, vol. 36, pp. 135–140.
37. Porthault H., Cras F. Le, Franger S. Synthesis of LiCoO_2 thin films by sol-gel process. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 6262–6267.
38. Jeong E.-D., Won M.-S., Shim Y.-B. Cathodic properties of a lithium-ion secondary battery using LiCoO_2 prepared by a complex formation reaction. *J. Power Sources*, 1998, vol. 70, pp. 70–77.
39. Li Y., Wan C., Wu Y., Jiang C., Zhu Y. Synthesis and characterization of ultrafine LiCoO_2 powders by a spray-drying method. *J. Power Sources*, 2000, vol. 85, pp. 294–298.
40. Santiago E. I., Andrade A. V. C., Paiva-Santosc C. O., Bulhões L. O. S. Structural and electrochemical properties of LiCoO_2 prepared by combustion synthesis. *Solid State Ionics*, 2003, vol. 158, pp. 91–102.
41. Larcher D., Palacín M. R., Amatucci G. G., Tarascon J.-M. Electrochemically Active LiCoO_2 and LiNiO_2 Made by Cationic Exchange under Hydrothermal Conditions. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, pp. 408–417.
42. Adschiri T., Hakuta Y., Arai K. Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Fine Particles at Supercritical Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, vol. 39, pp. 4901–4907.
43. Shin Y. H., Koo S.-M., Kim D. S., Lee Y.-H., Veriansyah B., Kim J., Lee Y.-W. Continuous hydrothermal synthesis of HT- LiCoO_2 in supercritical water. *J. Supercrit. Fluid.*, 2009, vol. 50, pp. 250–256.
44. Obrovac M. N., Mao O., Dahn J. R. Structure and electrochemistry of LiMO_2 (M=Ti, Mn, Fe, Co, Ni) prepared by mechanochemical synthesis. *Solid State Ionics*, 1998, vol. 112, pp. 9–19.
45. Yan H., Huang X., Lu Z., Huang H., Xue R., Chen L. Microwave synthesis of LiCoO_2 cathode materials. *J. Power Sources*, 1997, vol. 68, pp. 530–532.
46. Ogihara T., Kodera T., Myoujin K., Motohira S. Preparation and electrochemical properties of cathode materials for lithium ion battery by aerosol process. *Mater. Sci. Eng. B*, 2009, vol. 161, pp. 109–114.
47. Chung S.-Y., Bloking J. T., Chiang Y.-M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nat. Mater.*, 2002, vol. 1, pp. 123–128.
48. Park K. S., Son J. T., Chung H. T., Kim S. J., Lee C. H., Kang K. T., Kim H. G. Surface modification by silver coating for improving electrochemical properties of LiFePO_4 . *Solid State Commun.*, 2004, vol. 129, pp. 311–314.

