

УДК 544.6.018

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ | ВОДНЫЙ РАСТВОР 1 М Li_2SO_4 | LiFePO_4 И МАКЕТЫ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА НА ЕЁ ОСНОВЕ

Е. В. Харчикова¹, В. А. Булюкина², А. В. Ушаков¹

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

² Научно-исследовательский институт химических источников тока (акционерное общество)
410015, Россия, Саратов, ул. им. Орджоникидзе Г. К., 11а

✉ E-mail: arsenivushakov@ya.ru

Поступила в редакцию: 14.10.2019 / Принята: 01.11.2019 / Опубликовано: 23.12.2019

Применение водного электролита в литий-ионных энергоаккумулирующих системах может решить некоторые проблемы, сопутствующие использованию электролитов на основе органических растворителей, такие как имеющийся риск воспламенения при нештатном нарушении герметичности и чувствительность эксплуатационных параметров к условиям производства. В рамках разработки одной из таких систем, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ | водный раствор Li_2SO_4 (1 моль·л⁻¹) | LiFePO_4 , предложен способ их реализации в форме макетов, изготавливаемых в корпусе из плёнки для ламинирования с применением офисного ламинатора. Тестирование макетов выявило положительную корреляцию удельной ёмкости и удельной энергии $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ и всего макета аккумулятора, а также стабильности при циклировании при увеличении отношения $\text{LiFePO}_4 : \text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ по массе от 0.33 до 2.15. Максимальная удельная ёмкость $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ при разряде наблюдалась для макета с отношением масс, равным 1.74, и составила 116 мА·ч·г⁻¹. Вместе с этим удельная разрядная ёмкость LiFePO_4 изменяется в широком диапазоне от 41 до 104 мА·ч·г⁻¹ без значимой корреляции с балансом активных материалов и оказывается значительно меньше продемонстрированной им в полуячейке с гарантированным отсутствием влияния процессов на противоэлектрод (146 мА·ч·г⁻¹).

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор с водным электролитом, макет аккумулятора, фосфат железа(II)-лития, оливин, фосфат лития-титана(IV).

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Electrochemical System of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ | 1 M Aqueous Li_2SO_4 | LiFePO_4 and Prototypes of the Lithium-Ion Battery Based on it

Evgeniya V. Kharchikova¹, <https://orcid.org/0000-0002-5905-5992>, b1708637@mail.ru
Viktoriya A. Bulyukina², <https://orcid.org/0000-0002-0987-4762>, buluykinavika@mail.ru
Arseni V. Ushakov¹ ✉, <https://orcid.org/0000-0003-0495-7750>, arsenivushakov@ya.ru

¹Saratov State University

83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

²Research Institute of Chemical Power Sources (Joint-Stock Company)

11a Ordzhonikidze St., Saratov 410015, Russia

Received: 14 October 2019 / Accepted: 01 November 2019 / Published: 23 December 2019

The use of aqueous electrolyte in lithium-ion energy storage systems can choose some of the problems associated with the use of electrolytes based on organic solvents, such as a risk of ignition of an abnormal violation of tightness and the sensitivity of operational parameters to production conditions. As part of the development of one of these systems, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ | aqueous Li_2SO_4 (1 mol·l⁻¹) | LiFePO_4 , a technique for their implementation in the form of prototypes made using a film for lamination using an office laminator is proposed. Testing of the prototypes revealed a positive correlation of the specific capacity and specific energy of the $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ and the full battery prototype and the cycling stability with an increase of $\text{LiFePO}_4 : \text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ratio by weight from 0.33 to 2.15. The maximum specific discharge capacity of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ was observed for the prototype with a mass ratio of 1.74 and amounted to 116 mA·h·g⁻¹. At the same time, the specific discharge capacity of LiFePO_4 varies in a wide range from 41 to 104 mA·h·g⁻¹ without significant correlation with the balance of

active materials, and these values are much smaller than demonstrated by it in a half-cell with guaranteed absence of the influence of processes on the counter electrode ($146 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$).

Keywords: aqueous lithium-ion battery, battery prototype, iron(II)-lithium phosphate, olivine, lithium-titanium(IV) phosphate.

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-173-185>

ВВЕДЕНИЕ

Эффективное накопление энергии является одной из важнейших научно-технических задач на протяжении долгого времени, начиная с первых попыток реализации первичных химических источников тока. На данный момент одним из интенсивно развивающихся и перспективных направлений является модернизация литий-ионных аккумуляторов (ЛИА).

Первой коммерциализировала производство перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов с электролитом на основе органических растворителей корпорация Sony в 1991 году [1]. Аккумуляторы с органическим электролитом имеют хорошую циклируемость, высокое напряжение благодаря широкому окну электрохимической стабильности растворов и высокую удельную энергию. Но можно выделить для них и ряд недостатков: имеющийся риск воспламенения органических веществ или их способность поддерживать горение токсичность части из применяемых органических растворителей, высокую стоимость производства из-за требований к отсутствию влажности в производственном помещении [2, 3]. К числу недостатков можно отнести и низкую рассеивающую способность (параметр ответствен за равноправное участие в электродном процессе электрохимически активных центров негладкой поверхности) и низкую электропроводность электролитов на основе органических растворителей в сравнении с водными растворами электролитов.

Применение водных электролитов призвано повысить безопасность эксплуатации и экологическую безопасность литий-ионных систем, к тому же цена водных электро-

литов значительно ниже. Такими электролитами могут служить водные растворы солей лития, в том числе не комплексных.

Выбор электродных материалов для аккумуляторов с водным электролитом ограничен окном электрохимической стабильности водных растворов, за пределами которого происходит электролиз воды с выделением H_2 (электродный потенциал водородного электрода при 25°C , В: $E = -0.0592\text{pH}$) и O_2 (электродный потенциал кислородного электрода при 25°C , В: $E = 1.229 - 0.0592\text{pH}$). Водородный показатель электролита будет определять не только возможный диапазон рабочих потенциалов, но и устойчивость в нём окисленной и восстановленной форм электродных материалов.

Первый прототип литий-ионного аккумулятора с водным электролитом предложил J. Dahn с соавторами в 1994 году [4]. В своей работе они использовали водный раствор LiNO_3 ($5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) и электродные материалы на основе LiMn_2O_4 и $\text{VO}_2(\text{B})$, но такая система оказалась не способной к длительному циклированию.

