

УДК 541.136

**СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТИЙ-АККУМУЛИРУЮЩЕГО
ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$**

**А. С. Акмаев^{1,2}, А. В. Иванищев^{1✉}, И. А. Иванищева¹, К. С. Рыбаков¹, С. В. Махов¹, А. А. Коржаков¹,
Д. И. Морозов¹, А. Диксит³**

¹ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского»
410012, Россия, Саратов, Астраханская, 83

²Центр энергетических наук и технологий, Сколковский институт науки и технологий,
Инновационный Центр Сколково
143026, Россия, Москва, Нобеля, 3

³Департамент физики и центр солнечной энергетики, Индийский институт технологий
342037, Индия, Карвар, India, NH65 Nagaur Road

✉ E-mail: ivanischevav@inbox.ru

Поступила в редакцию: 28.03.2019 / Принята: 30.04.2019 / Опубликовано онлайн: 24.06.2019

В работе рассмотрен синтез электродного материала на основе $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ с использованием широко распространенных, экологически безопасных и недорогих Li-, Si- и Mn-содержащих прекурсоров. Для улучшения протекания твердофазного синтетического процесса и обеспечения необходимой реакционной способности для получения целевого продукта с высоким содержанием основного литий-аккумулирующего соединения применялась механохимическая активация. Структурные и морфологические особенности композита были исследованы методами рентгеновской дифракции, лазерной дифракционной гранулометрии. Было исследовано влияние условий твердофазного синтеза на электрохимические характеристики катодного материала. Электрохимическая характеристика проводилась методом постоянноточковой хронопотенциометрии (гальваностатический заряд-разряд).

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор (ЛИА), катодные материалы, ортосиликат марганца(II)-лития, структура, гранулометрический состав, электрохимические характеристики.

Synthesis and Electrochemical Properties of Lithium-Accumulating Electrode Material Based on $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$

Aleksei S. Akmaev^{1,2}, <http://orcid.org/0000-0002-9512-0595>, alexeyakmaev@gmail.com
Aleksandr V. Ivanishchev^{1✉}, <http://orcid.org/0000-0001-9116-4809>, ivanischevav@inbox.ru
Irina A. Ivanishcheva¹, <http://orcid.org/0000-0001-7782-2369>, chemistryrus@mail.ru
Kirill S. Rybakov¹, <http://orcid.org/0000-0003-4821-2910>, rybakov-ks@ya.ru
Semen V. Makhov¹, <http://orcid.org/0000-0002-0938-9660>, semen_mahov@mail.ru
Aleksei A. Korzhakov¹, <http://orcid.org/0000-0001-9361-8165>, korzhakov.lesha@yandex.ru
Dmitrii I. Morozov¹, <http://orcid.org/0000-0002-8846-893X>, morozovdi1995@mail.ru
Ambesh Dixit³, <https://orcid.org/0000-0003-2285-0754>, ambesh@iitj.ac.in

¹Saratov State University

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

²Center for Energy Science and Technology, Skolkovo Institute of Science and Technology,
Skolkovo Innovation Center

3 Nobel St., Moscow 143026, Russia

³Department of Physics & Center for Solar Energy, Indian Institute of Technology
NH65 Nagaur Road, Karwar 342037, Jodhpur District, India

Received: 28.03.2019 / Accepted: 30.04.2019 / Published online: 24.06.2019

Synthesis of electrode material based on $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ using widely used, environmentally safe and inexpensive Li, Si and Mn-containing precursors was considered. Mechanochemical activation was used for improving the flow of the solid-state synthetic process and providing the necessary reactivity to obtain the target

product with a high content of the main lithium-accumulating compound. Structural and morphological features of the composite were investigated by X-ray diffraction, laser diffraction granulometry. The influence of solid-phase synthesis conditions on the electrochemical characteristics of the cathode material was determined. Electrochemical characterization was studied by the method of direct current chronopotentiometry (galvanostatic charge-discharge).

Keywords: lithium-ion battery (LIB), cathode materials, manganese (II)-lithium orthosilicate, structure, particle size distribution, electrochemical characteristics.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-2-72-80>

ВВЕДЕНИЕ

В современном мире все насущнее становится проблема защиты окружающей среды, в частности от выбросов в атмосферу парниковых газов, существенная доля которых приходится на малых и распределенных энергопотребителей, таких как транспортные средства и домохозяйства. Эффективный ответ на этот вызов современности может быть дан путем перехода малой энергетики на электрохимические накопители и генераторы электроэнергии. Среди энергоаккумулирующих систем лидирующие позиции по-прежнему занимает литий-ионная система.

