

УДК 541.136

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА  $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$  ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВН. А. Гридина, В. О. Романова, М. А. Чуриков, А. В. Чуриков , И. А. Иванищева, К. В. Записис, В. В. Волынский<sup>1</sup>, В. В. Ключев<sup>1</sup>*Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского  
410012, Россия, Саратов, ул. Астраханская, 83*<sup>1</sup>*ОАО «Завод автономных источников тока»  
410015, Россия, Саратов, ул. Орджоникидзе, 11*

✉ E-mail: churikovav@inbox.ru

Поступила в редакцию 03.06.2013 г.

Методом механохимической активации с карбохимическим восстановлением был синтезирован ряд твёрдых фаз — смешанных фосфатов лития–железа–марганца с общей формулой  $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) с углеродным покрытием поверхности частиц. Синтезированные смешанные фосфаты были исследованы в качестве перспективных катодных материалов для литий-ионного аккумулятора. Показан положительный эффект замещения относительно небольшой доли железа на марганец, что улучшает электрохимические показатели в режиме токовых нагрузок до 10С. Наиболее высокая разрядная ёмкость (более 160 мА·ч/г в режиме C/10, около 100 мА·ч/г в режиме 10С) и стабильность циклирования (темп снижения ёмкости менее 0.05 мА·ч/г за цикл в режиме 10С) были установлены для слабодопированного катодного материала состава  $\text{LiMn}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{PO}_4$ .

*Ключевые слова:* литий-ионный аккумулятор, катодные материалы, оливин, допирование, твердофазный синтез.

A STUDY ON  $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$  AS A CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM-ION BATTERIESN. A. Gridina, V. O. Romanova, M. A. Churikov, A. V. Churikov , I. A. Ivanishcheva, K. V. Zapsis, V. V. Volynsky<sup>1</sup>, V. V. Klyuev<sup>1</sup>*Saratov State University, Russia, 410012, Saratov, Astrakhanskaya St., 83*<sup>1</sup>*JSC «Zavod AIT», Russia, 410015, Saratov, Ordzhonikidze St., 11*

✉ E-mail: churikovav@info.sgu.ru

Received 03.06.2013

A series of solid phases (mixed lithium-iron-manganese phosphates) of the common formula  $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) with a carbon coating on the particle surface was synthesized by mechanochemical activation with carbothermal reduction. The synthesized mixed phosphates were examined as promising cathode materials for lithium-ion batteries. The positive effect of replacement of a rather small fraction of iron by manganese is shown, which improves the electrochemical performance at the rates C/10–10C. The highest discharging capacity (above 160 mAh/g at the C/10 rate, about 100 mAh/g at the 10C rate) and cycling stability (the capacity decrease rate less than 0.05 mAh/g per cycle at the 10 C rate) were established for the weakly doped cathode material  $\text{LiMn}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{PO}_4$ .

*Key words:* lithium-ion battery, cathode materials, olivine, doping, solid-state synthesis.

## ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых материалов для обратимых электрохимических систем, исследование процессов в этих материалах и системах являются актуальными направлениями научных исследований в области физической химии, электрохимии и материаловедения. В рамках этой проблемы в мировой литературе опубликовано большое число работ, посвящённых различным аспектам электрохимического поведения соединений внедрения лития в контакте с неводными электролитами. Наиболее важный фундаментальный аспект — синтез и модификация новых материа-

лов, исследование процессов переноса в таких материалах и электрохимических системах на их основе [1–8].

В настоящее время одним из наиболее востребованных материалов катода литий-ионного аккумулятора (ЛИА) является оливин  $\text{LiFePO}_4$  — фосфат лития железа (II) с теоретической ёмкостью 170 мА·ч/г, характеризующийся высокой стабильностью циклирования, в том числе при большой токовой нагрузке и повышенной температуре [9]. Работы, направленные на полную реализацию возможностей катодного материала со структурой оливина, ведутся по трём основным направлениям: 1) созда-

ние новых или модернизация существующих методов синтеза, позволяющих получить материал с малым размером частиц для сокращения расстояния для электронного и литий-ионного транспорта [10, 11]; 2) увеличение электропроводности катодного материала путём покрытия его частиц углеродом, оксидами металлов, полимерами и т. д. [12–14]; 3) допирование матрицы оливина катионами других металлов (Na, Ti, Zn, Mg, W, Al, Ga, Zr, Nb, Ta) для увеличения электронной проводимости [15–25]. Эти три направления сочетаются в настоящей работе.

