

УДК 544.6.018.2+544.65

**РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА
НА ОСНОВЕ ВАНАДАТОВ ЛИТИЯ-НИКЕЛЯ(II) И ЛИТИЯ-МЕДИ(II)**

А. В. Ушаков[✉], С. В. Махов, В. А. Булюкина, В. О. Романова

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

[✉] E-mail: arsenivushakov@ya.ru

Поступила в редакцию 17.11.2017 г.

Интерес представляют смешанные ванадаты лития – *d*-металлов LiMVO_4 со смешанным механизмом функционирования и теоретическим пределом удельного заряда $\sim 1000 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. В работе рассматриваются свойства материалов на основе LiNiVO_4 со структурой кубической, на основе LiCuVO_4 – ромбической шпинели, полученных высокотемпературной обработкой предварительно механически активированных систем, приёмы модификации и обсуждаются особенности их электрохимического поведения.

Электрохимическое поведение получаемых электродных материалов в значительной степени определяется их плотностью нанесения на токоотвод и ограничивается их значимой деградацией от цикла к циклу из-за нарушения контакта активного материала с токоотводом. Существенное улучшение электрохимического поведения наблюдается для материалов, полученных в атмосфере аргона высокой чистоты, но вместе с этим характеризующихся присутствием примесей, в том числе восстановленных оксидов ванадия смешанной валентности. Соответствие увеличения фазовой чистоты и уровня электрохимических свойств LiNiVO_4 наблюдается в случае использования $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в качестве затравки для кристаллизации целевой фазы. Для материалов на основе LiNiVO_4 достигнута начальная удельная ёмкость $540 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при умеренной плотности нанесения, для LiCuVO_4 – $155 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, анодный материал, ванадат лития-никеля(II), ванадат лития-меди(II), синтез в механически активированной системе.

**DEVELOPMENT OF THE ELECTRODE MATERIAL OF THE LITHIUM-ION BATTERY
BASED ON LITHIUM-NICKEL(II) AND CUPRUM(II)-LITHIUM VANADATES**

Arseni V. Ushakov[✉], ORCID: 0000-0003-0495-7750, arsenivushakov@ya.ru

Semen V. Makhov, ORCID: 0000-0002-0938-9660, semen_mahov@mail.ru

Viktoriya A. Bulyukina, ORCID: 0000-0002-0987-4762, buluykinavika@mail.ru

Veronica O. Romanova, ORCID: 0000-0003-0126-2670, nikanor_verona@mail.ru

Saratov State University

83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia

Received 17.11.2017

Of interest are lithium-d-metal LiMVO_4 vanadates with a hybrid functioning mechanism and a theoretical specific capacity limit of $\sim 1000 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. The work deals the properties of materials based on LiNiVO_4 with the cubic spinel structure and LiCuVO_4 with the rhombic spinel structure obtained by high-temperature treatment of preliminary mechanically activated systems, methods of modification and discusses the features of their electrochemical behavior.

The electrochemical behavior of the obtained electrode materials is determined in the main by their coating level on the current collector and is limited to their significant cycle-to-cycle degradation due to a failure of the contact of the active material with the current collector. A significant improvement in electrochemical behavior is observed for materials obtained in the high purity argon atmosphere, but at the same time characterized by the presence of impurities, including reduced vanadium oxides of mixed valence. The correspondence between the increase in phase purity and the level of electrochemical properties of LiNiVO_4 is observed when $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ is used as a seed for the crystallization of the target phase. For materials based on LiNiVO_4 , the initial specific capacitance of $540 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ is reached at the moderate coating level, and for LiCuVO_4 – $155 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$.

Key words: lithium-ion battery, anode material, lithium-nickel(II) vanadate, cuprum(II)-lithium vanadate, synthesis in mechanically activated system.

DOI: 10.18500/1608-4039-2017-17-4-235-248

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивно расширяющийся спектр автономных устройств повышает требования к характеристикам используемых для их питания химических источников тока, в том числе перезаряжаемых электрохимических систем, среди которых наиболее энергоёмкими и энергоэффективными являются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). Удельные энергия и мощность, срок службы и безопасность при эксплуатации аккумулятора определяются соответствующими характеристиками, прежде всего, электродных материалов, являющихся объектами как фундаментальных, так и прикладных исследований. Традиционным материалом положительного электрода ЛИА является оксид кобальта(III)-лития LiCoO_2 с рабочим потенциалом обратимого извлечения лития около 3.9 В (здесь и далее потенциалы приведены относительно электрода $\text{Li}^+|\text{Li}$, vs. $\text{Li}^+|\text{Li}$), теоретической удельной ёмкостью $274 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ и практически реализуемой на уровне около $150 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, материалом отрицательного электрода – графит с рабочим потенциалом обратимого внедрения лития около 0.2 В, теоретической удельной ёмкостью $372 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, при этом практически достижимой на уровне $200 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Указанные материалы прочно вошли в технологию литий-ионных аккумуляторов, и работы в направлении оптимизации их удельных характеристик по-прежнему актуальны, однако использование этих материалов ограничено, как правило, малогабаритными источниками тока.

За последние два десятилетия были предложены различные активные материалы для отрицательных электродов (анодов) ЛИА. Много усилий было направлено на исследование как углеродных, так и не углеродных материалов, обладающих высокой электроёмкостью и характе-

ризующихся рабочими потенциалами меньше 1 В, что обеспечивает возможность достижения высоких мощности и запаса энергии в аккумуляторах на их основе, а именно углеродных нанотрубок (предельно достижимое значение удельной ёмкости $1100 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$), графена ($960 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$), пористого углерода ($800\text{--}1100 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$) углеродных нановолокон ($450 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$), кремния ($4200 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$), германия ($1600 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$), олова ($994 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$), оксида кремния(II) SiO ($1600 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$), оксидов переходных металлов ($500\text{--}1000 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$) [1]. Реализованные характеристики, признанные успешными, получены для материалов, наноструктурированных разными способами. Большинство материалов, которые так или иначе рассматривались в качестве материалов отрицательного электрода (анода) ЛИА, могут быть классифицированы следующим образом:

1) соединения, образующие фазы внедрения или извлечения лития, такие как углеродные материалы (в том числе нанотрубки, графен и пр.), некоторые оксиды (TiO_2), титанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ со структурой шпинели, фосфат лития-титана $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON, Li_3VO_4 [2] и т. д.;

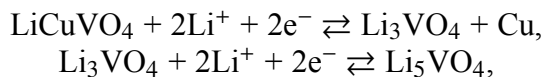
2) материалы, образующие сплавы с литием, такие как Si, Ge, Sn, Al, Bi, SnO_2 (после необратимой конверсии с образованием Sn) и т. д.;

3) конверсионные материалы M_xN_y ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Ni}$ и $\text{N} = \text{O}, \text{P}, \text{S}$ и N), которые, как правило, обратимо восстанавливаются до композиции из соответствующего металла и оксида, фторида, сульфида или нитрида лития.