Первый коммерческий литий-ионный аккумулятор был выпущен в 1990 г. и содержал в себе графитовый анод и катод на основе оксида лития-кобальта (LiCoO_2) [1]. С тех пор был накоплен огромный объем данных по поиску новых и оптимизации существующих электродных материалов ЛИА. Возросла безопасность материалов при работе в составе ЛИА, повысились энергоёмкость и рабочий ресурс. В общем объеме исследовательских работ в отношении электродных материалов ЛИА большая часть приходится на материалы катода. Если анодные материалы имеют теоретический предел – это электродный потенциал и электрохимическая ёмкость металлического лития, то катодные материалы не имеют таких ограничений в наращивании удельных характеристик. Однако все же есть практические ограничения, обусловленные окислительной стойкостью электролита, структурной стабильностью самого материала и т. д. Основной задачей исследователей является расширение границ возможностей катода.

Катодные материалы на основе оксидов лития и переходных металлов, подобные LiCoO_2 , имеют ряд очевидных недостатков, таких как недостаточная структурная стабильность в ходе циклов внедрения/извлечения ионов лития [2] и высокая реакционная способность по отношению к окружающим их материалам [3]. Полианионные соединения лития и переходных металлов, такие как фосфаты, силикаты, сульфаты и другие соединения, имеют преимущество в упомянутых аспектах перед оксидными материалами и были предложены в качестве их альтернативы в конце 1990-х гг. Первый и наиболее известный среди них – LiFePO_4 – был впервые упомянут в работах Падхи и Гуденафа [4, 5].

Ортосиликаты лития и переходных металлов (Li_2MSiO_4 , где М – Fe, Co или Mn) были предложены в качестве возможных материалов катода литий-ионного аккумулятора в то же время, что и фосфаты [6]. В упомянутых ортосиликатах катионы лития и переходных металлов расположены в тетраэдрических позициях в искаженном плотно гексагонально упакованном массиве кислородных анионов. $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ привлек внимание исследователей, когда было показано, что оба иона лития могут быть обратимо извлечены, в результате чего может быть достигнута весьма высокая теоретическая ёмкость $333 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ [7]. Это возможно при реализации обоих (как и $\text{Mn}^{2+/3+}$, так и $\text{Mn}^{3+/4+}$) окислительно-восстановительных переходов. Основным же недостатком данного материала является еще более низкая, чем у фосфатов, электронная проводимость: для ортосиликата лития-марганца она составляет $10^{-16} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [8]. Основным способом преодоления этого недостатка является созда-

ние эффективной электропроводящей среды в межчастичном пространстве электродного материала. Основным компонентом такой среды, как и в случае фосфатов, могут быть углеродистые материалы.

В работах [9], посвященных $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, были практически реализованы ёмкости начальных циклов на уровне 190 мА·ч/г. Авторы [10] добились ёмкости 125 мА·ч/г при токе 2С. Вместе с тем для реализации таких характеристик требуется внесение значительных количеств электропроводящего компонента в материал – на уровне 30–40%. Еще одной серьезной проблемой является быстрая деградация ёмкости при циклировании: в случае Mn-содержащего ортосиликата негативное влияние оказывает также эффект искажения структуры Яна – Теллера [11].

Из всего описанного становится ясно, что материалам на основе силиката марганца-лития присущи как преимущества, так и недостатки. Многие исследователи по всему миру ставят перед собой задачу максимально полной реализации его потенциальных возможностей. В рамках настоящей работы был выполнен синтез электродного материала на основе $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ и последовательно изучены его структурные и электрохимические характеристики.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных веществ для синтеза ортосиликата лития-марганца были использованы следующие прекурсоры: карбонат лития Li_2CO_3 («ч», «НеваРеактив», Россия), ацетат марганца(II) $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ («ч», «ХимРеактивСнаб», Россия), силикагель (SiO_2 аморфный, содержание основного компонента $w > 0.99$, «Реахим», Россия). Дополнительная очистка указанных веществ не производилась.