Фосфат железа(II)-лития LiFePO_4 (LFP), способный к обратимому анодному извлечению лития, и фосфат лития-титана(IV) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (LTP), способный к обратимому катодному внедрению лития, интересны прежде всего как литий-аккумулирующие электродные материалы [5, 6], а LTP – и как твёрдый электролит [7], входят в окно электрохимической стабильности воды, имеют приемлемую разность рабочих окислительно-восстановительных потенциалов относительно друг друга. LFP (теоретическая удельная ёмкость $169.9 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$) характеризуется высокой стабильностью электрохимических параметров благодаря

малым объёмным изменениям при функционировании, эксплуатационной и экологической безопасностью, экономическим преимуществом ввиду возможного применения доступного железо- и фосфорсодержащего сырья. LTP (теоретическая удельная ёмкость $138.3 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$) является наиболее подходящим анодным материалом для литий-ионных аккумуляторов с водным электролитом. Фаза характеризуется ромбоэдрической кристаллической структурой типа NASICON и может обратимо внедрять до двух ионов лития, что сопровождается процессом электродного окисления-восстановления для пары $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ [8]. LTP обладает относительно высокой ионной проводимостью, величина которой существенно зависит от примесей и предыстории (способа получения) [9].

При работе в кислой водной среде происходит химическое растворение электродных материалов и выделение H_2 . В сильнощелочной среде термодинамически возможно электродное разложение H_2O с выделением O_2 при заряде материала положительного электрода [10]. Поэтому для работы электрохимической системы на основе этих материалов необходима нейтральная или слабощелочная среда (рис. 1).

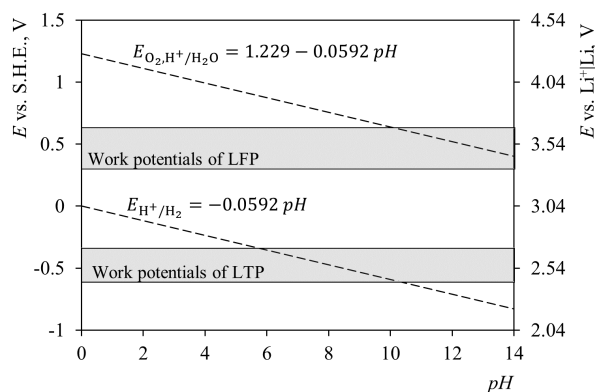


Рис. 1. Окно электрохимической стабильности воды и диапазоны рабочих потенциалов литий-аккумулирующих материалов: LiFePO_4 (LFP) и $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (LTP)

Fig. 1. Electrochemical stability of water and ranges of work potentials of the LiFePO_4 (LFP) and $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (LTP) lithium-accumulating materials

Х. Dong, Л. Chen с соавторами предложили гибкую батарею литий-ионных аккумуляторов на основе LTP в качестве анодного материала и $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ в качестве катодного материала с водным электролитом.

В качестве электролита использовали водный раствор LiNO_3 ($2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$). Макет демонстрировал отличные электрические характеристики и устойчивость к многократному сгибанию, что даёт возможность успешного применения конструкции в различной портативной технике, в том числе в качестве источника тока в электронных наручных часах [11].

J.-Y. Luo с соавторами исследовали систему $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{LiFePO}_4$ с водным раствором 1 М Li_2SO_4 с добавкой 0.1 М LiOH или без неё в трёхэлектродной ячейке. В макетах баланс электродных материалов с удельной ёмкостью каждого $110 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ по массе составлял 1 : 1 с плотностью нанесения $10 \text{ мг}/\text{см}^2$. Данная система при удалении O_2 и контроле pH демонстрирует отличную стабильность циклирования (1000 циклов с сохранением не менее 90% от начального уровня ёмкости при нормированном токе 6 C) [12]. Присутствие растворённого кислорода отвечает за саморазряд анода.

При этом рассматриваемая система с различным соотношением активных материалов не исследовалась. Между тем присутствие или функционирование одного материала может оказывать влияние на другой, в частности могут протекать побочные реакции между компонентами системы, которые могут влиять на функциональность системы в целом. Путём варьирования соотношения электродных масс можно свести к минимуму побочные процессы, оптимизировать функциональное поведение электродных материалов, добиться максимальной энергоэффективности для перезаряжаемой системы.

Предварительный учёт значений коэффициента использования, полученных по данным испытания каждого материала в полуячейках, исключая влияние продуктов функционирования противоиэлектрода, недостаточен и не может быть приведён в строгое соответствие для полной системы, поскольку в последнем случае значение

параметра является следствием из данных, определённых экспериментально именно для полной системы. Различие в кулоновской эффективности и зависимости удельной ёмкости от удельного тока для материалов положительного и отрицательного электродов также снижает степень соответствия.

Данная работа посвящается реализации электрохимической системы на основе водного электролита и модифицированных электродных материалов $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ и $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ с варьируемым балансом между ними. Вместе с этим предлагаемые конструкция макетов и методика их подготовки повышают производительность эксперимента и могут быть применены при подобном рассмотрении других электрохимических систем.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Получение и характеристика материалов $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ и $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$

Синтез материала $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ производили методом высокотемпературного карботермического восстановления с предварительной механической активацией по методике, аналогичной [13, 14]. Для получения брались вещества в стехиометрическом соотношении: Li_2CO_3 (хч, «Завод редких металлов», Россия), Fe_2O_3 (чда, «Реахим», Россия), $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (чда, «Реахим», Россия), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (чда, «Реахим», Россия). В качестве восстановителя использовали ацетиленовую сажу или лимонную кислоту (в форме моногидрата, хч, «Цитробел», Россия) в некотором избытке для получения композита $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ с заданным содержанием углерода. Механическую активацию проводили посредством планетарной мельницы-активатора АГО-2 («Новиц», Россия) стальными мелющими телами в стальных барабанах при частоте вращения водила $560 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ в течение 20 мин с применением ацетона в качестве дисперсионной сре-

ды. Отношение масс обрабатываемой смеси и мелющих тел – 1 : 10. Термообработку реакционной смеси осуществляли в трубчатой печи в атмосфере аргона с выдержкой при температуре 750°C в течение 5 ч (скорость нагрева $10^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$; охлаждение естественное).

Для получения $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ использовали Li_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и TiO_2 (анатаз, чда «НеваРеактив», Россия), взятые в стехиометрическом соотношении, а в качестве источника углерода применялся крахмал (чда, «Реахим», Россия). Смесь подвергали предварительной механической активации в режиме, аналогичном упомянутому ранее для LFP, на том же оборудовании. Термообработку в атмосфере аргона осуществляли ступенчато: нагрев от комнатной температуры со скоростью $5^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ с выдержкой в течение 4 ч при температуре 350°C последующий нагрев с той же скоростью и выдержкой при 830°C в течение 10 ч.

