

УДК 546.72+546.185+546.26+541.13+544.6.076.324.4

## КОМПОЗИТЫ $\text{LiFePO}_4$ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ ДЛЯ КАТОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ВЫСОКОЙ МОЩНОСТИ

© 2021 г. И. А. Стенина<sup>1</sup>, \*, П. В. Минакова<sup>1,2</sup>, Т. Л. Кулова<sup>3</sup>, А. В. Десятов<sup>4</sup>, А. Б. Ярославцев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Школа на Юго-Востоке им. Маршала В.И. Чуйкова, Таможенный проезд, 4, Москва, 111033 Россия

<sup>3</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,  
Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

<sup>4</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия  
\*e-mail: irina\_stenina@mail.ru

Поступила в редакцию 18.12.2020 г.

После доработки 26.01.2021 г.

Принята к публикации 27.01.2021 г.

С помощью простого и технологичного подхода получены композиты на основе фосфата лития-железа со структурой оливина с углеродным покрытием, включающим 5–10% углеродных нанотрубок или наночешуек. Полученные с использованием механохимической активации материалы характеризуются несколько меньшим размером частиц. При этом их электропроводность возрастает на несколько порядков, достигая для лучших образцов  $8.7 \times 10^{-2}$  См/см. Кроме того, полученные материалы характеризуются существенным повышением электрохимической емкости при обратимой деинтеркаляции лития, что особенно ярко проявляется при высоких скоростях заряда и разряда аккумулятора. Лучшими характеристиками отличаются композиты с углеродными нанотрубками. Так, при плотностях тока 200, 800, 1600 и 3200 мА/г разрядная емкость LFP/C/10УНТ-500 составляет 120, 97, 78 и 57 мАч/г соответственно, тогда как для исходного LFP/C эти значения составляли 70, 63, 43 и 30 мАч/г. Причиной такого эффекта является уменьшение размера частиц и формирование сетки высокопроводящих контактов между частицами катодного материала. При этом не наблюдается четкой корреляции электрохимической емкости композитов с удельной площадью поверхности или электропроводностью.

**Ключевые слова:** катодные материалы, литий-ионные аккумуляторы, фосфат лития-железа, углеродное покрытие, углеродные нанотрубки, электрохимическая емкость, механохимическая активация

DOI: 10.31857/S0002337X21060105

### ВВЕДЕНИЕ

Энергия является одним из самых старых и в то же время самых востребованных продуктов, потребление которого до недавнего времени удваивалось за 30 лет. В последние годы наблюдается интенсивное продвижение возобновляемых источников энергии, таких как солнечные батареи, ветрогенераторы [1–3]. Для обеспечения бесперебойного энергоснабжения необходимо также использовать накопители энергии, наиболее значимыми среди которых являются металл-ионные аккумуляторы, редокс-батареи и водородный цикл [4, 5]. В отличие от интенсивно развивающихся двух последних технологий литий-ионные аккумуляторы уже прочно вошли в нашу жизнь.

В состав металл-ионных аккумуляторов входят электродные материалы и электролит [6–8]. Наряду с жидкими и гелиевыми электролитами, содержащими соль лития и апротонный растворитель [9], интенсивно разрабатываются твердые [10, 11] и полимерные электролиты [12, 13]. В то же время существенно большее внимание уделяется разработке катодных и анодных материалов, определяющих энергоемкость аккумуляторов [14, 15]. Катодные материалы обычно отличаются меньшей электрохимической емкостью, поэтому их вклад в емкость аккумулятора чаще всего является доминирующим [16].

Одними из наиболее перспективных катодных материалов являются фосфаты и силикаты лития с переходными металлами ( $\text{LiMXO}_4$ , где X = P, Si,

а  $M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$ ), среди которых наиболее известен фосфат лития-железа состава  $\text{LiFePO}_4$ , далее обозначенный как LFP [16]. Среди его преимуществ можно отметить низкую стоимость, стабильность, экологическую безопасность, а также малое изменение объема при циклировании (4.5%). Его теоретическая емкость составляет 170 мАч/г [17, 18]. Основным недостатком LFP является низкая электронная и, особенно, ионная проводимость [19]. Это препятствует достижению высокой, близкой к теоретической, электрохимической емкости. Решить эту проблему позволяют гетеровалентное замещение части ионов железа [20–22], получение наноразмерных [16, 23–25] и композиционных материалов с углеродом [26–28].

Углеродные покрытия часто формируют пиролизом различных органических соединений в ходе синтеза [29–32]. Это обеспечивает стабилизацию наночастиц электродных материалов [33, 34]. В то же время значительный интерес исследователей в последние годы привлекают композиты LFP с графеном [35, 36] и, особенно, с углеродными нанотрубками [37–43]. Однако получение однофазного LFP одновременно с углеродными нанотрубками или графеном затруднено, поскольку для этого требуются разные условия. Кроме того, в металл-ионных аккумуляторах часто используются и агломераты графитоподобных материалов с высокими пористостью и площадью поверхности, характеризующиеся неупорядоченным расположением слоев. Такие материалы часто называют твердым углеродом [44]. Как правило, углеродные материалы вводятся в реакционную смесь для синтеза LFP. Представляется целесообразным получение таких композитов с использованием более простого и технологичного подхода — механохимической активации. Последняя может привести к некоторому уменьшению размера частиц LFP, более равномерному покрытию и лучшему связыванию частиц катодного материала с наноразмерными модификациями углерода.