Электролит для электрохимического тестирования представляет собой 1 М раствор перхлората лития в смеси пропиленкарбоната и 1,2-диметоксиэтана в объемном соотношении 7 : 3 (ОАО «Литий-элемент», Рос-

сия). Массовая доля примесной влаги, указанная производителем, составляет не более 30 ppm. Металлический литий в форме ленты, сажа, используемая в качестве электропроводной добавки, а также PVdF, применяемый в качестве полимерного связующего (ОАО «Литий-элемент», Россия), использовались для приготовления активной массы электрода в форме, предоставленной производителем.

Как правило, силикатные прекурсоры отличаются невысокой реакционной способностью, и для интенсификации синтетического процесса применялась механохимическая активация. Активация реакционной смеси исходных веществ проводилась в стальных барабанах, заполненных стальными мелющими телами, в среде ацетона с использованием планетарной мельницы-активатора АГО-2 в течение 20 минут. Прекурсоры взяты в стехиометрическом соотношении в соответствии с реакцией синтеза $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$. Отделенная от мелющих тел предварительно высушенная при комнатной температуре смесь подвергалась термообработке, которая проводилась в трубчатой печи в атмосфере аргона. Скорость нагрева до требуемой температуры составляла 10°С/мин, охлаждение после выдержки заданной длительности – неконтролируемое, вместе с печью при выключенном нагреве.

Процедуры синтеза различных образцов различались условиями термообработки, краткое описание которых представлено в таблице. Так, образцы 1 и 2 были синтезированы из механохимически активированной смеси карбоната лития, четырехводного ацетата марганца(II) и силикагеля, взятых в стехиометрическом соотношении, при температуре 750°С, время термической обработки составило 10 и 12 часов, соответственно. Образцы 3 и 4 были получены из того же состава предварительно механохимически активированной смеси прекурсоров, которая отжигались в течение 10 и 12 часов при температуре 770°С. В нашей предыдущей работе [12] была описана методика синтеза $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, при разработке кото-

рой было последовательно изучено влияние количества электропроводящей углеродной добавки на электрохимические характеристики конечного продукта. В результате оптимизации содержания электропроводного компонента в материале на основе силиката железа(II)-лития в качестве источника углеродной добавки, как и в случае рассматриваемого материала $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$, была выбрана ацетиленовая сажа, а ее содержание составило 8 мас. %.

Условия синтеза образцов $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$

Synthesis conditions of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ samples

Номер образца	Температура термообработки, °С	Длительность термообработки, ч
Образец 1	750	10
Образец 2	750	12
Образец 3	770	10
Образец 4	770	12

Рентгеновская дифракция образцов $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ проводилась с использованием дифрактометра Huber Guinier Camera G 670 (Huber, Германия) в монохроматическом рентгеновском излучении $\text{CoK}\alpha_1$ ($\lambda = 1.78892 \text{ \AA}$). Гранулометрический анализ материалов проводился на лазерном дифракционном анализаторе размеров частиц SHIMADZU SALD-2201 (Япония); перед анализом образцы проходили ультразвуковую обработку в среде ацетона длительностью, необходимой для установления стабильной картины распределения частиц по размерам.

Для электрохимических испытаний изготавливались композитные электроды, активная масса которых имела следующий состав: 80% $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ + 10% ацетиленовой сажи + 10% PVdF связующего, взятого в форме раствора в среде N-метилпирролидона. После гомогенизации электродная масса наносилась на Al-фольгу с использованием универсального аппликатора «Dr.Blade» (Sailing International, Китай). Плотность нанесения составляла 2.0–3.0 мг·см⁻². В качестве электролита использовали 1M раствор LiClO_4 в смеси пропиленкарбонат

(ПК) : диметоксиэтан (ДМЭ) = 7 : 3 по объему. Электроды размещались в трехэлектродных электрохимических ячейках с электродом сравнения и противозэлектродом из металлического лития. Сборка ячеек проводилась в атмосфере сухого аргона в перчаточном боксе.

Электрохимические измерения выполнялись с использованием многоканального потенциостата/гальваностата Elins/P-20X8 S/N 2-3-131 («Элинс», Россия), зарядно-разрядных модулей Neware/BTS10V10mA (Neware Technology Limited, Китай) и Бустер/УЗР 0.03–10 («Бустер», Россия). Все электродные потенциалы измерялись относительно металлического литиевого электрода сравнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование структурных и морфологических характеристик композитного электродного материала $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$

Дифференциальная гранулометрическая кривая распределения частиц $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ по размерам, полученная с использованием лазерного дифракционного анализатора размеров частиц, имеет на своем ходе достаточно симметричный уширенный пик в диапазоне 30–80 мкм (рис. 1). Частицы образца достаточно крупные, что является характерным для материалов, полученных твердофазным методом синтеза. Одной из возможных причин полидисперсности материала является его неоднородная агломерированность.