Фазовая идентификация полученных материалов осуществлялась рентгенофазовым анализом: $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ – на дифрактометре Xcalibur/Gemini A (Oxford Diffraction Limited, Польша), $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ – на дифрактометре Empyrean (Panalytical, Нидерланды) с применением базы данных PDF-2. Результаты характеристики материалов на основе LFP по фазовому составу и размеру областей когерентного рассеяния, отождествляемому с размером кристаллитов, представлены в [14]. В материале на основе $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ основной фазой является целевая (PDF #35–0754), вместе с тем обнаруживается примесь рутила (PDF #82–0514) (рис. 2).

Содержание аморфного углерода в материалах определяли гравиметрическим методом: в образце $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ – отделением нерастворённого остатка после кипячения в концентрированной соляной кислоте (5.0%, [13]), а в образце $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ – по изменению массы образца в результате отжига в атмосфере воздуха при температуре $550\text{--}600^\circ\text{C}$ (4.0%).

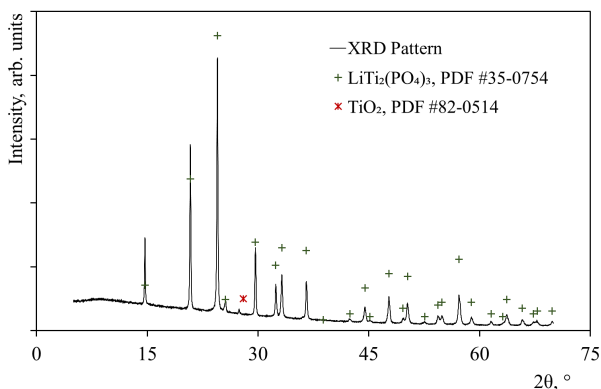


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма материала на основе $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$. $\text{CuK}\alpha$ излучение со скоростью $4^\circ \cdot \text{мин}^{-1}$ и шагом 0.013° . Регистрация осуществлена на дифрактометре Empyrean (Panalytical, Нидерланды)

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of material based on $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$. $\text{CuK}\alpha$ radiation at a rate of 4° min^{-1} and a step of 0.013° . Registration was carried out on a diffractometer of Empyrean (Panalytical, Netherlands)

Электрохимическая характеристика материалов осуществлялась методами гальваностатического циклирования (LFP, LTP) и циклической вольтамперометрии (LFP). Измерения для рабочих электродов, представлявших собой композит из активного материала, ацетиленовой сажи и поливинилиденфторида (PVDF) с массовым соот-

ношением 80 : 10 : 10, выполнялись в трёх-электродных ячейках с хлоридсеребряным электродом сравнения (ЭВЛ 1М1) с насыщенным водным раствором KCl ($\text{KCl}_{\text{нас}}$, $\text{AgCl} | \text{Ag}$), платиновым вспомогательным электродом и раствором LiNO_3 или Li_2SO_4 ($1.00 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в качестве электролита. Пространство вспомогательного электрода в ячейке отделено пористой стеклянной перегородкой. Перед измерениями ячейка продувалась аргоном, насыщенным парами применяемого электролита. Температура $(25.00 \pm 0.01)^\circ\text{C}$ во время измерений поддерживалась с помощью программируемого термостата PolyScience 9112 (США).

Электроды на основе $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ в случае с применением водного раствора LiNO_3 ($1.00 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в качестве электролита на первом цикле при нормированном токе 0.1 C демонстрируют удельную катодную ёмкость $146 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, при 1.0 C – $129 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ со снижением от цикла к циклу на $0.36 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, при 5.0 C – $95 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ со снижением от цикла к циклу на $0.45 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, при 10.0 C – $60 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ со снижением от цикла к циклу на $0.25 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ [14].

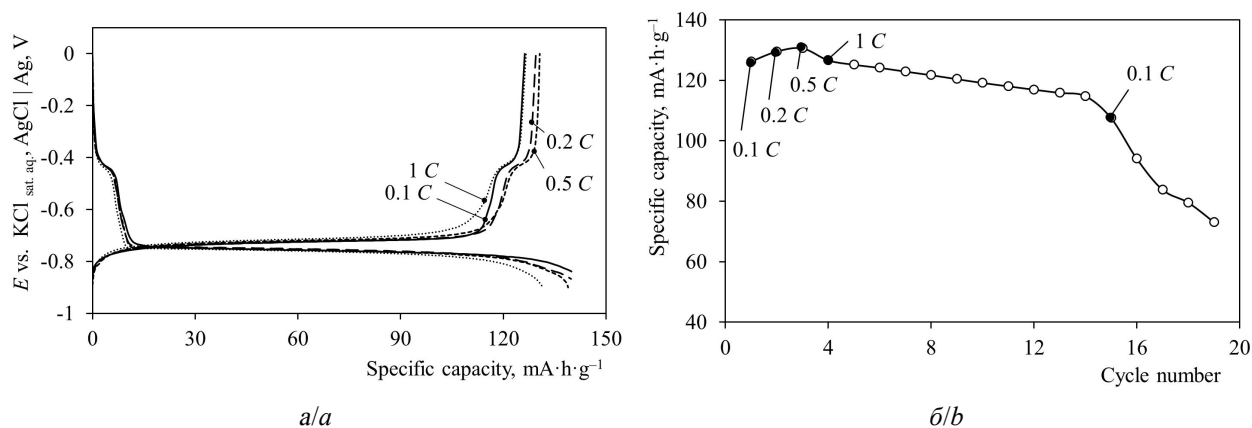


Рис. 3. Результаты гальваностатического циклирования электрода на основе $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ в водном растворе Li_2SO_4 ($1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в качестве электролита; *a* – кривые заряда и разряда *b* – зависимость удельной удельной ёмкости от номера цикла. Нормированному току 1 C соответствует удельный ток 138 мА на 1 г материала. Диапазон потенциалов – от -0.90 В до 0.00 В отн. $\text{KCl}_{\text{нас}}$, $\text{AgCl} | \text{Ag}$. Температура 25°C

Fig. 3. Results of galvanostatic cycling of an electrode based on $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ an aqueous solution of Li_2SO_4 ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) as an electrolyte; *a* – charge and discharge curves; *b* – dependence of specific anode capacity on cycle number. A normalized current of 1 C corresponds to a specific current of 138 mA per 1 g of material. Potential range – from -0.90 to 0.00 V vs. KCl_{sat} , $\text{AgCl} | \text{Ag}$. Temperature 25°C