Для увеличения скорости диффузии ионов  $\text{Li}^+$  в кристаллической структуре и улучшения электронной и ионной проводимости материала реализуются четыре подхода к допированию матрицы оливина  $\text{LiFePO}_4$ : либо допант занимает позиции Fe (примеры:  $\text{LiFe}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{PO}_4/\text{C}$ , где  $x = 0.01\text{--}0.04$ ,  $y = 0.04\text{--}0.01$  [26],  $\text{LiFe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Co}_{1/4}\text{Ni}_{1/4}\text{PO}_4/\text{C}$  [27]), либо замещает атомы Li в структуре оливина ( $\text{Li}_{1-3x}\text{Al}_x\text{FePO}_4$ ,  $\text{Li}_{1-4x}\text{Zr}_x\text{FePO}_4$ ,  $\text{Li}_{1-6x}\text{W}_x\text{FePO}_4$  [28],  $\text{Na}_{1/8}\text{Li}_{1-1/8}\text{FePO}_4$  [29]), либо вводится на позиции аниона ( $\text{LiFePO}_{4-1/32}\text{F}_{1/32}$  [29]), либо применяется совместное допирование позиций (например,  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{PO}_4/\text{C}$ , где  $x = 0.00, 0.01, 0.03, 0.05$  [22]). В настоящей работе использован наиболее эффективный способ — замещение атомов железа на атомы другого переходного металла, в качестве которого был выбран марганец.

Целью работы являлся синтез ряда твёрдых фаз — смешанных фосфатов лития–железа–марганца с общей формулой  $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) с последующим изучением синтезированных материалов при их использовании в электродах ЛИА. Синтез проводился твердофазным методом с механохимической активацией и карботермическим восстановлением [10]. Детальное описание механизма протекающих при синтезе процессов и их термодинамический расчёт представлены в работах [30–33].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходная смесь прекурсоров для синтеза всех образцов  $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$  состояла из карбоната лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , оксида железа (III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , дигидрофосфата аммония  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , для получения допированной серии ( $y \neq 0$ ) дополнительно использовался ацетат марганца  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Для повышения электропроводности готового продукта в исходную смесь в качестве источника углеродного покрытия добавлялась лимонная кислота  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Применялся метод карботермического восстановления с предварительной механической активацией. Смесь прекурсоров измельчалась

и перетирались в среде ацетона в течение 20 мин в мельнице-активаторе АГО-2 при частоте вращения 560 об/мин с последующим отжигом полученной смеси при  $750^\circ\text{C}$  в трубчатой печи с непрерывной продувкой аргоном в течение 10 ч (скорость нагрева до заданной температуры составляла 10С/мин). Содержание углерода в образцах определялось химическим анализом.

Активная масса рабочего электрода готовилась смешением 80% катодного материала, 10% поливинилиденфторида, растворённого в N-метилпирролидоне, и 10% ацетиленовой сажи с ультразвуковой гомогенизацией. Суспензия наносилась на алюминиевую подложку и высушивались при  $120^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 12 ч. Площадь рабочего электрода составляла  $1\text{ см}^2$ . Электрохимические измерения выполнялись в герметичных трёхэлектродных ячейках со вспомогательным электродом и электродом сравнения из лития, собранных в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона. В качестве электролита применялся 1 М раствор  $\text{LiPF}_6$  в смеси этиленкарбоната, диэтилкарбоната и диметилкарбоната в объёмном соотношении 1 : 1 : 1. Температура  $30.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ . Гальваностатическое циклирование ячеек проводилось на зарядно-разрядных модулях УЗР 0.03–10 (Бустер СПб). Первый зарядно-разрядный цикл осуществлялся током 0.1С, последующие — 0.2С (1 цикл), 0.5С (1 цикл), 1С (15 циклов), 5С (15 циклов) и 10С (15 циклов) в диапазоне потенциалов 2.6–4.3 В, кроме образца состава  $\text{LiMnPO}_4$ , для которого верхняя граница была поднята до 4.6 В (потенциалы в тексте приведены относительно литиевого электрода сравнения).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, а представлены типичные зарядно-разрядные кривые электрода  $\text{LiFePO}_4$ . Гальваностатические кривые характеризуются наличием задержки потенциала при 3.46 В, соответствующей обратному фазовому переходу [14–16]. Согласно [34], процесс экстракции лития из  $\text{LiFePO}_4$  в процессе заряда соответствует двухфазному механизму и может быть записан как