Результаты рентгеновской дифрактометрии $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ представлены на рис. 2. Качественный анализ рентгенограммы показывает присутствие в образце наряду с основным компонентом ($\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$) также небольших количеств кристаллических примесей: оксида марганца (II) (MnO) и силиката лития (Li_2SiO_3).

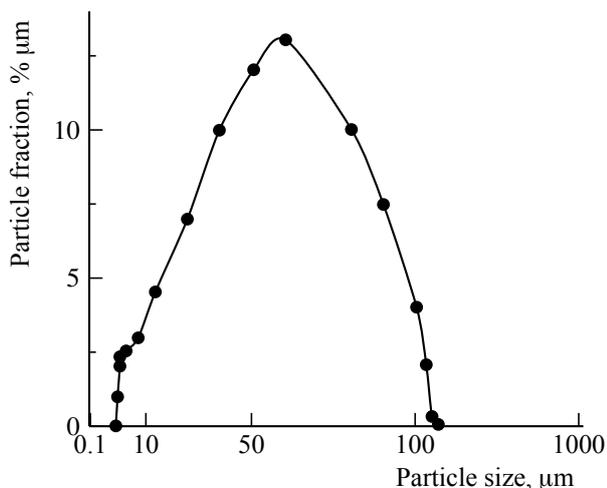


Рис. 1. Дифференциальная функция распределения частиц электродного материала $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ по размерам, полученная с использованием метода лазерного дифракционного анализатора размеров частиц

Fig. 1. Differential function of particle size distribution for $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ electrode material, obtained using laser beam diffraction particle size analyser

Эти обстоятельства являются следствием особенностей синтетического процесса. В нашем случае ацетиленовая сажа, явля-

ющаяся прекурсором углеродной электропроводящей матрицы, чье наличие является необходимым для обеспечения приемлемого уровня электропроводности композита, своим присутствием частично препятствует полноте протекания реакции синтеза целевого продукта. Такое препятствие контакта частиц прекурсоров катодного материала приводит к их неполному превращению при протекании синтетического процесса. Повышение фазовой чистоты целевого продукта возможно при условии повышения дисперсности и гомогенности исходной смеси. Описание наличия именно этих примесей при синтезе силиката марганца-лития встречается в ряде публикаций по данной тематике. Однако даже применение методов, позволяющих получать более мелкодисперсные продукты, не всегда помогает в решении этой проблемы. В частности, в работах Доминко с соавторами [13] описано присутствие примесных фаз MnO и Li_2SiO_3 при синтезе золь-гель методом, а также неудачная попытка избавиться от них при использовании гидро-