Примечательным можно считать поведение в «анодной» области потенциалов смешанных ванадатов LiMVO_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$) со структурой кубической (Co, Ni) или ромбической (Cu) шпинели, поскольку для них возможно вовлечение в электрохимиче-

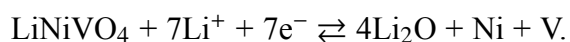
ский процесс по различным механизмам как ионов M^{2+} , так и ионов V^{5+} .

Например, обратимое функционирование ванадата лития-меди предполагает осуществление процессов:



которым соответствует суммарная удельная ёмкость LiCuVO_4 $578 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ [3].

Авторы [4] для материала LiCoVO_4 предлагают механизм, согласно которому возможно ступенчатое обратимое восстановление ионов ванадия V^{5+}/V^{4+} , затем V^{4+}/V^{2+} и совместное с последним восстановление Co^{2+} до металлического кобальта, что в сумме должно обеспечить удельную ёмкость материала $741 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Для материала LiNiVO_4 предполагаются процессы, в сумме обеспечивающие обмен семью электронами [5, 6] и удельную ёмкость материала до $1040 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$:



Примечателен ещё и тот факт, что материалы LiCoVO_4 и LiNiVO_4 рассматриваются, прежде всего, как высоковольтовые материалы положительного электрода (анода) литий-ионного аккумулятора [7–11]. Рабочие потенциалы LiCoVO_4 и LiNiVO_4 составляют 4.2 В и 4.8 В соответственно, а теоретическое значение удельной ёмкости для каждого из них составляет вполне приемлемые $148 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Таким образом, имеется перспектива создания «симметричного» аккумулятора, в котором в состав обоих электродов изначально входит один и тот же материал LiMVO_4 (Co, Ni).

Высокая удельная ёмкость, достигаемая на практике в области потенциалов от 0,01 до 3 В для наноструктурированных материалов, вызывает интерес к данной группе. В соответствии с представленными в научной литературе сведениями получение этих наноструктурированных материалов осуществляют преимущественно методами «снизу-вверх» с использованием предварительной гомогенизации смесей прекур-

соров в растворах. В соответствии с опубликованными данными полностью твердофазный подход реализован достаточно редко (например, [3]), а механическая активация, подобно применённому подходу в приложении к большому ряду других функциональных материалов литий-ионного аккумулятора [12], в том числе ванадатам LiVO_3 [13] и $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ [14], при подготовке смеси исходных веществ при синтезе LiMVO_4 не использовалась вовсе. В работе представляются результаты и особенности применения этого подхода для получения функциональных материалов на основе LiNiVO_4 и LiCuVO_4 с целевой активностью в области рабочих потенциалов отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора. Вместе с этим рассматривается влияние состава атмосферы при термообработке, исходного состава и способа подготовки реакционной системы для получения соответствующих материалов, условий изготовления электродов на их электрохимическое поведение.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Характеризация физическими методами порошковых систем и получение активных материалов на основе LiNiVO_4 и LiCuVO_4

Синтез LiNiVO_4 и LiCuVO_4 осуществлялся термообработкой предварительно механически активированных систем. В качестве основных прекурсоров применялись взятые в стехиометрическом соотношении карбонат лития Li_2CO_3 (хч, «Завод редких металлов», Новосибирск), оксид ванадия(V) V_2O_5 (ч, «Вектон», Санкт-Петербург), а также соединения никеля(II) или меди(II), в индивидуальном виде разлагаемые до твёрдого оксида металла и газообразных веществ: $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NiCO_3 , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ (соответствующие реактивы квалификации ч или чда, «Реахим», Москва). В отдельном эксперименте в качестве «затравки» в смесь в заданном массовом отношении вводился пентатитанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, который был получен термообработкой при 750°C в те-

чение 5 ч активированной смеси карбоната лития и анатаза TiO_2 (ч, «НеваРеактив», Санкт-Петербург, Россия). Механическая активация осуществлялась посредством мельницы-активатора АГО-2 при частоте вращения водила $560 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$ в стальных барабанах с использованием стальных мелющих тел (шарики диаметром 6 мм) с массовым отношением к обрабатываемой порошковой смеси 10 : 1. При активации смесей для синтеза LiNiVO_4 в качестве дисперсионной среды использовался ацетон (чда, «Реахим», Москва) или дистиллированная вода, при получении LiCuVO_4 – исключительно ацетон. Дальнейшая подготовка заключалась либо в доведении смеси до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре, либо в выдерживании пастообразной массы при 90°C в течение 12 ч в герметизируемом тефлоновом контейнере и последующей сушке до постоянной массы при 120°C (модификация реологического фазового подхода к получению материалов [15, 16]). В отдельном эксперименте смесь для получения LiCuVO_4 вместо механической активации подвергалась либо простому длительному перетиранию в агатовой ступке, либо гомогенизации в водном растворе азотной кислоты с последующими добавлением лимонной кислоты в качестве хелатирующего агента и формированием золя и геля. Термообработка заданной длительности при заданной температуре осуществлялась в трубчатой печи в атмосфере воздуха или аргона высокой чистоты (АО «Линде Газ Рус»); нагрев до основной температуры осуществлялся со скоростью $10^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$, охлаждение – за счёт естественного теплообмена печи с окружающей средой.

Термогравиметрический анализ реакционных смесей производился на термогравиметрическом анализаторе серии TGAQ500 (TA Instruments, USA) в атмосфере азота; нагрев от комнатной температуры до 1000°C осуществлялся со скоростью $10^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$. Примеры термогравиметрических кривых представлены на рис. 1. В соответствии

с полученными данными при термообработке реакционных систем с целью получения LiNiVO_4 основную температуру следует задавать из диапазона $450\text{--}900^\circ\text{C}$ при получении LiCuVO_4 – $450\text{--}650^\circ\text{C}$ (в последнем случае выше 650°C наблюдалось расплавление реакционной массы, препятствующее получению дисперсного продукта).

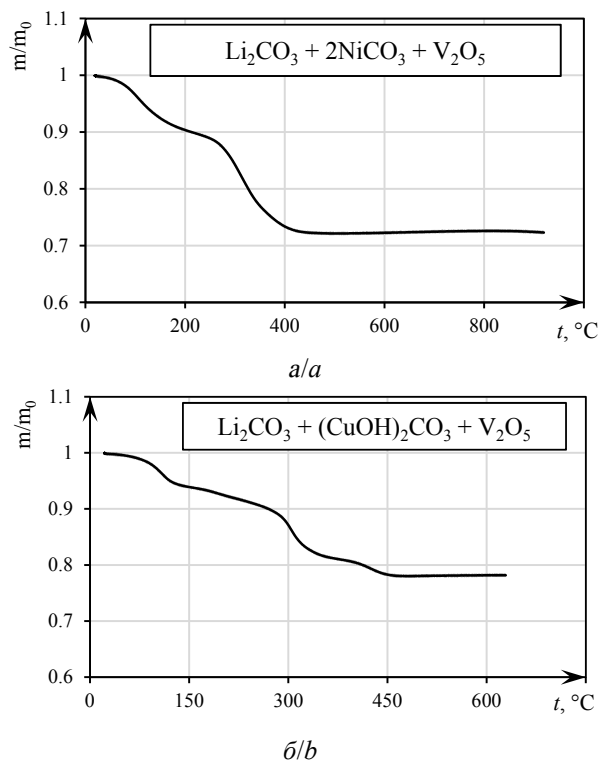


Рис. 1. Термогравиметрические кривые механически активированных смесей для синтеза LiNiVO_4 (Li_2CO_3 , NiCO_3 и V_2O_5) (а) и LiCoVO_4 (Li_2CO_3 , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ и V_2O_5) (б). Атмосфера – азот. Скорость нагрева – $10^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$