Результаты тестирования электрода на основе образца $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ с применением водного раствора Li_2SO_4 ($1.00 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) в качестве электролита представлены на рис. 3. Кривые заряда и разряда (рис. 3, а) характеризуются плато при потенциале около -0.75 В отн. $\text{KCl}_{\text{нас}}, \text{AgCl} | \text{Ag}$ и дополнительной задержкой потенциала около -0.42 В (последняя предположительно относится к участию TiO_2 или TiO^{2+} в электрохимическом процессе в связи с наличием фазы рутила в электродном материале). Характеристичные потенциалы слабо изменяются от цикла к циклу. На первых циклах с увеличением нормированного тока от 0.1 до 0.5 С возрастает удельная анодная ёмкость материала: 0.1 С (1-й цикл) – $126 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, 0.2 С (2-й цикл) – $130 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, 0.5 С (3-й цикл) – $131 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ (рис. 3, б) Это может быть связано с уменьшением относительной скорости делитирования $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ при химическом взаимодействии с водой [12] при увеличении скорости электрохимической реакции. Последующее увеличение нормированного тока до 1.0 С и циклирование в данном режиме приводит к снижению удельной ёмкости до $127 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ на 4-м цикле и далее на $1.2 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ от цикла к циклу.

Изготовление макетов и методика их тестирования

Макеты с электродами на основе активных материалов $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ и $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ с варьируемым их соотношением по массе, но с одинаковой видимой площадью поверхности, подвергали циклированию в гальваностатическом режиме с использованием восьмиканального разрядно-зарядного модуля СТ-4008–10V-10mA-164 с блоком управления СТZWJ-4ST (Neware, Китай) в диапазоне напряжений от 0.5 до 1.3 В (10 циклов). Ток задавался исходя из видимой площади нанесённой электродной массы и плотности тока $50 \text{ мкА}/\text{см}^2$. Тестирование макетов осуществлялось при температуре $(30.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ в суховоздуш-

ном термостате ТС-1/80 СПУ («Смоленское СКТБ СПУ», Россия)

Корпусом макета служил пакет для ламинирования (Fellowes, Вьетнам) размером $75 \times 105 \text{ мм}$ и с толщиной плёнки 125 мкм . В качестве электролита использовали раствор Li_2SO_4 ($\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, чда, «Реахим», Россия) в обескислороженной дистиллированной воде ($1.00 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$). При сборке фильтровальную бумагу средней фильтрации (ОАО «МЦБК», Россия) пропитывали электролитом и размещали между заготовками электродов с одинаковой видимой площадью поверхности (рис. 4). Для дополнительной герметизации макета по периметру прокладывалась плёнка Parafilm M. Заготовка макета запаивалась прокаткой через разогретые вальцы ламинатора PDA4-230C (PingDa, Китай); температурный режим одинаков для серии испытанных макетов. Количество электролита в макете контролировалось по разности масс готового макета и всех сухих составляющих макета без электролита и составляло $0.5\text{--}1 \text{ г}$ на макет.

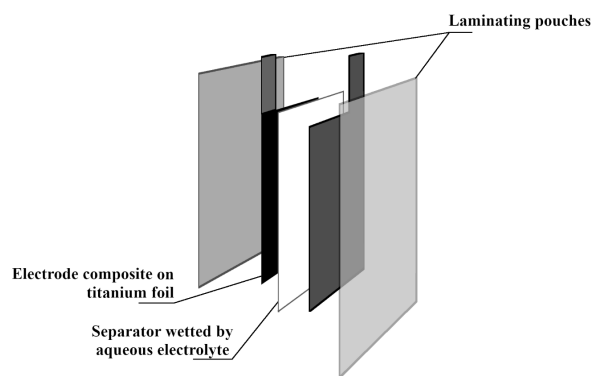


Рис. 4. Схема конструкции макета литий-ионного аккумулятора с корпусом из плёнки для ламинирования

Fig. 4. Design of a lithium-ion battery prototype with the pouch for lamination as a case

Заготовки электродов представляли собой композит из активного материала ($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ или $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$), электропроводящей добавки (Super P) и связующего (поливинилиденфторид, PVDF) с массовым соотношением $80:10:10$, иммобилизованный на одной стороне титановой фольги (BT1-0, 001 \times 104). Ком-

позит наносился на подложку в виде суспензии активного материала и электропроводящей добавки в 3%-ном растворе PVDF в N-метилпирролидоне, гомогенизированной в ультразвуковой ванне CD-4810 (CODYSON, Китай) при частоте 28 кГц в течение 20 минут. Толщину наносимого слоя электродной массы регулировали при помощи аппликатора KTQ-II, варьируя зазор в диапазоне от 300 до 500 мкм. Титановая фольга непосредственно перед нанесением на неё суспензии травилась в концентрированной HCl в контакте с никелем, многократно споласкивалась дистиллированной водой и подвергалась кратковременной сушке (5–10 минут) при 110–120°C

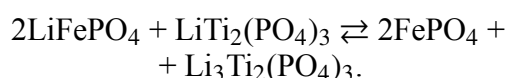
Электродные заготовки сушили в воздушной атмосфере при температуре 110–120°C в течение не менее 12 часов. Выполнением процедур взвешивания, сканирования заготовок, обработки в программе ImageJ и расчётов в табличном процессоре MS Excel 2016 определяли плотность фольги, видимую площадь и уровень нанесения активного вещества на единицу площади фольги

Необходимые операции взвешивания осуществляли на весах AXIS ANG 6100 (Польша) с неопределённостью 00001 г.

Перед сборкой макетов заготовки электродов на основе разных материалов с одинаковой видимой площадью поверхности комбинировали таким образом, чтобы было различием отношение масс (баланс) активных материалов LFP : LTP

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Напряжение разомкнутой цепи только что собранных макетов близко к 0 В. На зарядно-разрядных кривых макетов (рис. 5) присутствует протяжённое плато при напряжении 0.9–1 В, которому, очевидно, соответствует протекание основной токообразующей реакции:



По форме выделяется кривая заряда первого цикла – обнаруживаются корот-

кие участки с задержкой напряжения около 0.45 и 0.70 В (последнему нет соответствия на разрядном полуцикле и при последующем циклировании). Неизменность форм зарядных и разрядных кривых для циклов, начиная со второго, и то, что напряжение плато практически не смещается, свидетельствует о том, что наблюдаемое от цикла к циклу снижение ёмкости связано преимущественно с уменьшением доли реагента, вовлекаемого в токообразующую реакцию, либо в связи с отслаиванием электродных композитов, либо в связи с потерей контакта между частицами электропроводящей добавки и активного материала для обоих электродов или одного из них [15].