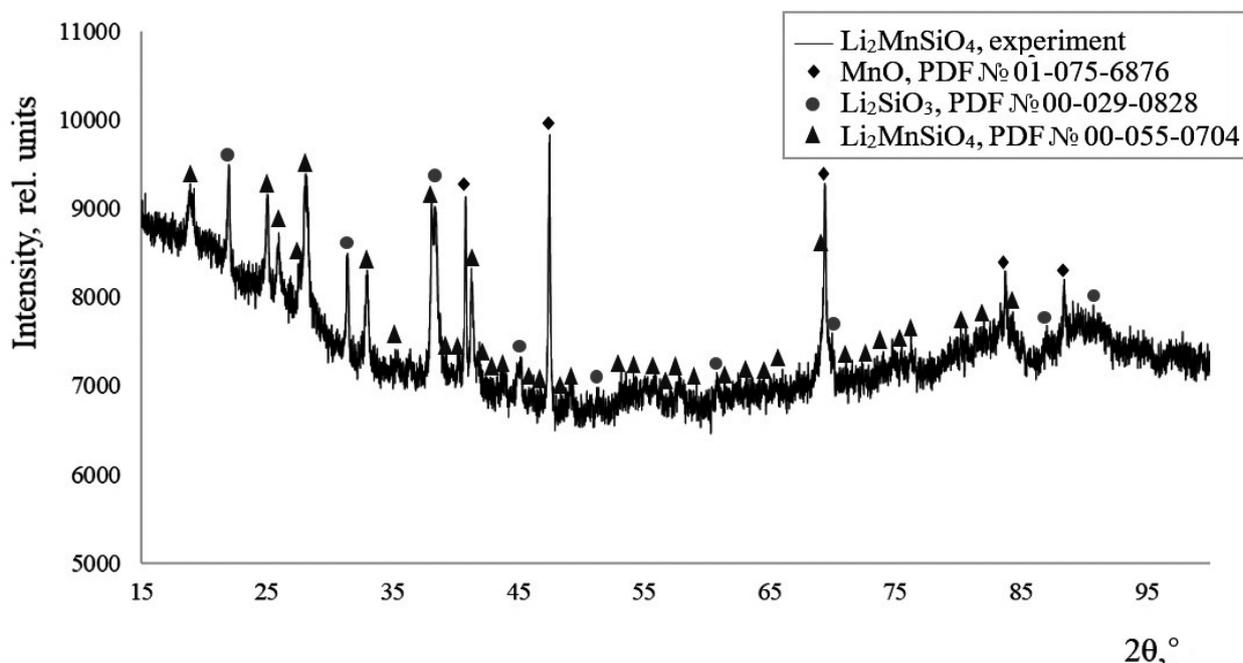


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма образца $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ с данными картотеки PDF для кристаллических соединений, присутствующих в составе образца

Fig. 2. XRD pattern for the $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ sample with PDF cards for crystal compounds in the sample composition

термального метода, как известно, позволяющего получить материалы с более высокой степенью дисперсности.

Исследование электрохимических характеристик композитного электродного материала $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$

На рис. 3, а–г представлены результаты гальваностатического циклирования образцов, упомянутых в таблице. Прекурсором для формирования электропроводящего покрытия на образцах на основе ортосиликата марганца-лития служила ацетиленовая сажа, содержание которой составляло 8 мас.%. Именно это количество использовалось для синтеза электродного материала $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$. Вариации условий синтеза лежали в области температурного режима и длительности термической обработки.

Измерения производились в трехэлектродных ячейках, на довольно низких токах – 0.02С. Электрохимические испытания проводились при температуре 25°C. Рабочий диапазон потенциалов составлял 1.5–4.5 В.

Из представленных на рис. 3, а гальваностатических кривых заряда-разряда электродов на основе образца 1 (синтез при 750°C, 10 ч) видно, что значение удельной ёмкости на начальных циклах – около 15 мА·ч/г, что является довольно низким результатом и соответствует примерно десятой части значения теоретической ёмкости данного материала при расчете на один извлекаемый ион лития.

На рис. 3, б представлены данные для образца 2, синтезированного при той же температуре, но при увеличенной выдержке – с 10 до 12 часов: очевидно, этот аспект положительно отразился на величине ёмкости, которая возросла примерно на 22%. Впрочем, данный показатель все еще нельзя считать удовлетворительным.

По результатам гальваностатического циклирования электродов на основе образца 3 (рис. 3, в), отжигаемого в течение 10 часов, но при температуре на 20°C выше таковой для образцов 1 и 2, можно наблюдать явное увеличение разрядной ёмкости.

На начальном разрядном полуцикле ее значение составило 58 мА·ч/г. Впрочем, видна достаточно быстрая деградация электрода уже на последующих нескольких циклах.

Образец 4 был синтезирован при наибольших значениях температуры отжига и времени выдержки среди всех представленных. Температура составила 770°C, время выдержки при ней – 12 часов. Кривые заряда-разряда электрода на основе данного образца представлены на рис. 3, г. Более жесткие условия синтеза явно положительным образом сказались на реализованных электрохимических характеристиках. Таким образом, значение разрядной ёмкости первого цикла является лучшим и составило 60 мА·ч/г, что в 4 раза больше ёмкости, продемонстрированной в результате испытаний электродов на основе образца 1, и соответствует примерно 1/3 теоретической ёмкости при извлечении одного иона лития. При сравнении результатов циклирования с таковыми для образца 3 оказывается, что меньшее на 2 часа время отжига соответствует и меньшей скорости деградации ёмкости. Кроме того, наблюдается и более симметричная форма кривых на первом цикле.