а процесс внедрения лития в структуру  $\text{FePO}_4$  при разряде:



Для марганецсодержащих оливинов (рис. 1, б) на зарядно-разрядных кривых наблюдаются два плато: при  $\approx 3.5$  В, что соответствует окислению  $\text{Fe}^{2+}$

в  $\text{Fe}^{3+}$  (удалению  $\text{Fe}^{2+} + e_g \downarrow$  электронов), и при  $\approx 4$  В, что связано с переходом  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{Mn}^{3+}$  (удалению  $\text{Mn}^{2+} + e_g \uparrow$  электронов) [28]. Следует отметить, что для соединения  $\text{LiMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{PO}_4$  потенциал плато на 0.05 В положительнее, чем у недопированного  $\text{LiFePO}_4$ , а потенциал обратимого перехода  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  сдвигается с 3.97 В для  $\text{LiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4$  до 4.19 В для  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ , что в целом согласуется с результатами [28].

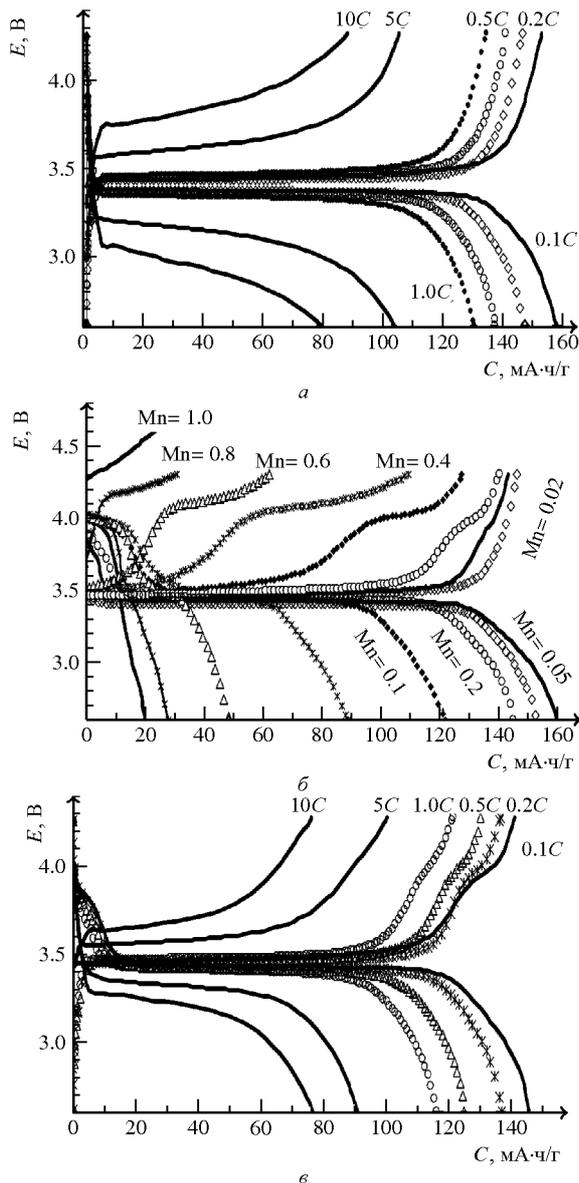
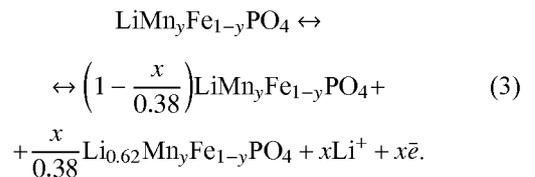


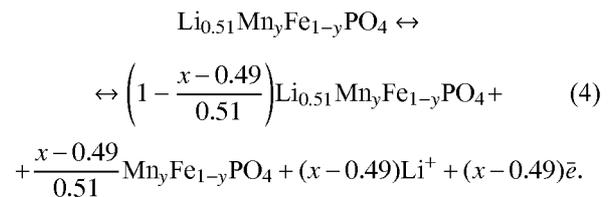
Рис. 1. Зарядно-разрядные кривые образцов  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  (а), переменного состава  $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4/\text{C}$  (б) и  $\text{LiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4/\text{C}$  (в). Измерено при разной токовой нагрузке (а, в) (токи указаны на рисунке) и в режиме 0.1С с разным содержанием марганца в составе катодного материала (б) (содержание Mn указано на рисунке). Диапазон потенциалов 2.6 В – 4.3 В, кроме образца  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$ : 2.6 В – 4.6 В. Температура 30 °С