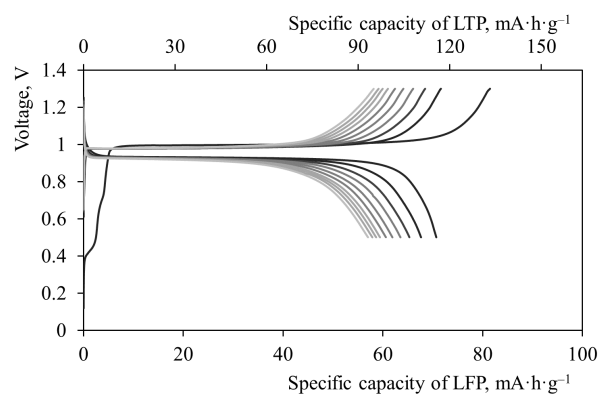


Рис. 5. Зарядно-разрядные кривые для макета с балансом LFP: LTP по массе 1.74 (плотность нанесения LFP – $6.8 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, LTP – $3.9 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$). Плотность тока – $50 \text{ }\mu\text{A}$ на 1 cm^2 видимой поверхности электродного композита. Температура 30°C

Fig. 5. Charge & discharge curves for battery prototype with LFP : LTP mass balance of 1.74 (loading level of LFP – $6.8 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, LTP – $3.9 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$). Specific current – $50 \text{ }\mu\text{A}$ per 1 cm^2 of the visible surface of the electrode composite. Temperature 30°C

Сводные результаты тестирования макетов представлены в таблице.

При сравнении результатов для разных макетов можно отметить, что с увеличением баланса LFP : LTP удельная разрядная ёмкость LTP приближается к продемонстрированной в полуячейке, практически исключавшей влияние на поведение этого материала продуктов функционирования противоиэлектрода, и принимает максимальное значение $116 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ для массового соотношения

Электрические характеристики* макетов аккумулятора на основе системы $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ | 1 М водный раствор Li_2SO_4 | $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$ с разным балансом активных материалов (плотность тока 50 мкА на 1 cm^2 видимой поверхности электрода, температура 30°C)
 Electric properties of battery prototypes based on electrochemical system of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ | aqueous Li_2SO_4 (1 mol.l⁻¹) | $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$ with the different balance of active materials (specific current of 50 μA per 1 cm^2 of the visible surface of the electrode composite, temperature of 30°C)

№ макета	Баланс LFP : LTR, г·г ⁻¹ /моль× моль ⁻¹ **	Плотность нанесения активного материала LFP/LTR, мг·см ⁻²	Удельная ёмкость LTR при заряде/разряде, мА·ч·г ⁻¹		Удельная ёмкость LFP при заряде/разряде, мА·ч·г ⁻¹		Ёмкость при заряде/разряде, отнесённая к сумме масс LFP и LTR, мА·ч·г ⁻¹		Среднее напряжение заряда/разряда, В		Кулоновская эффективность, %		Отдача по энергии, %	
			1-й цикл	10-й цикл	1-й цикл	10-й цикл	1-й цикл	10-й цикл	1-й цикл	10-й цикл	1-й цикл	10-й цикл	1-й цикл	10-й цикл
1 ^a	0.33/0.8	1.1/3.4	26/15	7/7	84/47	24/23	20/11	6/5	0.87/0.88	1.07/0.83	56	97	56	75
2 ^a	0.44/1.1	2.7/6.0	45/35	22/21	97/76	47/46	31/24	15/14	0.95/0.91	1.04/0.83	79	98	75	78
3 ^a	0.51/1.3	3.3/6.5	50/40	25/25	100/80	50/49	33/27	17/16	0.96/0.91	1.03/0.83	80	98	75	79
4 ^a	0.59/1.4	2.5/4.2	41/39	31/31	67/63	51/50	26/24	19/19	1.02/0.84	1.04/0.82	94	99	77	78
5 ^b	0.74/1.8	7.0/9.6	70/61	52/51	95/82	70/68	40/35	30/29	1.00/0.88	1.06/0.86	86	98	76	78
6 ^a	0.79/1.9	4.3/5.4	51/43	26/26	65/54	33/33	29/24	15/14	1.00/0.89	1.03/0.83	84	98	74	79
7 ^b	0.85/2.1	7.0/8.3	60/47	49/48	70/55	58/56	32/25	27/26	1.04/0.84	1.12/0.81	78	98	63	71
8 ^a	0.86/2.1	4.8/5.6	56/37	26/25	62/41	29/28	30/20	14/13	0.99/0.87	1.11/0.80	66	98	58	71
9 ^a	0.90/2.2	4.1/4.6	59/50	31/30	66/55	34/34	31/26	16/16	1.00/0.89	1.03/0.83	84	98	74	79
10 ^b	0.93/2.3	6.6/7.1	86/73	66/65	95/81	73/72	45/38	35/34	1.00/0.88	1.07/0.86	85	98	75	79
11 ^a	1.01/2.5	4.8/4.7	115/97	65/64	119/101	67/66	58/50	33/33	0.99/0.90	1.02/0.84	85	99	77	81
12 ^a	1.07/2.6	5.7/5.3	100/85	62/61	101/86	63/62	50/43	31/31	1.01/0.89	1.02/0.85	85	98	75	81
13 ^a	1.10/2.7	4.5/4.1	76/73	64/62	64/62	54/53	35/33	29/29	1.03/0.83	1.04/0.82	96	98	78	77
14 ^a	1.12/2.7	5.4/4.9	118/103	77/75	104/90	67/66	55/48	36/35	1.00/0.90	1.03/0.84	87	98	79	81
15 ^a	1.16/2.9	6.6/5.7	111/96	71/71	105/91	67/67	54/47	35/34	1.02/0.89	1.03/0.85	86	99	76	83
16 ^a	1.21/3.0	5.4/4.5	97/84	57/55	83/72	48/47	45/39	26/25	0.98/0.90	1.02/0.85	86	98	79	81
17 ^a	1.22/3.0	6.9/5.6	108/92	63/63	123/104	72/72	58/49	34/34	1.00/0.90	1.01/0.85	85	100	77	84
18 ^a	1.33/3.3	4.0/3.0	105/91	68/66	81/70	52/50	46/40	29/28	1.00/0.89	1.03/0.84	87	97	78	80
19 ^b	1.46/3.6	6.5/4.5	85/72	91/89	57/49	61/60	34/29	37/36	1.03/0.85	1.12/0.84	85	98	71	74
20 ^b	1.50/3.7	8.9/5.9	79/60	79/78	56/43	56/56	33/25	33/32	1.03/0.84	1.11/0.81	77	98	62	72
21 ^a	1.52/3.7	6.4/4.2	121/105	86/84	80/69	57/55	48/41	34/33	1.00/0.91	1.01/0.87	86	97	79	83
22 ^a	1.74/4.3	6.8/3.9	133/116	95/93	81/71	58/57	51/44	36/35	0.99/0.90	1.02/0.86	87	98	79	83
23 ^b	2.15/5.3	8.1/3.8	109/92	99/97	52/43	47/46	35/30	32/31	1.02/0.86	1.07/0.85	84	98	71	78