49. Konarova M., Taniguchi I. Preparation of carbon coated LiFePO₄ by a combination of spray pyrolysis with planetary ball-milling followed by heat treatment and their electrochemical properties. *Powder Technol.*, 2009, vol. 191, pp. 111–116.
50. Zaghbi K., Ravet N., Gauthier M., Gendron F., Mauger A., Goodenough J. B., Julien C. M. Optimized electrochemical performance of LiFePO₄ at 60°C with purity controlled by SQUID magnetometry. *J. Power Sources*, 2006, vol. 163, pp. 560–566.
51. Kim C. W., Park J. S., Lee K. S. Effect of Fe₂P on the electron conductivity and electrochemical performance of LiFePO₄ synthesized by mechanical alloying using Fe³⁺ raw material. *J. Power Sources*, 2006, vol. 163, pp. 144–150.
52. Kim J.-K., Choi J.-W., Chauhan G. S., Ahn J.-H., Hwang G.-C., Choi J.-B., Ahn H.-J. Enhancement of electrochemical performance of lithium iron phosphate by controlled sol-gel synthesis. *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, pp. 8258–8264.
53. Wang K., Cai R., Yuan T., Yu X., Ran R., Shao Z. Process investigation, electrochemical characterization and optimization of LiFePO₄/C composite from mechanical activation using sucrose as carbon source. *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, pp. 2861–2868.
54. Gao X., Hu G., Peng Z., Du K. LiFePO₄ cathode power with high energy density synthesized by water quenching treatment. *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, pp. 4777–4782.
55. Yu F., Zhang J., Yang Y., Song G. Reaction mechanism and electrochemical performance of LiFePO₄/C cathode materials synthesized by carbothermal method. *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, pp. 7389–7395.
56. Liu H.-P., Wang Z.-X., Li X.-H., Guo H.-J., Peng W.-J., Zhang Y.-H., Hu Q.-Y. Reaction mechanism and electrochemical performance of LiFePO₄/C cathode materials synthesized by carbothermal method. *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, pp. 7389–7395.
57. Kadoma Y., Kim J.-M., Abiko K., Ohtsuki K., Ui K., Kumagai N. Optimization of electrochemical properties of LiFePO₄/C prepared by an aqueous solution method using sucrose. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, pp. 1034–1041.
58. Pei B., Wang Q., Zhang W., Yang Z., Chen M. Enhanced performance of LiFePO₄ through hydrothermal synthesis coupled with carbon coating and cupric ion doping. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, pp. 5667–5672.
59. Liu Y., Cao C. Enhanced electrochemical performance of nano-sized LiFePO₄/C synthesized by an ultrasonic-assisted co-precipitation method. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, pp. 4694–4699.
60. Huang B., Zheng X., Fan X., Song G., Lu M. Enhanced rate performance of nano-micro structured LiFePO₄/C by improved process for high-power Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, pp. 4865–4868.
61. Zhang D., Cai R., Zhou Y., Shao Z., Liao X.-Z., Ma Z.-F. Effect of milling method and time on the properties and electrochemical performance of LiFePO₄/C composites prepared by ball milling and thermal treatment. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, pp. 2653–2661.
62. Cheng F., Wan W., Tan Z., Huang Y., Zhou H., Chen J., Zhang X. High power performance of nano-LiFePO₄/C cathode material synthesized via lactic acid-assisted solid-state reaction. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 2999–3005.
63. Wang Y., Sun B., Park J.-S., Kim W.-S., Kim H.-S., Wang G. Morphology control and electrochemical properties of nanosize LiFePO₄ cathode material synthesized by co-precipitation combined with *in situ* polymerization. *J. Alloy. Compd.*, 2011, vol. 509, pp. 1040–1044.
64. Yang L., Liang G., Wang L., Zhi X., Ou X. Effect of consumption amount of lithium salt on the properties of LiFePO₄/C cathode materials. *J. Alloy. Compd.*, 2010, vol. 496, pp. 376–379.
65. Wang M., Xue Y., Zhang K., Zhang Y. Synthesis of FePO₄·2H₂O nanoplates and their usage for fabricating superior high-rate performance LiFePO₄. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, pp. 4294–4298.
66. Liu Y., Cao C., Li J. Enhanced electrochemical performance of carbon nanospheres – LiFePO₄ composite by PEG based sol-gel synthesis. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, pp. 3921–3926.
67. Zhang Y., Feng H., Wu X., Wang L., Zhang A., Xia T., Dong H., Liu M. One-step microwave synthesis and characterization of carbon-modified nanocrystalline LiFePO₄. *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, pp. 3206–3210.
68. Myung S.-T., Komaba S., Hirosaki N., Yashiro H., Kumagai N. Emulsion drying synthesis of olivine LiFePO₄/C composite and its electrochemical properties as lithium intercalation material. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, pp. 4213–4222.
69. Waser O., Buchel R., Hintennach A., Novak P., Pratsinis S. E. Continuous flame aerosol synthesis of carbon-coated nano-LiFePO₄ for Li-ion batteries. *J. Aerosol. Sci.*, 2011, vol. 42, pp. 657–667.
70. Bai Y.-M., Qiu P., Wen Z.-L., Han S.-C. Improvement of electrochemical performances of LiFePO₄ cathode materials by coating of polythiophene. *J. Alloy. Compd.*, 2010, vol. 508, pp. 1–4.
71. Yang G., Zhang X., Liu J., He X., Wang J., Xie H., Wang R. Synthesis of LiFePO₄/polyacenes using iron oxyhydroxide as an iron source. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 1211–1215.
72. Nien Y.-H., Carey J. R., Chen J.-S. Physical and electrochemical properties of LiFePO₄/C composite cathode prepared from various polymer-containing precursors. *J. Power Sources*, 2009, vol. 193, pp. 822–827.
73. Zhao B., Jiang Y., Zhang H., Tao H., Zhong M., Jiao Z. Morphology and electrical properties of carbon coated LiFePO₄ cathode materials. *J. Power Sources*, 2009, vol. 189, pp. 462–466.