В отличие от недопированного трифилита  $\text{LiFePO}_4$  с двухфазным механизмом внедрения/экс-

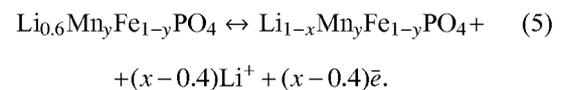
тракции  $\text{Li}^+$  почти во всём диапазоне концентраций лития, соединения состава  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$  образуют группу новых катодных материалов ЛИА с широкими однофазными областями [21,35]. На примере образца состава  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  [36] исследован механизм реакций, протекающих в двухфазной и однофазной областях. В общем виде схема реакций для соединения  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$  в двухфазной области может быть представлена следующим образом. При  $0.0 \leq x \leq 0.38$  реакция протекает за счёт обратимого редокс-перехода  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , например:



При  $0.49 \leq x \leq 1.0$  реакция протекает за счёт обратимого редокс-перехода  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ , например:



В однофазной области при  $0.4 < x < 0.5$  одновременно протекают реакции перехода  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  по схеме



Было установлено, что делитированная фаза  $\text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$  при  $0 \leq y \leq 0.8$  сохраняет структуру оливина (орторомбическая сингония, пространственная группа  $Pnma$ ) [37]. Дальнейшее увеличение доли марганца ( $y > 0.8$ ) приводит к снижению ёмкости и неспособности материала обратимо и стабильно циклироваться (таблица). Такое поведение обусловлено разрушением структуры делитированной фазы, так как уже при критической концентрации допанта  $y_k = 0.6$  все ионы  $\text{Mn}^{3+}$  переходят из высокоспинового в низкоспиновое состояние, что приводит к различию в ионных радиусах  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$ , вызывая тем самым появление деформаций и напряжений в структуре [37]. Вследствие этого, если углеродсодержащий материал  $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$  обладает электрохимической активностью на уровне 30% от теоретической ёмкости (режим заряда и разряда 0.1С), углеродсодержащие композиции  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$  и  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  уже практически неработоспособны (рис. 2, таблица).

Зарядно-разрядные характеристики синтезированных материалов состава  $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ , где  $0 \leq y \leq 1$

Состав конечного продукта	Содержание С, %	Начальная удельная ёмкость при различной токовой нагрузке (мА·ч/г)/средняя скорость снижения ёмкости за цикл (мА·ч/г)					
		0.1C	0.2C	0.5C	1C	5C	10C
$\text{LiFePO}_4/\text{C}$	5.08	156	149	139	132/0.14	108/0.47	89/0.47
		158	147	137	131/0.40	104/0.24	79/0.31
$\text{LiMn}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4/\text{C}$	3.73	153	147	138	130/0.33	102/0.30	82/0.26
		158	150	138	127/0.35	95/0.40	71/0.42
$\text{LiMn}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{PO}_4/\text{C}$	4.97	160	152	140	134/0	111/0.1	96/0.05
$\text{LiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4/\text{C}$	4.17	146	137	125	117/0	91/0.05	76/0.16
$\text{LiMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$	4.03	133	125	112	101/0.1	—	—
		123	118	100	86/0	54/0.03	38/0.1
$\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4/\text{C}$		90	74	60	52/ 0.02	—	—
$\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$		50	39	30	26/0.01	—	—
$\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$	3.59	29	18	9	5	—	—
$\text{LiMnPO}_4/\text{C}$	4.48	22	13	8	5	—	—

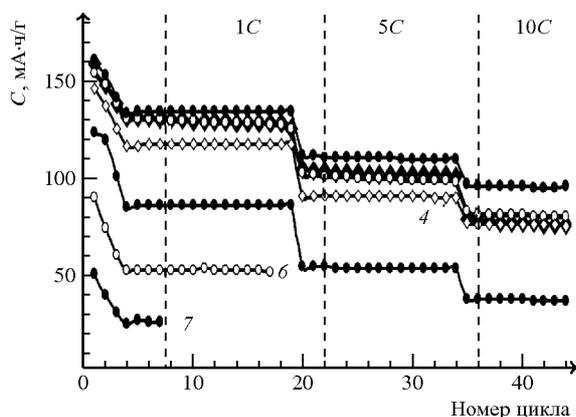


Рис. 2. Изменение циклируемой ёмкости для электродов различного состава: 1 —  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ; 2 —  $\text{LiMn}_{0.02}\text{Fe}_{0.98}\text{PO}_4/\text{C}$ ; 3 —  $\text{LiMn}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{PO}_4/\text{C}$ ; 4 —  $\text{LiMn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{PO}_4/\text{C}$ ; 5 —  $\text{LiMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$ ; 6 —  $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4/\text{C}$ ; 7 —  $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ . Токовая нагрузка при циклировании последовательно увеличивалась в ряду  $0.1C \rightarrow 0.2C \rightarrow 0.5C \rightarrow 1C \rightarrow 5C \rightarrow 10C$ . Диапазон потенциалов 2.6 В — 4.3 В. Температура 30 °С