Такое невысокое значение удельной ёмкости находит подтверждение в литературе для случаев, в которых для синтеза электродных материалов на основе силикатов марганца-лития применялся твердофазный метод. К примеру, в работе [14] электроды на основе $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, полученного твердофазным методом, продемонстрировали разрядную ёмкость на уровне 75 мА·ч/г на первом цикле, которая снижается до 46 мА·ч/г уже на втором цикле. Надо учесть, что данное значение достигнуто для композита электропроводящих углеродных добавок около 30 мас.%. Еще более высокие показатели ёмкости в расчете на чистый интеркационный компонент – 160 мА·ч/г, получены для композитов, содержащих менее половины (47 мас.%) активного материала, остальное приходится на электропроводный компонент. Одной из причин деградации ёмкости при циклировании силиката марганца-лития

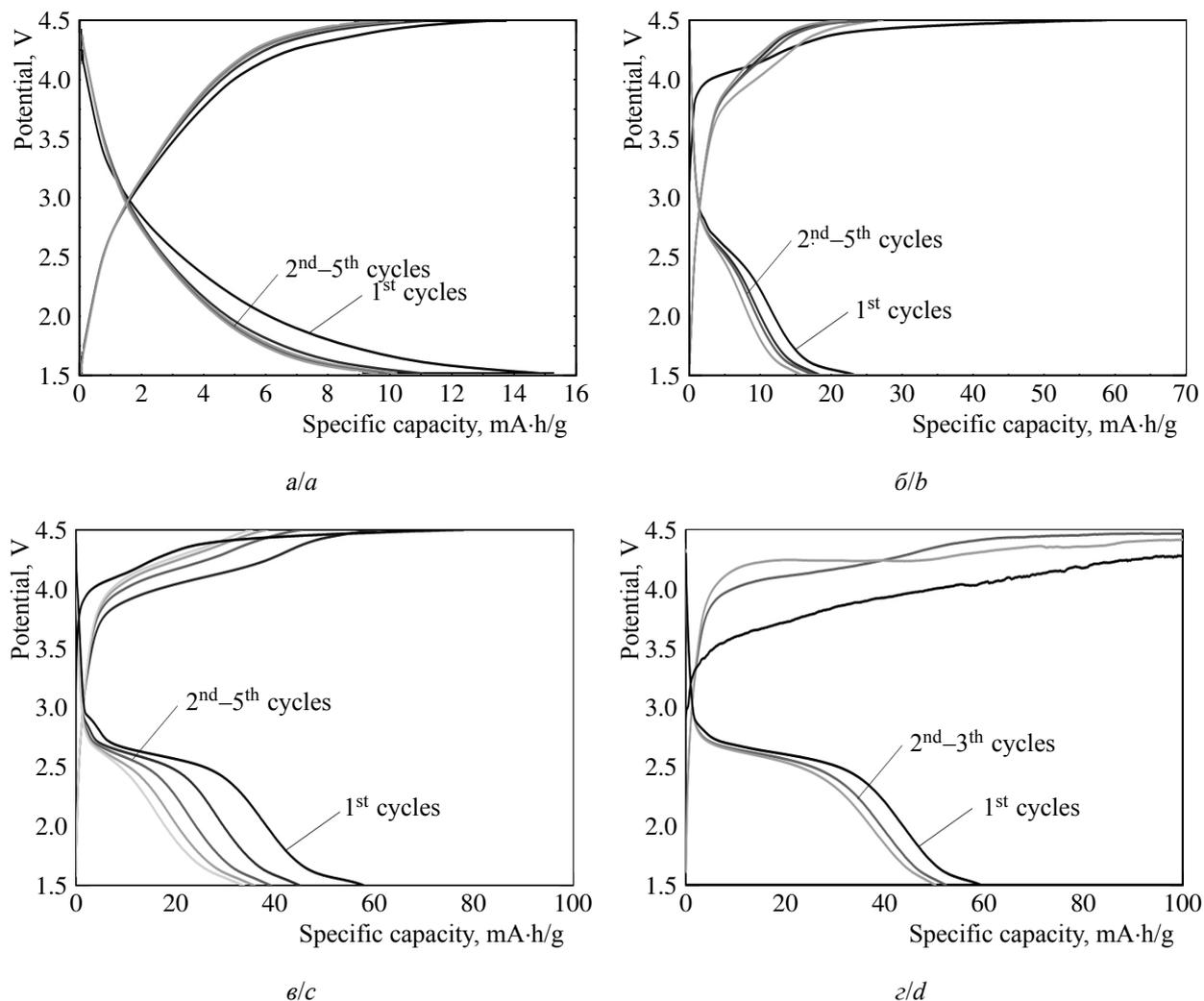


Рис. 3. Гальваностатические зарядно-разрядные кривые $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ электрода: *a* – образец 1, *b* – образец 2, *в* – образец 3, *г* – образец 4 (скорость циклирования 0.02C)