Fig. 1. Thermogravimetric analysis curves of mechanically activated mixtures for the synthesis of LiNiVO_4 (Li_2CO_3 , NiCO_3 and V_2O_5) (a) and LiCoVO_4 (Li_2CO_3 , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ and V_2O_5) (b). The atmosphere is nitrogen. The heating rate is $10^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$

Фазовый состав продукта синтеза определялся посредством рентгенофазового анализа. Регистрация рентгенограмм осуществлялась со скоростью $(2\text{--}3)^\circ\cdot\text{мин}^{-1}$ и шагом $(0.01\text{--}0.02)^\circ$ с применением $\text{CuK}\alpha$ -излучения, никелевого фильтра на порошковых дифрактометрах ARL X'trA («Thermo Fisher Scientific», США) (на дифрактограммах сильным рефлексом иногда сопутство-

вали малоинтенсивные рефлексy, соответствующие $\text{CuK}\beta$ - и $\text{WL}\alpha$ -излучениям, не мешающие существенно фазовому анализу) и Emprean (PANalytical). В пределах одной серии сравниваемых образцов регистрация осуществлялась на одном приборе при одинаковых скорости сканирования и шаге регистрации.

Электрохимические измерения

Основные электрохимические параметры функциональных материалов определялись методом гальваностатического циклирования (циклической хронопотенциометрии) в составе трёхэлектродной стеклянной ячейки с литиевыми электродом сравнения и вспомогательным электродом и 0.67 М раствором перхлората лития LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната и 1,2-диметоксиэтана с объёмным соотношением 7 : 3 в качестве электролита (раствор предоставлен ОАО «Литий-элемент», Саратов, Россия).

Заготовка рабочего электрода представляла собой композит из активного материала (образца LiNiVO_4 или LiCuVO_4 , 80.0 мас. %), электропроводящей добавки Super C65 (10.0 мас.%) и поливинилиденфторида (ПВДФ, 10.0 мас.%), иммобилизованный на титановой пластине. Подготовка осуществлялась посредством нанесения на пластину гомогенизированной суспензии порошков в растворе ПВДФ в N-метилпирролидоне (3 мас.%), последующей сушки при температуре 120°C в течение не менее 12 ч и прессования с помощью гидравлического пресса (удельное давление составляло 2.5–5 тс·см⁻²). Предварительная гомогенизация суспензии проводилась перемешиванием в ультразвуковой ванне. Титановая пластина непосредственно к моменту нанесения на неё суспензии травилась при комнатной температуре в течение 1 ч в концентрированной соляной кислоте в контакте с никелем, тщательно промывалась дистиллированной водой и подвергалась кратковременной (5–10 мин) сушке при 120°C.

Плотность нанесения активного материала контролировалась взвешиванием на аналитических весах HTR-80CE (ViBRA, Япония) и определением площади участков заготовок с помощью программы ImageJ и составляла 0.5–7.0 мг·см⁻².

Сборка ячеек проводилась в перчаточном боксе в атмосфере аргона, осушенного над пентаоксидом фосфора и насыщенного парами применяемого электролита.

Гальваностатическое циклирование проводилось с использованием многоканального потенциостата-гальваностата P20X8 («Элинс», Черноголовка, Россия). Удельный ток, отнесённый к единице массы образца активного материала, – 50 мкА × мг⁻¹; границы диапазона потенциалов – 0.005–3.00 В vs. $\text{Li}^+|\text{Li}$. Термостатирование при температуре (30.0 ± 0.5)°C осуществлялось в суховоздушном термостате ТС-1/80 («Смоленское СКТБ СПУ», Смоленск, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическое поведение электродных материалов на основе LiNiVO_4 и LiCuVO_4

Типичные особенности электрохимического поведения в режиме гальваностатического циклирования электродных материалов на основе LiNiVO_4 (далее – LNV) представлены на рис. 2, материалов на основе LiCuVO_4 (далее – LCuV) – на рис. 3

Всем полученным материалам, независимо от режима синтеза, свойственна малая отдача по ёмкости (отношение анодной ёмкости к катодной 20–30%) для первого цикла и существенное снижение удельной ёмкости с постепенным увеличением кулоновской эффективности на последующих циклах (рис. 2, а и 3, а) Сходство между разными материалами обнаруживается и в форме катодных и анодных кривых для циклов начиная со второго (рис. 2, б и 3, б). Особенности, отличающие материалы на основе LNV и LCuV, в значительной мере проявляются на первом цикле: первый катодный

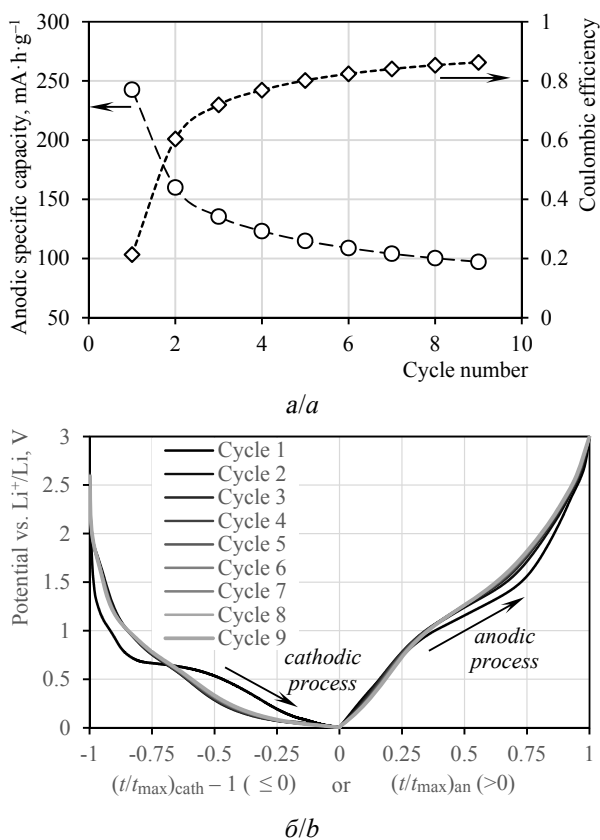


Рис. 2. Электрохимическое поведение электродного материала на основе LiNiVO_4 : *a* – зависимости анодной удельной ёмкости и кулоновской эффективности от номера цикла, *b* – нормированные катодные и анодные гальваностатические кривые. Плотность нанесения активного материала – $0.9 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Удельный ток $50 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}$. Электродный материал получен термообработкой в атмосфере воздуха при 740°C в течение 10 ч механически активированной смеси, содержащей $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fig. 2. Electrochemical behavior of electrode material based on LiNiVO_4 : *a* – the dependence of the anodic specific capacity and coulomb efficiency from the cycle number, *b* – the normalized cathode and anode galvanostatic curves. The load level of the active material is $0.9 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. The specific current is $50 \text{ }\mu\text{A}\cdot\text{mg}^{-1}$. The electrode material was obtained by heat treatment in an air atmosphere at 740°C for 10 hours of the mechanically activated mixture containing $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