Примечание. *Приведены округлённые значения величин, при расчётах и построении диаграмм округление не производилось. **Поскольку коэффициенты использования LFP и LTR, продемонстрированные при их тестировании в полуэлементах, близки между собой при малых нормированных токах и составляют около 90%, баланс по количеству примерно соответствует балансу по продемонстрированной в полуэлементах ёмкости. ^aВ макет заложен LFP, полученный с применением лимонной кислоты. ^bВ макет заложен LTR, полученный с применением ацетиленовой сажи.

1.74 (баланс по количеству вещества, примерно соответствующий балансу по ёмкости материалов в полуячейках, – 4.3). Это значение более чем в 2 раза превышает необходимое по стехиометрии токообразующей реакции. Вместе с этим разрядная ёмкость, приведённая к единице массы LFP, значительно меньше продемонстрированной в полуячейке, и изменяется в широком диапазоне от 41 до $104 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ без значимой корреляции с балансом активных материалов. Коэффициент использования LTP в макетах аккумулятора максимален на уровне 85%, а для LFP не превышает 62% даже для макетов с избытком LTP.

Для энергоаккумулирующего устройства важен не просто уровень удельной ёмкости отдельного электродного материала, представляет интерес ёмкость в расчёте на единицу массу всей электрохимической системы. В связи с этим ёмкость, отнесённая к сумме масс активных материалов в тестовом макете аккумулятора, может служить более представительной характеристикой при оптимизации соотношения активных материалов. При сравнении протестированных макетов по этой величине можно отметить нерегулярное увеличение её значения с увеличением соотношения LFP : LTP. Подобная нерегулярно возрастающая зависимость обнаруживается и для относительной стабильности ёмкости: разрядная ёмкость макета с балансом LFP : LTP = 0.33 на 10-м цикле составляет не более 50% от таковой на 1-м цикле, для макета с балансом 2.15 – близка к начальному уровню (для некоторых макетов отмечается рост ёмкости от цикла к циклу).

Средние напряжения заряда и разряда практически не зависят от баланса активных материалов (значимо выделяется по этим характеристикам только макет с наибольшим избытком LTP). С учётом упомянутых выше нерегулярно возрастающих зависимо-

стей удельной ёмкости LTP, отношения ёмкости макета к сумме масс активных материалов и стабильности ёмкости при циклировании от баланса LFP : LTP можно сделать заключение, что и соответствующие параметры удельной энергии характеризуются подобным стохастическим возрастанием.

Зависимость отдачи по ёмкости и энергии от баланса активных материалов не прослеживается. Кулоновская эффективность на 1-м цикле составляет в среднем 85%, при циклировании возрастает и на 10-м цикле – 98%. Отдача по энергии – в среднем 77% на 1-м цикле и 81% на 10-м цикле.

Заметно отсутствие корреляции демонстрируемых характеристик макета с уровнем нанесения активных материалов на токоотвод. Это позволяет при рассмотрении серии протестированных макетов полагать рандомизированным этот фактор в диапазонах от 1.1 до $8.9 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (среднее значение 5.4, стандартное отклонение 1.9, коэффициент асимметрии¹ – 0.36) для электродов на основе $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ и от 3.0 до $9.6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (среднее значение 5.2, стандартное отклонение 1.5, коэффициент асимметрии 1.2) для электродов на основе $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$. При таком подходе будет рандомизированным и ток, нормированный на массу активного материала, в диапазоне от 0.033 до 0.26 C для электродов на основе LFP, в диапазоне от 0.038 до 0.12 C для электродов на основе LTP. Вместе с этим, по сравнительно малой выборке (6 макетов с LFP, полученным с применением ацетиленовой сажи, и 17 макетов с LFP, полученным с применением лимонной кислоты) для макетов с электродами на основе материалов LFP, полученных с применением разных восстановителей, мы не видим значимого различия по стохастическим зависимостям электрических свойств от баланса LFP : LTP, поэтому для рассмотрения серии

¹ Коэффициент асимметрии – мера асимметрии функции распределения случайной величины. Оценивался с применением функции «СКОС» в Microsoft Excel. Отрицательный коэффициент соответствует тому, что среднее значение меньше значения с наибольшей плотностью вероятности, а положительный – больше. Абсолютное значение коэффициента, меньшее 0.25 в диапазоне от 0.25 до 0.5 или большее 0.5, указывает, соответственно, на незначительную, умеренную или существенную асимметрию распределения. Нормальному распределению соответствует коэффициент асимметрии, равный нулю.