Fig. 3. Galvanostatic charging-discharging curves for the $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ samples: *a* – sample 1, *b* – sample 2, *c* – sample 3, *d* – sample 4 (cyclinging rate is 0.02C)

может служить эффект искажения структуры Яна – Теллера, описанный в работе [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе представлено описание синтеза электродного материала на основе $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ с использованием широко распространенных, экологически безопасных и недорогих Li-, Si- и Mn-содержащих прекурсоров. Для активации синтетического процесса и достижения необходимого содержания основного литий-аккумулирующего соединения применялась механохими-

ческая активация. Она проводилась с использованием планетарной мельницы-активатора. Структурные и морфологические особенности композита были исследованы методами рентгеновской дифракции и лазерной дифракционной гранулометрии.

Было исследовано влияние условий синтеза на электрохимические характеристики электродного материала. Тестирование проводилось с использованием метода постоянного тока хронопотенциометрии (гальваностатического заряда-разряда). Полученные результаты находят подтверждение в литературе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-53-45004) и Департамента науки и технологии правительства Индии (проект № INT/RUS/RFBR/320).

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 18-53-45004) and Department of Science and Technology of the Government of Republic of India (project No. INT/RUS/RFBR/320).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nagaura T., Tozawa K. Lithium-Ion Rechargeable Battery // *Progress in Batteries & Solar Cells*. 1990. Vol. 9. P. 209–217.
2. 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.
3. Doughty D., Roth E. P. A General Discussion of Li-Ion Battery Safety // *Electrochem. Soc. Interfaces*. 2012. Vol. 21. P. 37–44.
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., Okada S., Goodenough J. B. Effect of Structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ Redox Couple in Iron Phosphates // *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144. P. 1609–1613.
6. Method for synthesis of carbon-coated redox materials with controlled size : Pat. WO2002027823, Word Patent. Application No. : PCT/CA2001/001349, filing date: 21.09.2001, publ. date: 04.04.2002. URL: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2002027823> (дата обращения: 01.03.2019)
7. Dominko R., Bele M., Gaberscek M., Meden A., Remskar M., Jamnik J. Structure and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as potential Li-battery cathode materials // *Electrochem. Commun.* 2006. Vol. 8. P. 217–222.

8. Dominko R. Li_2MSiO_4 (M = Fe and/or Mn) cathode materials // *J. Power Sources*. 2008. Vol. 184. P. 462–468.
9. Belharouak I., Abouimrane A., Amine K. Structural and Electrochemical Characterization of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ Cathode Material // *J. Phys. Chem. C*. 2009. Vol. 113. P. 20733–20737.
10. Gong Z. L., Li Y. X., He G. N., Li J., Yang Y. Nanostructured $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Electrode Material Synthesized through Hydrothermal-Assisted Sol-Gel Process // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2008. Vol. 11. P. A60–A63.
11. Kokalj A., Dominko R., Mali G., Meden A., Gaberscek M., Jamnik J. Beyond One-Electron Reaction in Li Cathode Materials: Designing $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$ // *Chem. Mater.* 2007. Vol. 19. P. 3633–3640.
12. Ivanishchev A. V., Churikov A. V., Akmaev A. S., Ushakov A. V., Ivanishcheva I. A., Gamayunova I. M., Sneha M. J., Dixit A. The Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -Based Lithium-Accumulating Electrode Material // *Russ. J. Electrochem.* 2017. Vol. 53. P. 340–351.
13. Dominko R., Bele M., Gabersček M., Meden A., Remškar M., Jamnik J. Structure and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as potential Li-battery cathode materials // *Electrochem. Commun.* 2006. Vol. 8. P. 217–222.
14. Gummow R. J., He Y. Recent progress in the development of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathode materials // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 253. P. 315–331.