процесс для LNV характеризуется задержкой при потенциале $0.65\text{--}0.70 \text{ V vs. Li}^+|\text{Li}$ умеренной длительности, для LCuV подобная задержка не характерна. Отличие формы кривых для первого цикла от таковой для последующих позволяет сделать заключение о причинах деградации материалов

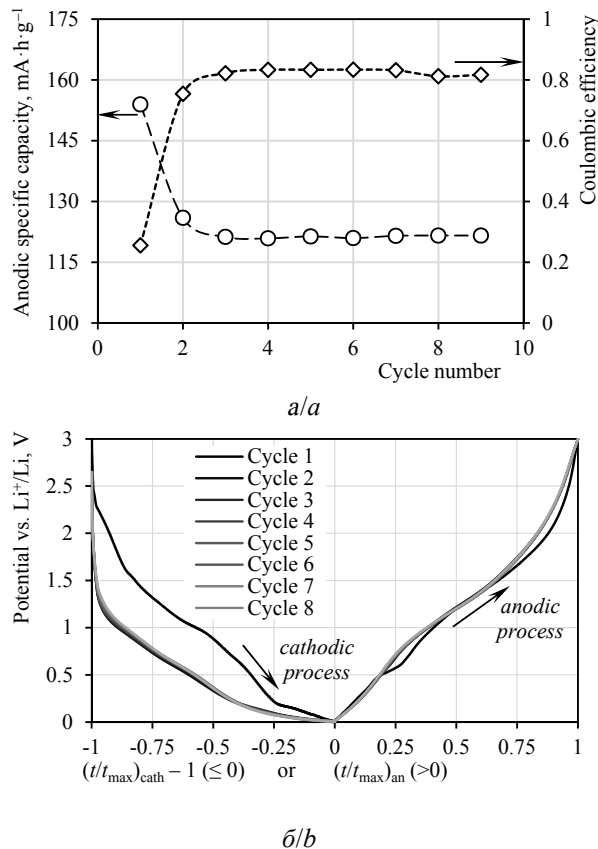


Рис. 3. Электрохимическое поведение электродного материала на основе LiCuVO_4 : *a* – зависимости анодной удельной ёмкости и кулоновской эффективности от номера цикла, *b* – нормированные катодные и анодные гальваностатические кривые. Плотность нанесения активного материала $1.3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Удельный ток $50 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}$. Электродный материал получен термообработкой в атмосфере воздуха при 570°C в течение 24 ч механически активированной смеси исходных веществ

Fig. 3. Electrochemical behavior of electrode material based on LiCuVO_4 : *a* – the dependence of the anodic specific capacity and coulomb efficiency from the cycle number, *b* – the normalized cathode and anode galvanostatic curves. The load level of the active material is $1.3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. The specific current is $50 \text{ }\mu\text{A}\cdot\text{mg}^{-1}$. The electrode material was obtained by heat treatment in an air atmosphere at 570°C for 24 hours of the mechanically activated mixture of initial materials

[17]. Трансформация кривых на втором цикле в сравнении с первым свидетельствует об изменении механизма процесса, причём наиболее существенное изменение наблюдается для формы катодной кривой, что соответствует протеканию необратимых процессов на первом катодном полуцикле. По-

вторение формы кривых от второго цикла к последующим позволяет сделать заключение, что причиной дальнейшего снижения ёмкости является потеря проводящего контакта активного материала с токоотводом.

Для рассматриваемых материалов оказывается существенной зависимость электрохимического поведения от плотности нанесения материала (m_s) на токоотвод, вполне характерная для многих твёрдых электродных реагентов: с уменьшением плотности нанесения увеличивается реализуемая удельная ёмкость. Эта зависимость удовлетворительно линеаризуется в координатах удельная ёмкость – величина, обратная плотности нанесения, что проиллюстрировано на рис. 4. Очевидно, что при прочих равных условиях преимуществом будет

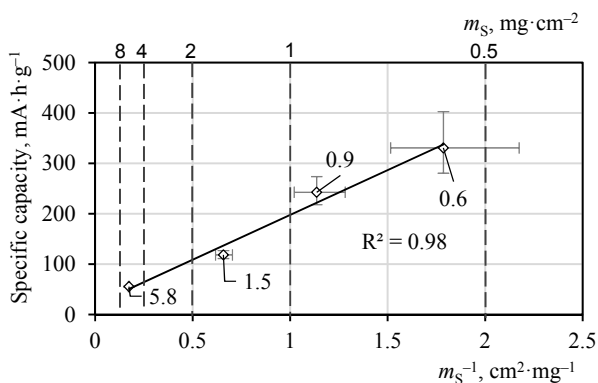


Рис. 4. Зависимость начальной удельной анодной ёмкости электродного материала на основе LiNiVO_4 от плотности его нанесения на титановую пластину в координатах, соответствующих линеаризации. Режим циклической хронопотенциометрии: удельный ток $50 \text{ мкА} \cdot \text{мг}^{-1}$, диапазон потенциалов от 0.005 до 3.00 В vs. $\text{Li}^+|\text{Li}$. Электродный материал получен термообработкой в атмосфере воздуха при 740°C в течение 10 ч механически активированной смеси, содержащей $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fig. 4. Dependence of the initial specific anode capacity of the electrode material based on LiNiVO_4 from load level on a titanium plate in coordinates corresponding to linearization. The mode of cyclic chronopotentiometry: specific current $50 \text{ }\mu\text{A} \cdot \text{mg}^{-1}$, potential range from 0.005 to 3.00 V vs. $\text{Li}^+|\text{Li}$. The electrode material was obtained by heat treatment in an air atmosphere at 740°C for 10 hours of the mechanically activated mixture containing $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

обладать материал, удельная ёмкость которого оказывается выше при как можно бо-

лее высоком уровне его нанесения на токоотвод. Таким образом, располагая данными об электрохимическом поведении материалов в составе электродов с разным уровнем нанесения и представляя их в соответствующих координатах, можно делать убедительное заключение о преимуществах одного материала перед другим даже в том случае, если не соблюдается строгое постоянство плотности нанесения при исследовании серии материалов. Подобный подход к сравнению электродных материалов и реализуется в данной работе.