Выраженный положительный эффект от допирования структуры оливина малым количеством атомов переходного металла подтверждается совокупностью экспериментальных данных (см. таблицу). Так, катодный материал состава  $\text{LiMn}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{PO}_4/\text{C}$  отличается от недопированной композиции  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  большей эффективностью и стабильностью в процессе циклирования, в том числе при высоких токовых нагрузках (см. рис. 2, таблицу). Такое поведение обусловлено некоторым различием в размерах радиусов пар ионов  $\text{Fe}^{2+}$  ( $0.92 \text{ \AA}$ ) <  $\text{Mn}^{2+}$  ( $0.97 \text{ \AA}$ ) и  $\text{Fe}^{3+}$  ( $0.79 \text{ \AA}$ ) =  $\text{Mn}^{3+}$  ( $0.79 \text{ \AA}$ ) в высокоспиновом состоянии, что, не разрушая структуры, приводит к удлинению связи металл–оксид, увеличению ионности переходного металла [21, 38] и расширению каналов в структуре

оливина. Одновременно это повышает подвижность ионов лития через связи Fe–O–Mn (эффективность процесса максимальна, если расстояние между  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  составляет  $4 \text{ \AA}$  [21]) и коэффициент диффузии ионов  $\text{Li}^+$  [39].

С увеличением плотности тока наблюдается исчезновение плато при 4.0 В для допированного марганцем оливина (см. рис. 1, в). Это же может происходить при длительном циклировании электрода. Данный эффект связан с неполной обратимостью пары  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  и локальным искажением кристаллической решётки (эффект Яна–Теллера), что приводит к необратимой пластической деформации материала  $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-y}\text{PO}_4$  [37]. При разряде электрода должно происходить не только встраивание ионов лития в структуру  $\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ , но и реконструкция кристаллической решётки, т. е. подавление эффекта Яна–Теллера, что осуществимо лишь при достаточно низких плотностях тока. Увеличение скорости разряда приводит к невозможности реконструкции кристаллической решётки, что отражается снижением разрядного потенциала и недостаточной эффективности циклирования [40].