74. Zhao X., Tang X., Zhang L., Zhao M., Zhai J. Effects of neodymium aliovalent substitution on the structure and electrochemical performance of LiFePO_4 . *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, pp. 5899–5904.
75. Armand M., Tarascon J.-M. Building better batteries. *Nature*, 2008, vol. 451, pp. 652–657.
76. Inagaki M., Kaneko K., Nishizawa T. Nanocarbons – recent research in Japan. *Carbon*, 2004, vol. 42, pp. 1401–1417.
77. Inaba M., Yoshida H., Ogumi Z. *In situ* Roman Study of Electrochemical Lithium Insertion into Mesocarbon Microbeads Heat-Treated at Various Temperatures. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. 2572–2578.
78. Kavan L., Grätzel M., Rathouský J., Zulkab A. Nanocrystalline TiO_2 (Anatase) Electrodes: Surface Morphology, Adsorption, and Electrochemical Properties. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, pp. 394–400.
79. Wagemaker M., Borghols W. J. H., Mulder F. M. Large Impact of Particle Size on Insertion Reactions. A Case for Anatase Li_xTiO_2 . *J. Amer. Chem. Soc.*, 2007, vol. 129, pp. 4323–4327.
80. Ortiz G. F., Hanzu I., Lavela P., Tirado J. L., Knauth P., Djenizian T. A novel architected negative electrode based on titania nanotube and iron oxide nanowire composites for Li-ion microbatteries. *J. Mater. Chem.*, 2010, vol. 20, pp. 4041–4046.
81. Wen C. J., Huggins R. A. Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-tin system. *J. Solid State Chem.*, 1980, vol. 35, pp. 376–384.
82. Wang J., Raistrick I. D., Huggins R. A. Behavior of Some Binary Lithium Alloys as Negative Electrodes in Organic Solvent-Based Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 1986, vol. 133, pp. 457–460.
83. Nacimiento F., Alcántara R., Tirado J. L. Cobalt and tin oxalates and PAN mixture as a new electrode material for lithium ion batteries. *J. Electroanal. Chem.*, 2010, vol. 642, pp. 143–149.
84. Whitehead A. H., Elliott J. M., Owen J. R., Attard G. S. Electrodeposition of mesoporous tin films. *Chem. Commun.* 1999, vol. 0, pp. 331–332.
85. Uchida I., Sato H. Preparation of Binder-Free, Thin Film LiCoO_2 and Its Electrochemical Responses in a Propylene Carbonate Solution. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, vol. 142, pp. L139–L141.
86. Guo Q., Subramanian V. R., Weidner J. W., White R. E. Estimation of Diffusion Coefficient of Lithium in Carbon Using AC Impedance Technique. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, pp. A307–A318.
87. Volgin M. A., Churikov A. V., Konopljanceva N. A., Gridina N. A., L'vov A. L. Jeletrohimicheskaja interkaljacija litija v tonkie sloi pirougljeroda [Electrochemical lithium intercalation into thin pyrolytic carbon layers]. *Elektrohimija*, 1998, vol. 34, pp. 761–767 (in Russian).
88. Fialkov A. S. *Uglerod, mezhslouevye soedinenija i kompozity na ego osnove* [Carbon, interlayer compounds and composites on its base]. Moscow, Aspekt press, 1997. 718 p. (in Russian).
89. Fialkov A. S. *Formirovanie struktury i svojstv uglegrafитovyh materialov* [Structure and properties formation of carbonaceous materials]. Moscow, Metallurgija Publ., 1965. 288 p. (in Russian).
90. Baker R. T., Harris P. S. The formation of filamentous carbon. In: *Chemistry and physics of carbon*. Ed. P. L. Walker, New York, Basel, M. Dekker Inc., 1978, vol. 5, pp. 83–165.
91. Granqvist C. G. Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993–1998. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 2000, vol. 60, pp. 201–262.
92. Cantalini C., Sun H. T., Faccio M., Pelino M., Santucci S., Lozzi L., Passacantando M. NO_2 sensitivity of WO_3 thin film obtained by high vacuum thermal evaporation. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 1996, vol. 31, pp. 81–87.
93. Nanba T., Takahashi T., Takada J., Osaka A., Miura Y., Yasui I., Kishimoto A., Kudo T. Characterization of amorphous tungsten trioxide thin films prepared by rf magnetron sputtering method. *J. Non-Cryst. Solids*, 1994, vol. 178, pp. 233–237.
94. Meulenkamp E. A. Mechanism of WO_3 Electrodeposition from Peroxy-Tungstate Solution. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, pp. 1664–1671.
95. Aleshina L. A., Glazkova S. V., Lugovskaja L. A., Malinenko V. P., Fofanov A. D. Vozdejstvie ciklicheskogo perekljuchenija naprjazhenija na strukturu amorfnoho anodnogo WO_3 [Influence of cyclic voltage switching on the structure of amorphous anodized WO_3]. *Elektrohimija*, 1998, vol. 34, pp. 988–994 (in Russian).
96. Modestov A. D., Cheshko A. D., Davydov A. D. Issledovanie anodnogo povedenija vol'frama v metansul'fonovoj kislothe metodami vol'tamperometrii, jeletrohmicheskogo impedansa i fotojeletrohimii [Study of tungsten anodic behavior in methanesulphonic acid using voltammetry, electrochemical impedance and photoelectrochemical methods]. *Elektrohimija*, 1998, vol. 34, pp. 1468–1475 (in Russian).
97. Biaggio S. R., Rocha-Filho R. C., Vilche J. R., Varela F. E., Gassa L. M. A study of thin anodic WO_3 films by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, pp. 1751–1758.
98. Goossens A., Macdonald D. D. A photoelectrochemical impedance spectroscopic study of passive tungsten. *J. Electroanal. Chem.*, 1993, vol. 352, pp. 65–81.
99. Kim J.-D., Pyun S.-I., Oriani R. A. Effects of applied current density and potential step on the stress generation during anodic oxidation of tungsten in 0.1 M H_2SO_4 solution. *Electrochim. Acta*, 1995, vol. 40, pp. 1171–1176.
100. Davazoglou D., Donnadieu A. Optical oscillator strengths and quantum mechanics matrix elements of WO_3 polycrystalline thin films. *J. Non-Cryst. Solids*, 1994, vol. 169, pp. 64–71.
101. Davazoglou D., Moutsakis A., Valamontes V., Psycharis V., Tsamakis D. Tungsten Oxide Thin Films Chemically Vapor Deposited at Low Pressure by