Влияние состава атмосферы при термообработке на фазовый состав и электрохимическое поведение продукта

Сопоставление экспериментальных данных для материалов на основе LiNiVO_4 или LiCuVO_4 , полученных в воздушной атмосфере (см. рис. 2–4), с теоретическими пределами, приведёнными во введении, указывает на малый коэффициент использования этих материалов как возможных реагентов энергоаккумулирующей системы. Возникает закономерный вопрос о возможности их модификации.

Среди известных подходов для оптимизации функциональных свойств твёрдых электродных материалов можно отметить: гетеровалентное или гомовалентное замещение и иное управление дефектами кристаллической структуры; управление морфологией частиц материалов; формирование композита с добавками, препятствующими агломерации и (или) способствующими снижению перенапряжения для стадий переноса заряда. Для ряда материалов эти подходы реализованы как по отдельности, так и в совокупности друг с другом.

Особенность ванадия менять свою степень окисления в зависимости от химического окружения открывает возможность управления свойствами получаемых материалов за счёт изменения парциального давления кислорода в атмосфере при высокотемпературном синтезе.

Оценку равновесного давления молекулярного кислорода при заданной температуре можно осуществить простым термодинамическим анализом химического равновесия, описываемого уравнением реакции (r):



проводимым последовательными вычислениями:

$$1) \Delta_r G_T^\circ = 2 G_T^\circ(\text{O}_2) + \frac{1}{2} G_T^\circ(\text{VO}_2) - G_T^\circ(\text{V}_2\text{O}_5),$$

$$2) \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^\circ} = \exp\left(-\frac{2_r G_T^\circ}{RT}\right)$$

(последнее выражение следует из равенств

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_p, \quad K_p = \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^\circ}\right)^{1/2},$$

где $\Delta_r G_T^\circ$ – изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала в ходе реакции (r) при температуре (T), Дж·моль⁻¹; $G_T^\circ(\text{O}_2)$, $G_T^\circ(\text{VO}_2)$, $G_T^\circ(\text{V}_2\text{O}_5)$ – стандартный изобарно-изотермический потенциал O_2 , VO_2 и V_2O_5 соответственно (или значение этой величины относительно состояния, для которого принимается нулевое значение величины; например, состояние системы в форме исключительно простых веществ в устойчивых для данных условий фазах), Дж·моль⁻¹; p_{O_2} – равновесное парциальное давление кислорода в реакционной системе, бар; $p_{\text{O}_2}^\circ = 1$ – давление кислорода в стандартном состоянии, бар; $R = 8.3144$ – универсальная газовая постоянная, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; T – абсолютная температура, К; K_p – безразмерная изобарная константа равновесия.

При использовании справочных сведений, имеющихся в открытой версии базы данных *Compound-Web* [18], для интервала температур 298.15–1300 К получаем зависимости $\Delta_r G_T^\circ$ и $p_{\text{O}_2}/p_{\text{O}_2}^\circ$ от температуры, представленные на рис. 5.

Согласно заявляемым производителем характеристикам поставленного аргона вы-

сокой чистоты, при общем давлении газовой смеси 1 бар парциальное давление кислорода в ней составит не более $2 \cdot 10^{-6}$ бар. По данным термодинамического анализа, оценке равновесного парциального давления кислорода $1.0 \cdot 10^{-6}$ бар соответствует температура 517°C, $1.0 \cdot 10^{-5}$ бар – 570°C, $1.0 \cdot 10^{-4}$ бар – 628°C, $1.0 \cdot 10^{-3}$ бар – 728°C. Сопоставление приведённых сведений позволяет заключить, что при температурах, которые применимы при синтезе LiNiVO_4 и LiCuVO_4 , малая доля кислорода в обновляемой атмосфере аргона должна способствовать образованию примесных продуктов восстановления V_2O_5 в реакционной порошковой системе.

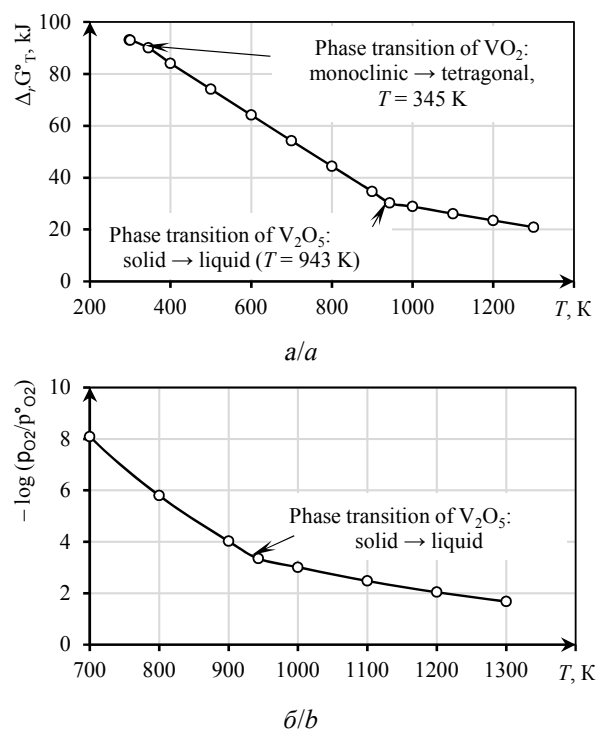


Рис. 5. Зависимости величины изменения изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) (а) и равновесного давления кислорода (б) для реакции $\text{V}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons 2\text{VO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$. На диаграммах представлены пояснения наблюдаемым существенным изменениям наклона зависимостей в определённых точках

Fig. 5. Dependences of the change of the isobaric-isothermal potential (Gibbs energy) (a) and the equilibrium oxygen pressure (b) for the reaction $\text{V}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons 2\text{VO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$. The diagrams explain the observed significant changes in the slope of the dependencies at certain points

На возможность образования оксидов ванадия смешанной валентности и дефектов (кислородных вакансий) при нагреве V_2O_5 при низком давлении кислорода указывают авторы [19] при обсуждении особенностей получения ультрадисперсного V_2O_3 при высоком разрежении. Вместе с этим авторы [6], обсуждая условия магнетронного напыления LNV на мишень, показывают зависимость фазового состава напылённого материала от парциального давления кислорода в рабочей среде в диапазоне от 0 до 100 мПа: уменьшение давления кислорода до 0 мПа приводит к формированию примеси NiO (и, судя по представленным в той же работе рентгенограммам, оксидов ванадия), увеличение давления до 10 мПа способствует формированию примесей Li_2O и $LiVO_3$.

Таким образом, содержание в атмосфере кислорода следует рассматривать как значимый фактор при высокотемпературном синтезе ванадатов $LiMVO_4$.