Улучшение эксплуатационных показателей допированного катодного материала  $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$  связано также с увеличением его электронной проводимости. Введение марганца в структуру оливина сопровождается сужением запрещённой зоны, например, с 0.61 эВ для  $\text{LiFePO}_4$  до 0.39 эВ для  $\text{LiMn}_{1/8}\text{Fe}_{1-1/8}\text{PO}_4$ , а следовательно, и значительным ростом электронной проводимости материала [33, 41].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13–03–00492).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Daniel T., Hallinan Jr., Nitash P. B. // *Annual Review of Materials Research*. 2013. Vol. 43. P. 503–527.
2. Julien C. M., Mauger A. // *Ionics*. 2013. Vol. 19. P. 951–988.
3. Jiajun Ch. // *Recent Patents on Nanotechnology*. 2013. Vol. 7. P. 2–12.
4. Liu X., Chen Ch., Zhao Y., Jia B. // *J. of Nanomaterials*. 2013. Vol. 2013. Article №736375. 7 p.
5. Tsivadze A. Yu., Kulova T. L., Skundin A. M. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2013. Vol. 49. P.145–150.
6. Jiajun Ch. // *Materials*. 2013. Vol. 6. P. 156–183.
7. Zhang T., Li D., Tao Z., Chen J. // *Progress in Natural Sci.: Mat. Intern.* 2013. Vol. 23. P. 256–272.
8. Hu M., Pang X., Zhou Z. // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 237. P. 229–242.
9. Бурмистрова Н. А., Сычева В. О., Чуриков А. В., Иванничева И. А. // *Электрохимическая энергетика*. 2009. Т. 9, № 4. С. 188–198.
10. Jugovic D., Uskokovic D. // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 190. P. 538–544.
11. Yamada A., Chung S. C., Hinokuma K. // *J. Electrochem. Soc.* 2001. Vol. 148. P. A224 – A229.
12. Li Z., Zhang D., Yang F. // *J Mater Sci*. 2009. Vol. 44. P. 2435–2443.
13. Fedorkova A., Nacher-Alejos A., Gomez-romero P., Orinekova R., Kaniansky D. // *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55. P. 943–947.
14. Song G-M., Wu Y., Liu G., Xu Q. // *J. of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 487. P. 214–217.
15. Sun C. S., Zhou Z., Xu Z. G., Wang D. G., Wei J. P., Bian X. K., Yan J. // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 193. P. 841–845.
16. Lee S. B., Cho S. H., Heo J. B., Aravindan V., Kim H. S., Lee Y. S. // *J. of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 488. P. 380–385.
17. Shenouda A. Y., Liu H. K. // *J. of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 477. P. 498–503.
18. Guo Z. P., Liu H., Bewlay S., Liu H. K., Dou S. X. // *Synthetic Metals*. 2005. V.153. P. 113–16.
19. Ma J., Qin Q.-Z. // *J. Power Sources*. 2005. Vol. 148. P. 66–79.
20. Hu G.-R., Gao X.-G., Peng Z.-D., Du K., Tan X.-Y., Liu Y. J. // *Transactions Nonferrous Metals Society of China*. 2007. Vol. 17. P. 296–300.
21. Molenda J., Ojczyk W., Hwierzczek K., Zajac W., Krok F., Dygas J., Liu R.-S. // *Solid State Ionics*. 2006. Vol. 177. P. 2617–2624.
22. Shu H., Wang X., Wen W., Liang Q., Yang X., Wei Q., Hu B., Liu L., Liu X., Song Y., Zhu M., Bai Y., Jiang L., Chen M., Yang S., Tan J., Liao Y., Jiang H. // *Electrochimica Acta*. 2013. Vol. 89. P. 479–487.
23. Baster D., Zheng K., Zajac W., Swierczek K., Molenda J. // *Electrochimica Acta*. 2013. Vol. 92. P. 79–86.
24. Liu H., Cao Q., Fu L. J., Li C., Wu Y. P., Wu H. Q. // *Electrochem. Com.* 2006. Vol. 8. P. 1553–1557.
25. Islam M. S., Driscoll D. J., Fisher C. A.J., Slater P. R. // *Chem. Mater*. 2005. Vol. 17. P. 5085–5092.
26. Shu H., Wang X., Wu Q., Hu B., Yang X., Wei Q., Liang Q., Bai Y., Zhou M., Wu Ch., Chen M., Wang A., Jiang L. // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 237. P. 149–155.
27. Nam K.-W., Wang X.-J., Yoon W.-S., Li H., Huang X., Haas O., Bai J., Yang X.-Q. // *Electrochem. Com.* 2009. Vol. 11. P. 913–916.
28. Molenda J., Kulka A., Milewska A., Zajac W., Swierczek K. // *Materials*. 2013. Vol. 6. P. 1656–1687.
29. Xu J., Chen G. // *Physica B*. 2010. Vol. 405. P. 803–807.
30. Чуриков А. В., Вольинский В. В., Гамаюнова И. М., Львов А. Л., Решетов В. А. // *Электротехн. энергетика*. 2012. Т. 12, № 1. С. 8–13.
31. Чуриков А. В., Леенсон И. А. // *Электротехн. энергетика*. 2012. Т. 12, № 1. С. 14–20.
32. Churikov A. V., Ivanishchev A. V., Ushakov A. V., Gamayunova I. M., Leenson I. A. // *J. Chem. & Eng. Data*. 2013. Vol. 58. P. 1747–1759.
33. Churikov A., Gribov A., Bobyl A., Kamzin A., Terukov E. // *Ionics*. 2013. DOI: 10.1007/s11581-013-0948-4.
34. Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. B. // *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144. P. 1188–1194.
35. Marzec J., Ojczyk W., Molenda J. // *Mater. Sci.-Poland*. 2006. Vol. 24. P. 69–74.
36. Nam K.-W., Yoon W.-S., Zaghib K., Chung K. Y., Yang X.-Q. // *Electrochem. Com.* 2009. Vol. 11. P. 2023–2026.
37. Kopeck M., Yamada A., Kobayashi G., Nishimura S., Kanno R., Mauger A., Gendron F., Julien C. M. // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 189. P. 1154–1163.
38. Kobayashi G., Yamada A., Nishimura Sh., Kanno R., Kobayashi Y., Seki S., Ohno Y., Miyashiro H. // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 189. P. 397–401.
39. Lee K. T., Lee K. S. // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 189. P. 435–439.
40. Chen Y.-C., Chen J.-M., Hsu C.-H., Lee J.-F., Yeh J.-W., Shih H. C. // *Solid State Ionics*. 2009. Vol. 180. P. 1215–1219.
41. Hou X. H., Hu S. J., Li W. S., Zhao L. Z., Ru Q., Yu H. W., Huang Z. W. // *Chinese Sci. Bul.* 2008. Vol. 53. P. 1763–1767.