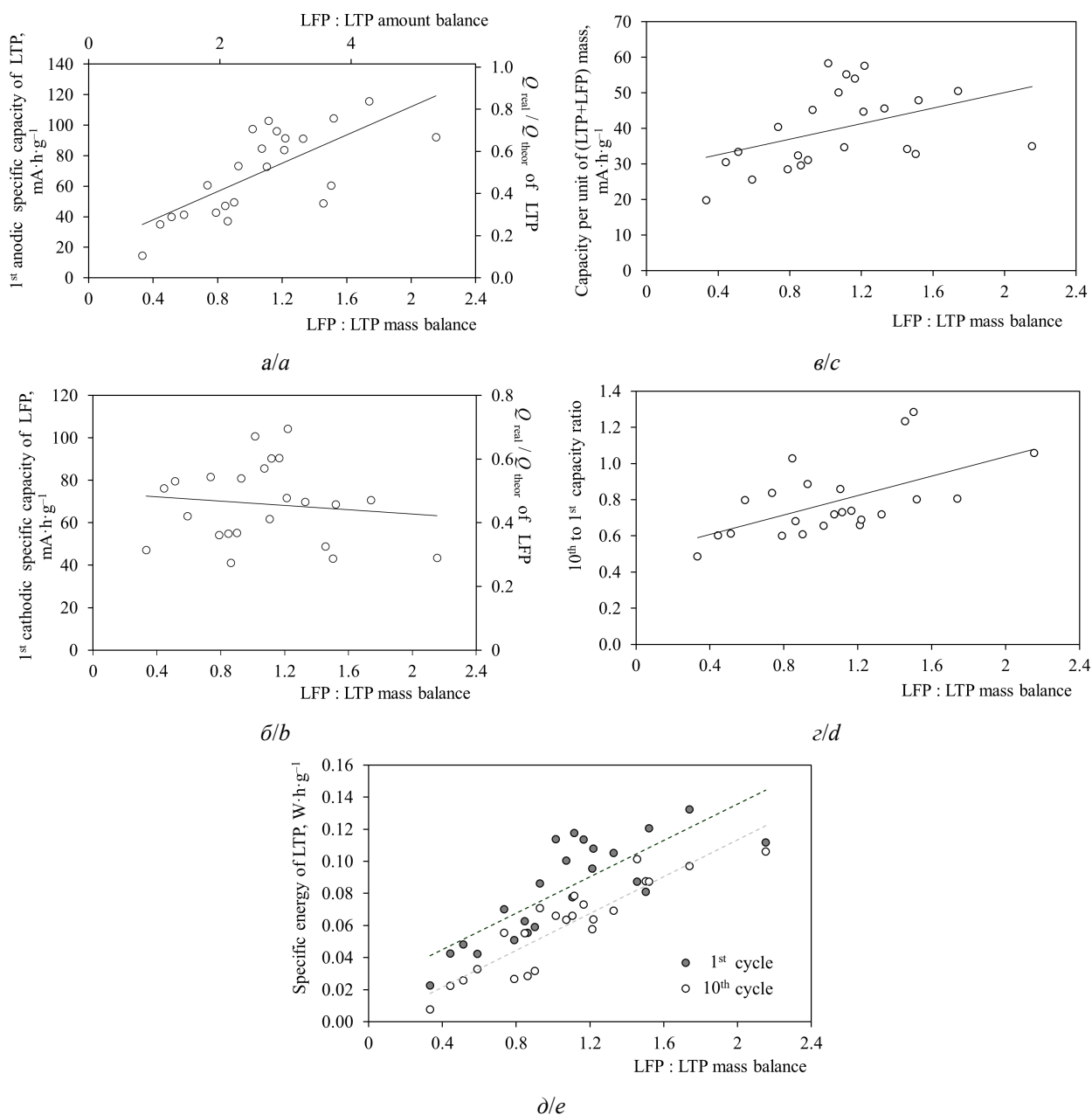


Рис. 6. Нерегулярные зависимости электрических свойств макетов аккумулятора на основе системы $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 | 1 \text{ M водный раствор } \text{Li}_2\text{SO}_4 | \text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$ от баланса активных материалов: начальной анодной ёмкости и коэффициента использования (а – для материала на основе $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$; б – для материала на основе $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$); в – ёмкости макета, приведённой к единице суммы масс активных материалов; г – отношения ёмкости макета на 10-м цикле к ёмкости макета на 1-м цикле; д – удельной энергии материала на основе $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ на 1-м и 10-м циклах. Плотность тока 50 мкА на 1 см^2 видимой поверхности электродного композита, диапазон напряжений от 0.50 до 1.30 В. Температура 30°C

Fig. 6. Irregular dependence of electric properties of battery prototypes based on electrochemical system of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3 | \text{aqueous } \text{Li}_2\text{SO}_4 (1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}) | \text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$ on the balance of active materials: 1st anodic specific capacity and efficiency (a – for material based on $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$; b – for material based on $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$); c – the capacity of the battery prototype referred to the mass of the active materials; d – the ratio of the battery prototype capacity on the 10th cycle to the one on the 1st cycle; e – specific energy of material based on $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ at 1st and 10th cycles. Specific current of $50 \text{ }\mu\text{A}$ per 1 cm^2 of the visible surface of the electrode composite, voltage range of 0.50 to 1.30 V. Temperature 30°C

макетов предыстория LFP также может быть рандомизирована.

На рис. 6 продемонстрированы обсуждавшиеся выше стохастические закономерности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Авторами была реализована электрохимическая система на основе LiFePO_4 и $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ и водного электролита в виде тестовых макетов с упрощёнными конструкцией и способом изготовления. При сравнении макетов с разным соотношением активных материалов по массе выявлены положительные корреляции между балансом активных веществ и реализованными электрическими характеристиками системы. С увеличением баланса LFP : LTP по массе от 0.33 до 2.15 стохастически возрастают начальная удельная ёмкость и удельная энергия LTP, удельная ёмкость и удельная энергия всего макета, отдача по ёмкости и по энергии, улучшается стабильность

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы статьи выражают благодарность кандидату физико-математических наук И. А. Бобрикову за регистрацию рентгенограмм.

характеристик при циклировании. Вместе с этим наблюдается значимо заниженный уровень реализации ёмкости LFP в макете с LTP в сравнении с тем, что наблюдался при тестировании электродов на его основе в ячейке, исключавшей влияние на его поведение продуктов функционирования противоиэлектрода.

Предложенный подход изготовления макетов аккумулятора, подразумевающий использование плёнки для ламинирования в качестве корпуса, фильтровальной бумаги в качестве сепаратора и ламинатора для герметизации, позволяет быстро осуществить эксперимент по предварительной оптимизации соотношения реагентов токообразующей реакции. Мы полагаем, что после актуализации подобный приём может быть реализован и при исследовании других электрохимических систем, применение которых предполагается в энергоаккумулирующих устройствах, в том числе с неводными электролитами.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors want to thank Ivan A. Bobrikov for registration of X-ray diffraction data.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cell having current cutoff valve. Pat. 0364995B1, № 89119366.6; filed 18.10.1989; publ. 25.04.1999. URL: <https://patents.google.com/patent/EP0364995B1/fr?oq=0364995> (дата обращения: 10.10.2019).
2. Tarascon J. M., Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // Nature. 2001. Vol. 414. P. 359–367.
3. Saw L. H., Ye Y., Tay A. A. O. Integration issues of lithium-ion battery into electric vehicles battery pack // J. Clean. Prod. 2016. Vol. 113. P. 1032–1045.
4. Li W., Dahn J. R., Wainwright D. S. Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes // Science. 1994. Vol. 264, № 5162. P. 1115–1118.
5. Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. ÛB. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144, № 4. P. 1188–1194.
6. Delmas C., Nadiri A., Soubeyroux J. L. The NASICON-type titanium phosphates $\text{ATi}_2(\text{PO}_4)_3$ (A = Li, Na) as electrode materials // Solid State Ionics. 1988. Vol. 28–30. P. 419–423.
7. Осинцев Д. И., Девяткина Е. Т., Уваров Н. Ф., Косова Н. В. Литий титанофосфат в качестве катода, анода и электролита для литиевых аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2005. Т. 5, № 2. С. 139–145.
8. Martínez-Juárez A., Pecharrromán C., Iglesias J. Relationship between Activation Energy and Bottleneck Size for Li^+ Ion Conduction in NASICON Materials of Composition $\text{LiMM}'(\text{PO}_4)_3$; M, M' Ge, Ti, Sn, Hf // J. Phys. Chem. B. 1998. Vol. 102, № 2. P. 372–375.
9. Liu L., Zhou M., Wang G., Guo H., Tian F., Wang X. Synthesis and characterization of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ nanocomposite as lithium intercalation electrode materials // Electrochim. Acta. 2012. № 70. P. 136–141.