Продукты, получаемые термообработкой в атмосфере аргона высокой чистоты смесей для целевого $LiNiVO_4$, подготовленных посредством механической активации, характеризуются большим содержанием примесей NiO, V_2O_5 , а также смешанных оксидов ванадия(IV, V) – V_3O_7 , V_4O_9 . Примечательно, что несмотря на существенную фазовую неоднородность продуктов, получаемых в интервале температур от 700 до 760°C и при длительности от 10 до 16 часов, их электрохимическое поведение положительно отличается от поведения материалов, синтезированных в окислительной атмосфере воздуха и в целом характеризующихся большей фазовой чистотой (рис. 6). Полученные данные указывают на возможность дальнейшей оптимизации функциональных свойств материалов на основе смешанных ванадатов $LiMVO_4$ за счёт управления парциальным давлением кислорода в реакционной атмосфере на высокотемпературной стадии синтеза.

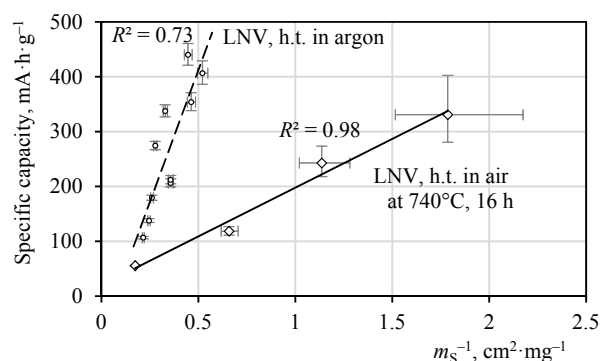


Рис. 6. Сравнение материалов на основе $LiNiVO_4$ (LNV), полученных термообработкой в атмосфере воздуха или аргона высокой чистоты, по уровню начальной удельной анодной ёмкости, реализуемому для разных плотностей нанесения материала. Режим циклической хронопотенциометрии: удельный ток $50 \mu A \cdot mg^{-1}$, диапазон потенциалов от 0.005 до 3.00 V vs. $Li^+|Li$. Представлены данные для совокупности материалов, полученных термообработкой при температурах 700–760°C в течение 10–16 ч механически активированных смесей, содержащих $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$

Fig. 6. Comparison of materials based on $LiNiVO_4$ (LNV) obtained by heat treatment in the air or high purity argon atmosphere, according to the level of the initial specific anodic capacity realized for different load level. The mode of cyclic chronopotentiometry: specific current – $50 \mu A \cdot mg^{-1}$, potential range – from 0.005 to 3.00 V vs. $Li^+|Li$. Data are presented for a combination of materials obtained by heat treatment at temperatures of 700–760°C for 10–16 hours of the mechanically activated mixtures containing $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$

Влияние состава и способа подготовки смесей исходных веществ на фазовый состав и электрохимическое поведение продукта

Варьирование природы и предыстории реакционной системы при синтезе электродных материалов представляется дополнительным инструментом управления их фазовым составом и функциональными свойствами при разработке.

Преимущества обсуждаемого подхода с предварительной механохимической активацией можно наблюдать на примере получения $LiCuVO_4$: вместе с хорошей воспроизводимостью фазового состава способ даёт наилучшие показатели по электрохимическому поведению, которые обсуждались ранее и были продемонстрированы на рис. 3.

Рентгенограммы образцов LCuV , полученных с применением разных подходов, продемонстрированы на рис. 7. В случае классического твердофазного способа затруднительно получение фазово-чистого целевого продукта, при этом получаемый продукт также не выделяется по электрохимическому поведению. Применение подхода со смешением реагентов на молекулярном

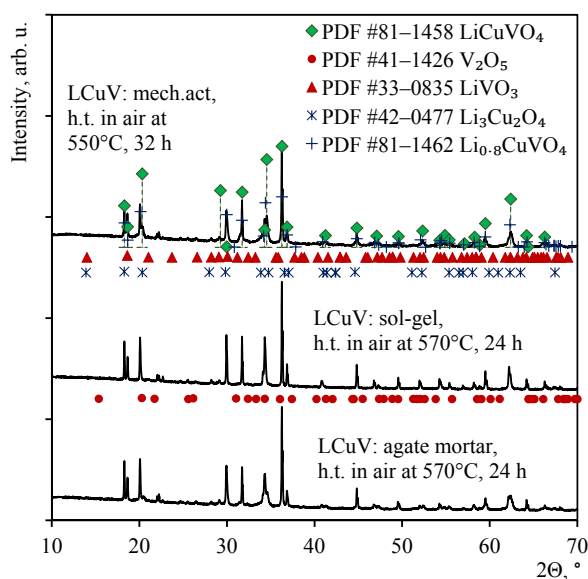


Рис. 7. Рентгенограммы материалов на основе LiCuVO_4 (LCuV), полученных термообработкой смесей, подготовленных различными способами: перетиранием в агатовой ступке, гомогенизацией золь-гель методом, механической активацией в среде ацетона

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of materials based on LiCuVO_4 (LCuV) obtained by heat treatment of mixtures prepared by various methods: grinding in an agate mortar, homogenization with a sol-gel method, mechanical activation in an acetone medium

уровне (золь-гель метод) позволяет получить фазово-чистый продукт, но в то же время не обладающий оптимальными характеристиками. Продукт, полученный с применением механической активации, не лишён примесей (V_2O_5 , промежуточных веществ – $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$, CuO , LiVO_3 , а также, очевидно, железа в какой-либо форме), но их наличие на уровне $\leq 10\%$ и наблюдаемое улучшение электрохимического поведения сопутствуют друг другу. Вместе с этим полученные характеристики оказываются суще-

ственно ниже заявленного теоретического предела, поэтому к этому материалу необходимо применить и иные подходы к модификации.

Сопоставление электрохимического поведения образцов LiNiVO_4 , полученных с применением разных соединений никеля в составе исходной смеси, выявило преимущества применения дигидрата оксалата никеля(II) над карбонатом никеля. В то же время все образцы ванадата лития-никеля(II) содержат значительное количество промежуточного NiO и оксидов ванадия. Факультативно рассмотренный подход формирования вязкого тела (реологический фазовый синтез) только обострил проблему фазовой чистоты продукта (рис. 8) и не способствовал улучшению электрохимического поведения. Интересным, по мнению авторов, является способ модификации, основанный на введении «затравки» в смесь

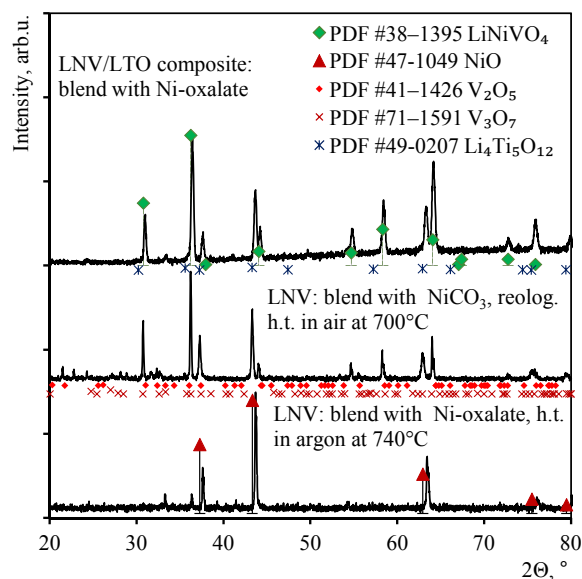


Рис. 8. Рентгенограммы материалов на основе LiNiVO_4 (LNV), полученных термообработкой смесей разного состава: содержащих $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или NiCO_3 в качестве никельсодержащего источника; 5 мас.% $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в качестве затравки