REFERENCES

1. Daniel T., Hallinan Jr., Nitash P. B. *Annual Review of Materials Research*, 2013, vol. 43, pp. 503–527.
2. Julien C. M., Mauger A. *Ionics*, 2013, vol. 19, pp. 951–988.
3. Jiajun Ch. *Recent Patents on Nanotechnology*, 2013, vol. 7. pp. 2–12.
4. Liu X., Chen Ch., Zhao Y., Jia B. *J. of Nanomaterials*, 2013, vol. 2013, article no. 736375. 7 p.
5. Tsivadze A. Yu., Kulova T. L., Skundin A. M. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2013, vol. 49, pp.145–150.
6. Jiajun Ch. *Materials*, 2013, vol.6, pp. 156–183.
7. Zhang T., Li D., Tao Z., Chen J. *Progress in Natural Sci.: Mat. Int.*, 2013, vol. 23, pp. 256–272.
8. Hu M., Pang X., Zhou Z. *J. Power Sources*, 2013, vol. 237, pp. 229–242.
9. Burmistrova N. A., Sycheva, V.O., Churikov A. V., Ivanisheva I. A. *Elektrokhimicheskaya Energetika [Electrochemical energetics]*, 2009, vol. 9, no. 4, pp. 188–198. (In Russian).
10. Jugovic D., Uskokovic D. *J. Power Sources*, 2009, vol. 190, pp. 538–544.
11. Yamada A., Chung S. C., Hinokuma K. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, pp. A224-A229.
12. Li Z., Zhang D., Yang F. *J Mater Sci.*, 2009, vol. 44, pp. 2435–2443.
13. Fedorkova A., Nacher-Alejos A., Gomez-romero P., Orinekova R., Kaniansky D. *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 55, pp. 943–947.
14. Song G-M., Wu Y., Liu G., Xu Q. *J. of Alloys and Compounds*, 2009, vol. 487, pp. 214–217.
15. Sun C. S., Zhou Z., Xu Z. G., Wang D. G., Wei J. P., Bian X. K., Yan J. *J. Power Sources*, 2009, vol. 193, pp. 841–845.