10. Kim H., Hong J., Park K. Y., Kim H., Kim S. W., Kang K. Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114, № 23. P. 11788–11827.

11. Dong X., Chen L., Su X., Wang Y., Xia Y. Flexible Aqueous Lithium-Ion Battery with High Safety and Large Volumetric Energy Density // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. Vol. 55. P. 7474–7477.

12. Luo J. Y., Cui W. J., He P., Xia Y. X. Raising the cycling stability of aqueous lithium-ion batteries by eliminating oxygen in the electrolyte // *Nature Chemistry*. 2010. Vol. 2. P. 760–765.

13. Грдина Н. А., Романова В. О., Чуриков М. А., Чуриков А. В., Иванничева И. А., Запис К. В., Вольнский В. В., Клюев В. В. Исследование катодного ма-

териала $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ для литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*. 2013. Т. 13, № 4. С. 181–186.

14. Булюкина В. А., Ушаков А. В., Чуриков А. В. Функциональное поведение материалов на основе фосфата железа(II)-лития со структурой трифилит в литий-аккумулирующей системе с водным электролитом // *Электрохимическая энергетика*. 2017. Т. 17, № 1. С. 37–55. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2017-1-37-55>

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

REFERENCES

1. Oishi S., Abe T., Nagaura T., Watanabe M. Cell having current cutoff valve, EP 0364995B1, Apr 25, 1990. Available at: <https://patents.google.com/patent/EP0364995B1/fr?q=0364995> (accessed 10 October 2019).

2. Tarascon J. M., Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, vol. 414, pp. 359–367.

3. Saw L. H., Ye Y., Tay A. A. O. Integration issues of lithium-ion battery into electric vehicles battery pack. *J. Clean. Prod.*, 2016, vol. 113, pp. 1032–1045.

4. Li W., Dahn J. R., Wainwright D. S. Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes. *Science*, 1994, vol. 264, no. 5162, pp. 1115–1118.

5. Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, no. 4, pp. 1188–1194.

6. Delmas C., Nadiri A., Soubeyroux J. L. The NASICON-type titanium phosphates $\text{ATi}_2(\text{PO}_4)_3$ (A = Li, Na) as electrode materials. *Solid State Ionics*, 1988, vol. 28–30, pp. 419–423.

7. Osintsev D. I., Devyatkina Ye. T., Uvarov N. F., Kosova N. V. Lithium titanophosphate as a cathode, anode and electrolyte for lithium batteries. *Electrochemical Energetics*, 2005, vol. 5, no. 2, pp. 139–145 (in Russian).

8. Martínez-Juárez A., Pecharrromán C., Iglesias J. Relationship between Activation Energy and Bottleneck Size for Li^+ Ion Conduction in NASICON Materials of Composition $\text{LiMM}'(\text{PO}_4)_3$; M, M' Ge, Ti, Sn, Hf. *J. Phys. Chem. B*, 1998, vol. 102, no. 2, pp. 372–375.

9. Liu L., Zhou M., Wang G., Guo H., Tian F., Wang X. Synthesis and characterization of

$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ nanocomposite as lithium intercalation electrode materials. *Electrochim. Acta*, 2012, no. 70, pp. 136–141.

10. Kim H., Hong J., Park K. Y., Kim H., Kim S. W., Kang K. Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries. *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, no. 23, pp. 11788–11827.

11. Dong X., Chen L., Su X., Wang Y., Xia Y. Flexible Aqueous Lithium-Ion Battery with High Safety and Large Volumetric Energy Density. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, vol. 55, pp. 7474–7477.

12. Luo J. Y., Cui W. J., He P., Xia Y. X. Raising the cycling stability of aqueous lithium-ion batteries by eliminating oxygen in the electrolyte. *Nature Chemistry*, 2010, vol. 2, pp. 760–765.

13. Gridina N. A., Romanova V. O., Churikov M. A., Churikov A. V., Ivanishcheva I. A., Zapsis K. V., Volynskiy V. V., Klyuyev V. V. Investigation of cathode material $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ for lithium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2013, vol. 13, no. 4, pp. 181–186 (in Russian).

14. Bulyukina V. A., Ushakov A. V., Churikov A. V. Functional behavior of the materials based on iron(II)-lithium phosphate with the trifilite structure in the lithium accumulatory system with aqueous electrolyte. *Electrochemical Energetics*, 2017, vol. 17, no. 1, pp. 37–55 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2017-1-37-55>

15. Kulova T. L., Skundin A. M. A simple method for diagnosing the causes of electrode degradation during cycling of lithium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 2011, vol. 11, no. 4, pp. 171–178 (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Харчикова Евгения Витальевна – магистрант кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», г. Саратов. Служебный тел.: +7 (8452) 51-64-13, e-mail: b1708637@mail.ru

Булюкина Виктория Александровна – инженер-исследователь II категории, Научно-исследовательский институт химических источников тока (акционерное общество), г. Саратов. Служебный тел.: +7 (8452) 96-17-00, e-mail: buluykinavika@mail.ru

Ушаков Арсений Владимирович – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», г. Саратов. Служебный тел.: +7 (8452) 51-64-13, e-mail: arsenivushakov@ya.ru

Библиографическое описание статьи

Харчикова Е. В., Булюкина В. А., Ушаков А. В. Электрохимическая система $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ | водный раствор 1 М Li_2SO_4 | LiFePO_4 и макеты литий-ионного аккумулятора на её основе // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19, № 4. С. 173–185. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-173-185>

For citation

Kharchikova E. V., Bulyukina V. A., Ushakov A. V. Electrochemical System of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ | 1 M Aqueous Li_2SO_4 | LiFePO_4 and Prototypes of the Lithium-Ion Battery Based on it. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 4, pp. 173–185 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-173-185>