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of materials based on LiNiVO_4 (LNV) obtained by heat treatment of mixtures of different composition: containing $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ or NiCO_3 as a nickel-containing source; 5 w. % $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as seed crystal

исходных веществ, причём роль затравки выполнил пентаитанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, изоструктурный LiNiVO_4 и широко позиционируемый и коммерчески реализованный как материал отрицательного электрода. Применение шпинели $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в обсуждаемой роли представлялось возможным ввиду близости параметров решётки этой фазы ($a \approx 8.36 \text{ \AA}$) и целевой шпинели LiNiVO_4 ($a \approx 8.22 \text{ \AA}$). Полученные таким подходом продукты имеют преимущества над остальными как по фазовой чистоте (см. рис. 8; рентгенофазовым анализом $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ не обнаруживается), так и по электрохимическому поведению (рис. 9); последнее преимущество гораздо значительнее того, которое было бы обусловле-

но исключительно за счёт собственной электрохимической активности $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. При этом наблюдалось снижение значимости парциального давления кислорода в атмосфере на высокотемпературной стадии синтеза и увеличению значимости температуры на этой стадии как факторов, определяющих функциональное поведение продукта. Оптимальное поведение демонстрируют материалы, полученные термообработкой при температуре 750°C – начальная удельная анодная ёмкость до $540 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ реализуется для электродов с плотностью нанесения активного материала $2.5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ в диапазоне потенциалов от 0.005 до 3.00 В.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материалы на основе LiCuVO_4 и LiNiVO_4 демонстрируют электрохимическую активность в диапазоне потенциалов, приемлемом для функционирования отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора. Электрохимическое поведение этих материалов существенно определяется уровнем их нанесения на токоотвод и отличается снижением основных характеристик от цикла к циклу из-за потери контакта активного материала и электропроводящего остова.

Применение механической активации как стадии подготовки смеси исходных веществ в сравнении с рассмотренными другими подходами способствовало получению материалов, содержащих примеси других фаз, но вместе с этим превосходящих по электрохимическому поведению фазо-чистые материалы. Получение материалов в аргоне высокой чистоты способствовало формированию восстановленных примесей – оксидов ванадия смешанной валентности – и вместе с этим улучшению электрохимического поведения, что открывает возможности модификации свойств материалов на основе LiMVO_4 за счёт управления содержанием кислорода в атмосфере на высокотемпературной стадии синтеза. Применение в качестве затравки вещества, изоструктурного целевому, способствовало од-

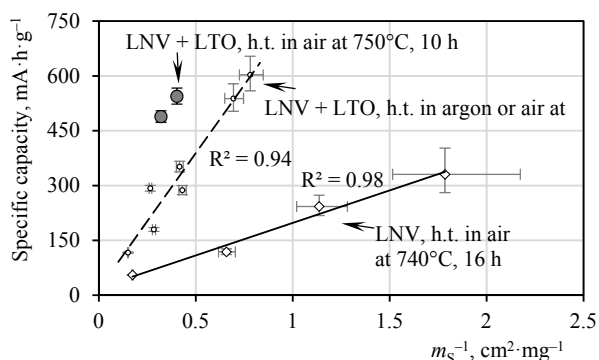


Рис. 9. Сравнение материалов на основе LiNiVO_4 (LNV), полученных термообработкой смесей, содержащих добавку $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (5 мас. %) или без таковой, по уровню начальной удельной анодной ёмкости, реализуемому для разных плотностей нанесения материала. Режим циклической хронопотенциометрии: удельный ток $50 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}$, диапазон потенциалов от 0.005 до 3.00 В vs. $\text{Li}^+|\text{Li}$. Представлены данные для совокупности материалов, полученных термообработкой при температурах $650\text{--}750^\circ\text{C}$ в течение 10–16 ч механически активированных смесей, содержащих $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fig. 9. Comparison of materials based on LiNiVO_4 (LNV) obtained by heat treatment of mixtures containing or without additive $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (5% by weight), by the level of the initial specific anodic capacity realized for different load level of the material. The mode of cyclic chronopotentiometry: specific current – $50 \text{ }\mu\text{A}\cdot\text{mg}^{-1}$, potential range – from 0.005 to 3.00 V vs. $\text{Li}^+|\text{Li}$. The data for a combination of materials obtained by heat treatment at temperatures of $650\text{--}750^\circ\text{C}$ for 10–16 hours of the mechanically activated mixtures containing $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are presented

новременно и повышению фазовой чистоты продукта, и улучшению его функциональных свойств.

Выявленные особенности электрохимического поведения и влияния управляе-

мых факторов на электрохимическую активность материалов на основе смешанных ванадатов LiNiVO_4 и LiCuVO_4 открывают возможности для дальнейшей разработки этих функциональных материалов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность кандидату химических наук В. Б. Налбандяну, кандидату физико-математических наук И. А. Бобрикову, А. Ю. Никулину, А. В. Севрюгину за регистрацию рентгеновских дифрактограмм, кандидату физико-математических наук А. А. Скапцову – за проведение термогравиметрического анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-00591).