16. Lee S. B., Cho S. H., Heo J. B., Aravindan V., Kim H. S., Lee Y. S. *J. of Alloys and Compounds*, 2009, vol. 488, pp. 380–385.
17. Shenouda A. Y., Liu H. K. *J. of Alloys and Compounds*, 2009, vol. 477, pp. 498–503.
18. Guo Z. P., Liu H., Bewlay S., Liu H. K., Dou S. X. *Synthetic Metals*, 2005, vol.153, pp. 113–116.
19. Ma J., Qin Q.-Z. *J. Power Sources*, 2005, vol.148, pp. 66–79.
20. Hu G.-R., Gao X.-G., Peng Z.-D., Du K., Tan X.-Y., Liu Y. J. *Transactions Nonferrous Metals Society of China*, 2007, vol.17, pp. 296–300.
21. Molenda J., Ojczyk W., Hwierzczek K., Zajac W., Krok F., Dygas J., Liu R.-S. *Solid State Ionics*, 2006. vol. 177, pp. 2617–2624.
22. Shu H., Wang X., Wen W., Liang Q., Yang X., Wei Q., Hu B., Liu L., Liu X., Song Y., Zho M., Bai Y., Jiang L., Chen M., Yang S., Tan J., Liao Y., Jiang H. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 89, pp. 479–487.
23. Baster D., Zheng K., Zajac W., Swierczek K., Molenda J. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 92, pp. 79–86.
24. Liu H., Cao Q., Fu L. J., Li C., Wu Y. P., Wu H. Q. *Electrochem. Com.*, 2006, vol. 8, pp. 1553–1557.
25. Islam M. S., Driscoll D. J., Fisher C. A.J., Slater P. R. *Chem. Mater.*, 2005, vol. 17, pp. 5085–5092.
26. Shu H., Wang X., Wu Q., Hu B., Yang X., Wei Q., Liang Q., Bai Y., Zhou M., Wu Ch., Chen M., Wang A., Jiang L. *J. Power Sources*, 2013, vol. 237, pp. 149–155.
27. Nam K.-W., Wang X.-J., Yoon W.-S., Li H., Huang X., Haas O., Bai J., Yang X.-Q. *Electrochem. Com.*, 2009, vol. 11, pp. 913–916.
28. Molenda J., Kulka A., Milewska A., Zajac W., Swierczek K. *Materials*, 2013, vol. 6, pp. 1656–1687.
29. Xu J., Chen G. *Physica B*, 2010, vol. 405, pp. 803–807.
30. Churikov A. V., Volynskii V. V., Gamayunova I. M., L'vov A. L., Reshetov V. A. *Elektrokhimicheskaya Energetika [Electrochemical energetics]*, 2012, vol.12, no. 1, pp. 8–13. (In Russian).
31. Churikov A. V., Leenson I. A. *Elektrokhimicheskaya Energetika [Electrochemical energetics]*, 2012, vol.12, no.1, p. 14–20. (In Russian).
32. Churikov A. V., Ivanishchev A. V., Ushakov A. V., Gamayunova I. M., Leenson I. A. *J. Chem. & Eng. Data*, 2013, vol. 58, pp. 1747–1759.
33. Churikov A., Gribov A., Bobyl A., Kamzin A., Terukov E. *Ionics*, 2013, DOI: 10.1007/s11581-013-0948-4.
34. Padhi A. K., Nanjuindaswamy K. S., Goodenough J. B. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, pp. 1188–1194.
35. Marzec J., Ojczyk W., Molenda J. *Mater. Sci.-Poland*, 2006, vol. 24, pp. 69–74.
36. Nam K.-W., Yoon W.-S., Zaghbi K., Chung K. Y., Yang X.-Q. *Electrochem. Com.*, 2009, vol. 11, pp. 2023–2026.
37. Kopec M., Yamada A., Kobayashi G., Nishimura S., Kanno R., Mauger A., Gendron F., Julien C. M. *J. Power Sources*, 2009, vol. 189, pp. 1154–1163.
38. Kobayashi G., Yamada A., Nishimura Sh., Kanno R., Kobayashi Y., Seki S., Ohno Y., Miyashiro H. *J. Power Sources*, 2009, vol. 189, pp. 397–401.
39. Lee K. T., Lee K. S. *J. Power Sources*, 2009, vol. 189, pp. 435–439.
40. Chen Y.-C., Chen J.-M., Hsu C.-H., Lee J.-F., Yeh J.-W., Shih H. C. *Solid State Ionics*, 2009, vol. 180, pp. 1215–1219.
41. Hou X. H., Hu S. J., Li W. S., Zhao L. Z., Ru Q., Yu H. W., Huang Z. W. *Chinese Sci. Bul.*, 2008, vol. 53, pp. 1763–1767.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Гридина Нелли Александровна** — ст. науч. сотрудник, институт химии ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный телефон: (8452) 51–64–13, e-mail: nelly-gridina@mail.ru.

**Романова Вероника Олеговна** — канд. хим. наук, науч. сотрудник, институт химии ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный телефон: (8452) 51–64–13, e-mail: nikanor\_verona@mail.ru.

**Чуриков Михаил Алексеевич** — мл. науч. сотрудник, институт химии ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный телефон: (8452) 51–64–13, e-mail: churikovma@gmail.com.

**Чуриков Алексей Владимирович** — д-р хим. наук, профессор, институт химии ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный телефон: (8452) 51–64–13, e-mail: churikovav@info.sgu.ru.

**Иванищева Ирина Анатольевна** — канд. хим. наук, науч. сотрудник, институт химии ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный телефон: (8452) 51–64–13.

**Записис Константин Васильевич** — канд. хим. наук, ведущий науч. сотрудник, институт химии ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского». Служебный телефон: (8452) 51–64–13, e-mail: zapsiskv@mail.ru.

**Волынский Вячеслав Витальевич** — д-р техн. наук, технический директор, ОАО «Завод автономных источников тока», Саратов. Служебный телефон: (8452) 77–77–24, e-mail: vyacheslavv@list.ru.

**Клюев Владимир Владимирович** — канд. хим. наук, главный технолог, ОАО «Завод автономных источников тока», Саратов. E-mail: vklyuyev@mail.ru