REFERENCES

1. Nagaura T., Tozawa K. Lithium-Ion Rechargeable Battery. *Progress in Batteries & Solar Cells*. 1990, vol. 9, pp. 209–217.
2. 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, pp. 783–789.
3. Doughty D., Roth E. P. A General Discussion of Li-Ion Battery Safety. *Electrochem. Soc. Interfaces*, 2012, vol. 21, pp. 37–44.
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., Okada S., Goodenough J. B. Effect of Structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ Redox Couple in Iron Phosphates. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, pp. 1609–1613.
6. Armand M., Gauthier M., Maignan J.-F., Ravet N. Method for synthesis of carbon-coated redox materials with controlled size. *World Patent* 2002, WO2002027823 A1. Available at: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2002027823> (accessed 1 March 2019).

7. Dominko R., Bele M., Gaberscek M., Meden A., Remskar M., Jamnik J. Structure and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as potential Li-battery cathode materials. *Electrochem. Commun.*, 2006, vol. 8, pp. 217–222.

8. Dominko R. Li_2MSiO_4 (M = Fe and/or Mn) cathode materials. *J. Power Sources*, 2008, vol. 184, pp. 462–468.

9. Belharouak I., Abouimrane A., Amine K. Structural and Electrochemical Characterization of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ Cathode Material. *J. Phys. Chem. C.*, 2009, vol. 113, pp. 20733–20737.

10. Gong Z. L., Li Y. X., He G. N., Li J., Yang Y. Nanostructured $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Electrode Material Synthesized through Hydrothermal-Assisted Sol-Gel Process. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2008, vol. 11, pp. A60–A63.

11. Kokalj A., Dominko R., Mali G., Meden A., Gaberscek M., Jamnik J. Beyond One-Electron Reaction in Li Cathode Materials: Designing $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$. *Chem. Mater.*, 2007, vol. 19, pp. 3633–3640.

12. Ivanishchev A. V., Churikov A. V., Akmaev A. S., Ushakov A. V., Ivanishcheva I. A., Gamayunova I. M., Sneha M. J., Dixit A. The Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -Based Lithium-Accumulating Electrode Material. *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, pp. 302–311.

13. Dominko R., Bele M., Gabersček M., Meden A., Remškar M., Jamnik J. Structure and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as potential Li-battery cathode materials. *Electrochem. Commun.*, 2006, vol. 8, pp. 217–222.

14. Gummow R. J., He Y. Recent progress in the development of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathode materials. *J. Power Sources*, 2014, vol. 253, pp. 315–331.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Акмаев Алексей Сергеевич – аспирант кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: +7(8452)51-64-13, e-mail: alexeyakmaev@gmail.com

Иванищев Александр Викторович – доктор химических наук, профессор кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: +7(8452)51-64-13, e-mail: ivanishchevav@inbox.ru

Иванищева Ирина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: +7(8452)51-64-13, e-mail: ivanishchevav@inbox.ru

Рыбаков Кирилл Сергеевич – магистрант кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: +7(8452)51-64-13, e-mail: rybakov-ks@ya.ru

Махов Семён Викторович – аспирант кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: +7(8452)51-64-13, e-mail: rybakov-ks@ya.ru

Коржаков Алексей Алексеевич – аспирант кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: +7(8452)51-64-13, e-mail: korjakov.lesha@yandex.ru

Морозов Дмитрий Игоревич – магистрант кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов. Служебный тел.: +7(8452)51-64-13, e-mail: morozovdi1995@mail.ru

Амбеш Диксит – associate professor, Департамент физики и центр солнечной энергетики, Индийский институт технологий Джодхпур (Раджастан, Индия), e-mail: ambesh@iitj.ac.in

Библиографическое описание статьи

Акмаев А. С., Иванищев А. В., Иванищева И. А., Рыбаков К. С., Махов С. В., Коржаков А. А., Морозов Д. И., Диксит А. Синтез и электрохимические свойства литий-аккумулирующего электродного материала на основе $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19, № 2. С. 72–80. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-2-72-80>

For citation

Akmaev A. S., Ivanishchev A. V., Ivanishcheva I. A., Rybakov K. S., Makhov S. V., Korzhakov A. A., Morozov D. I., Dixit A. Glass Carent Lead of Lithium-Fluorocarbon Power Source. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 2, pp. 72–80 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-2-72-80>