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors want to thank Vladimir B. Nalbandyan, Ivan A. Bobrikov, Alexey Yu. Nikulin, Alexander V. Sevryugin for registration of X-ray diffraction data, Alexander A. Skaptsov for holding TGA.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 16-33-00591).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goriparti S., Miele E., Angelis F. De, Fabrizio E. Di, Zaccaria R. P., Capiglia C. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 257. P. 421–443.
2. Li H., Liu X., Zhai T., Li D., Zhou H. Li_3VO_4 : A promising insertion anode material for lithium-ion batteries // *Advanced Energy Materials*. 2013. Vol. 3. P. 428–432.
3. Li M., Yang X., Wang C., Chen N., Hu F., Bie X., Wei Y., Du F., Chen G. Electrochemical properties and lithium-ion storage mechanism of LiCuVO_4 as an intercalation anode material for lithium-ion batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3. P. 586–592.
4. Shirakawa J., Nakayara M., Ikuta H., Uchimoto Y., Wakihara M. Lithium insertion / removal mechanism of LiCoVO_4 in lithium-ion cells // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004. Vol. 7. P. A27–A29.
5. Reddy M. V., Wannek C., Pecquenard B., Vianatier P., Levasseur A. LiNiVO_4 -promising thin films for use as anode material in microbatteries // *J. Power Sources*. 2003. Vol. 119–121. P. 101–105.
6. Reddy M. V., Levasseur A. Sputtered lithium nickel vanadium oxide (LiNiVO_4) films: Chemical compositions, structural variations, target history, and anodic / cathodic electrochemical properties // *J. Electroanal. Chem.* 2010. Vol. 639. P. 27–35.
7. Julien C. M., Mauger A. Review of 5-V electrodes for Li-ion batteries: Status and trends // *Ionics*. 2013. Vol. 19. P. 951–988.
8. Fey G. T.-K., Li W., Dahn J. R. LiNiVO_4 : A 4.8 volt electrode material for lithium cells // *J. Electrochem. Soc.* 1994. Vol. 141. P. 2279–2282.
9. Prakash D., Masuda Y., Sanjeeviraja C. Synthesis and structure refinement studies of LiNiVO_4 electrode material for lithium rechargeable batteries // *Ionics*. 2013. Vol. 19. P. 17–23.
10. Prakash D., Masuda Y., Sanjeeviraja C. Structural, electrical and electrochemical studies of LiCoVO_4 cathode material for lithium rechargeable batteries // *Powder Technol.* 2013. Vol. 235. P. 454–459.
11. Qin M. L., Liu W. M., Liang S. Q., Pan A. Q. Facile synthesis of porous LiNiVO_4 powder as high-voltage cathode material for lithium-ion batteries // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 2016. Vol. 26. P. 3232–3237.
12. Kosova N. V. Soft mechanochemical synthesis of materials for lithium-ion batteries: Principles and applications // *High-Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders* / ed. M. Sopic-Lizer. Woodhead Publishing Limited, 2010. P. 331–360.
13. Kosova N. V., Rezepova D. O., Slobodyuk A. B. Effect of annealing temperature on the structure and electrochemistry of LiVO_3 // *Electrochim. Acta*. 2015. Vol. 167. P. 75–83.
14. Kosova N. V., Vosel S. V., Anufrienko V. F., Vasenin N. T., Devyatkina E. T. Reduction processes in the course of mechanochemical synthesis of $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ // *J. Solid State Chem.* 2001. Vol. 160. P. 444–449.
15. Cao X., Xie L., Zhan H., Zhou Y. Rheological phase synthesis and characterization of LiNiVO_4 as a high voltage cathode material for lithium ion batteries // *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 2008. Vol. 11. P. 193–198.
16. Han X., Tang W., Yi Z., Sun J. Synthesis, characterization and electrochemical performance

of LiNiVO₄ anode material for lithium-ion batteries // *J. Appl. Electrochem.* 2008. Vol. 38. P. 1671–1676.

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

18. Compound-Web Plus – compounds stored in the Fact inorganic pure substances database, 2014. URL: <http://www.crct.polymtl.ca/compweb.php> (дата обращения: 10.08.2017).

19. Su D. S., Schlögl R. Thermal decomposition of divanadium pentoxide V₂O₅: Towards a nanocrystalline V₂O₃ phase // *Catal. Lett.* 2002. Vol. 83. P. 115–119.

REFERENCES

1. Goriparti S., Miele E., Angelis F. De, Fabrizio E. Di, Zaccaria R. P., Capiglia C. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2014, vol. 257, pp. 421–443.

2. Li H., Liu X., Zhai T., Li D., Zhou H. Li₃VO₄: A promising insertion anode material for lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2013, vol. 3, pp. 428–432.

3. Li M., Yang X., Wang C., Chen N., Hu F., Bie X., Wei Y., Du F., Chen G. Electrochemical properties and lithium-ion storage mechanism of LiCuVO₄ as an intercalation anode material for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 586–592.

4. Shirakawa J., Nakayara M., Ikuta H., Uchimoto Y., Wakihara M. Lithium insertion / removal mechanism of LiCoVO₄ in lithium-ion cells. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, vol. 7, pp. A27–A29.

5. Reddy M. V., Wannek C., Pecquenard B., Vinatier P., Levasseur A. LiNiVO₄-promising thin films for use as anode material in microbatteries. *J. Power Sources*, 2003, vol. 119–121, pp. 101–105.

6. Reddy M. V., Levasseur A. Sputtered lithium nickel vanadium oxide (LiNiVO₄) films: Chemical compositions, structural variations, target history, and anodic / cathodic electrochemical properties. *J. Electroanal. Chem.*, 2010, vol. 639, pp. 27–35.

7. Julien C. M., Mauger A. Review of 5-V electrodes for Li-ion batteries: Status and trends. *Ionics*, 2013, vol. 19, pp. 951–988.

8. Fey G. T.-K., Li W., Dahn J. R. LiNiVO₄: A 4.8 volt electrode material for lithium cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, vol. 141, pp. 2279–2282.

9. Prakash D., Masuda Y., Sanjeeviraja C. Synthesis and structure refinement studies of LiNiVO₄ electrode material for lithium rechargeable batteries. *Ionics*, 2013, vol. 19, pp. 17–23.

10. Prakash D., Masuda Y., Sanjeeviraja C. Structural, electrical and electrochemical studies of LiCoVO₄ cathode material for lithium rechargeable batteries. *Powder Technol.*, 2013, vol. 235, pp. 454–459.

11. Qin M. L., Liu W. M., Liang S. Q., Pan A. Q. Facile synthesis of porous LiNiVO₄ powder as high-voltage cathode material for lithium-ion batteries. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 2016, vol. 26, pp. 3232–3237.

12. Kosova N. V. Soft mechanochemical synthesis of materials for lithium-ion batteries: Principles and applications. In: *High-Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders*. Ed. M. Sopickalizer. Woodhead Publishing Limited, 2010, pp. 331–360.

13. Kosova N. V., Rezepova D. O., Slobodnyuk A. B. Effect of annealing temperature on the structure and electrochemistry of LiVO₃. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 167, pp. 75–83.

14. Kosova N. V., Vosel S. V., Anufrienko V. F., Vasenin N. T., Devyatkina E. T. Reduction processes in the course of mechanochemical synthesis of Li_{1+x}V₃O₈. *J. Solid State Chem.*, 2001, vol. 160, pp. 444–449.

15. Cao X., Xie L., Zhan H., Zhou Y. Rheological phase synthesis and characterization of LiNiVO₄ as a high voltage cathode material for lithium ion batteries. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 2008, vol. 11, pp. 193–198.

16. Han X., Tang W., Yi Z., Sun J. Synthesis, characterization and electrochemical performance of LiNiVO₄ anode material for lithium-ion batteries. *J. Appl. Electrochem.*, 2008, vol. 38, pp. 1671–1676.

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

18. Compound-Web Plus – compounds stored in the Fact inorganic pure substances database, 2014. Available at: <http://www.crct.polymtl.ca/compweb.php> (accessed: 10 July 2017).

19. Su D. S., Schlögl R. Thermal decomposition of divanadium pentoxide V₂O₅: Towards a nanocrystalline V₂O₃ phase. *Catal. Lett.*, 2002, vol. 83, pp. 115–119.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Ушаков Арсений Владимирович – кандидат химических наук, ассистент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследова-

тельский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии. Служебный тел.: +7 (8452) 51-64-13, e-mail: arsenivushakov@ya.ru

Махов Семён Викторович – аспирант, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии. Служебный тел.: +7 (8452) 51-64-13, e-mail: semen_mahov@mail.ru

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

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