W(CO)₆ Pyrolysis. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, pp. 595–599.

102. Arakaki J., Reyes R., Horn M., Estrada W. Electrochromism in NiO_x and WO_x obtained by spray pyrolysis. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, 1995, vol. 37, pp. 33–41.

103. Kim D.-J., Pyun S.-I. Hydrogen transport through anodic WO₃ films. *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 43, pp. 2341–2347.

104. Macdonald D. D., Sikora E., Sikora J. The kinetics of growth of the passive film on tungsten in acidic phosphate solutions. *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 43, pp. 2851–2861.

105. Baruffaldi C., Cattarin S., Musiani M. Deposition of non-stoichiometric tungsten oxides + MO₂ composites (M=Ru or Ir) and study of their catalytic properties in hydrogen or oxygen evolution reactions. *Electrochim. Acta*, 2003, vol. 48, pp. 3921–3927.

106. Sikora J., Sikora E., Macdonald D. D. The electronic structure of the passive film on tungsten. *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, pp. 1875–1883.

107. Timofeeva E. V., Tsirlina G. A., Petrii O. A. Formation of Rechargeable Films on Platinum in Sulfuric Acid Solutions of Isopolytungstates. *Russ. J. Electrochem.*, 2003, vol. 39, pp. 795–806.

108. Grilihes S. Ja., Tihonov K. I. *Elektroliticheskie i himicheskie pokrytija* [Electrochemical and chemical coatings]. Leningrad, Himija Publ., 1990. 280 p. (in Russian).

109. Bokshtejn B. S. *Diffuzija v metallah* [Diffusion in metals]. Moscow, Metallurgija Publ, 1978. 248 p. (in Russian).

110. *State Standard 13345-85. Zhest [Tin-plate and black plate]. Specifications.* Moscow, Standartinform Publ., 1987. 10 p. (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Иванищев Александр Викторович – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Института химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный телефон: +7(8452) 51-64-13, e-mail: ivanischevav@inbox.ru

Библиографическое описание статьи

Иванищев А. В. Подходы к созданию электродов на основе интеркаляционных соединений лития // Электрохимическая энергетика. 2018. Т. 18, № 2. С. 51–76. DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-2-51-76

For citation

Ivanishchev A. V. Approaches to the Creation of Electrodes Based on Lithium Intercalation Compounds. *Electrochemical Energetics*, 2018, vol. 18, no. 2, pp. 51–76. DOI: 10.18500/1608-4039-2018-18-2-51-76