Механохимическую обработку обычно используют для активации прекурсоров при синтезе композитов углерода и LFP или его аналогов с последующим термолизом [45–49]. Есть сведения о том, что использование такого подхода приводит к улучшению электронной проводимости и циклируемости полученных композитов [50, 51]. Отметим также, что в случае натриевого аналога со структурой маричита механохимическая активация позволяет получить частично аморфизированный продукт, проявляющий высокую электрохимическую емкость [52]. При этом исследователи не проводили механохимический синтез композитов с одно- или двумерными углеродными материалами.

Целью данной работы являлся синтез катодных материалов на основе LFP с графитоподобным углеродным покрытием и углеродных нанотрубок или наночешуек с использованием механохимической активации, а также исследование их электрохимических свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Углеродные нанотрубки (УНТ) и наночешуйки (УНЧ) получали методом химического осаждения из паровой фазы в проточном реакторе на фиксированном слое катализатора ( $\text{MgO}$  и  $\text{Co/MgO}$  для синтеза УНЧ и УНТ соответственно) при 750–850°C. В качестве реакционного газа использовали смесь  $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ . Шихту промывали раствором соляной кислоты для удаления катализатора, затем тщательно промывали дистиллированной водой и сушили при 90–100°C до постоянной массы [53]. Сходным образом получали аналоги УНТ и УНЧ, допированные азотом (N-УНТ и N-УНЧ), используя в качестве реакционного газа ацетонитрил. По сути, частицы УНЧ представляют собой агломераты неупорядоченно упакованных слоев графена, которые могут разрушаться при механохимической активации материала, формируя графеноподобные включения в покрытии катодного материала.

Фосфат лития-железа синтезировали из нитрата железа(III) (Sigma-Aldrich, >98%), нитрата лития (Sigma-Aldrich, >99%) и дигидрофосфата аммония (Sigma-Aldrich, >98%), стехиометрические количества которых растворяли в минимальном количестве воды. Полученный раствор выдерживали при 70°C при постоянном перемешивании до образования гомогенной суспензии, которую далее нагревали при 300°C в течение 6 ч. Для нанесения углеродного покрытия на фосфат лития-железа (LFP/C) полученный прекурсор LFP перетирали с сахарозой (25 мас. %) и отжигали при 600°C в течение 10 ч в инертной атмосфере (Ar).

Композиционные материалы на основе LFP/C и различных углеродных наноматериалов получали путем их непосредственного механического смешения. Количество углеродного наноматериала составляло 5 и 10 мас. % по отношению к LFP/C. Далее полученные композиты подвергали механической обработке в планетарной мельнице Fritch Pulverisette 7 classic line с использованием агатовых размольных стаканов и шаров в этаноле. На основании данных [54] о влиянии интенсивности помола на электрохимические характеристики фосфата лития-железа помол проводили в течение 8 ч при скорости 500 об./мин в режиме: вращение — 3 мин, пауза — 2 мин. В обозначении образца указаны углеродный материал, его количество (в мас. %), интенсивность помола (об./мин), например: LFP/C/5УНТ-500.

**Таблица 1.** Размер частиц (ОКР) и электронная проводимость композитов LFP/C с УНТ/УНЧ

Образец	Размер частиц, нм	Электронная проводимость, См/см
LFP/C	49	$4.6 \times 10^{-7}$
LFP/C/5УНТ-500	33	$5.0 \times 10^{-4}$
LFP/C/10УНТ-500	37	$5.9 \times 10^{-3}$
LFP/C/5N-УНТ-500	33	$1.7 \times 10^{-5}$
LFP/C/10N-УНТ-500	36	$6.7 \times 10^{-3}$
LFP/C/5УНЧ-500	42	$6.9 \times 10^{-3}$
LFP/C/10УНЧ-500	45	$8.7 \times 10^{-2}$
LFP/C/5N-УНЧ-500	43	$6.8 \times 10^{-5}$
LFP/C/10N-УНЧ-500	46	$4.4 \times 10^{-3}$

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2200 (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ) с использованием пакета программ Rigaku Application Data Processing. Размер частиц (область когерентного рассеяния (ОКР)) оценивали по уширению линий рентгенограмм по формуле Шеррера, используя в качестве стандарта  $\text{LaB}_6$ .

Содержание углерода, определенное на элементном анализаторе EuroVektor EA3000, для полученных композитов LFP/C составляет  $5.5 \pm 0.1\%$ .

Морфологию полученных материалов изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Carl Zeiss NVision 40.

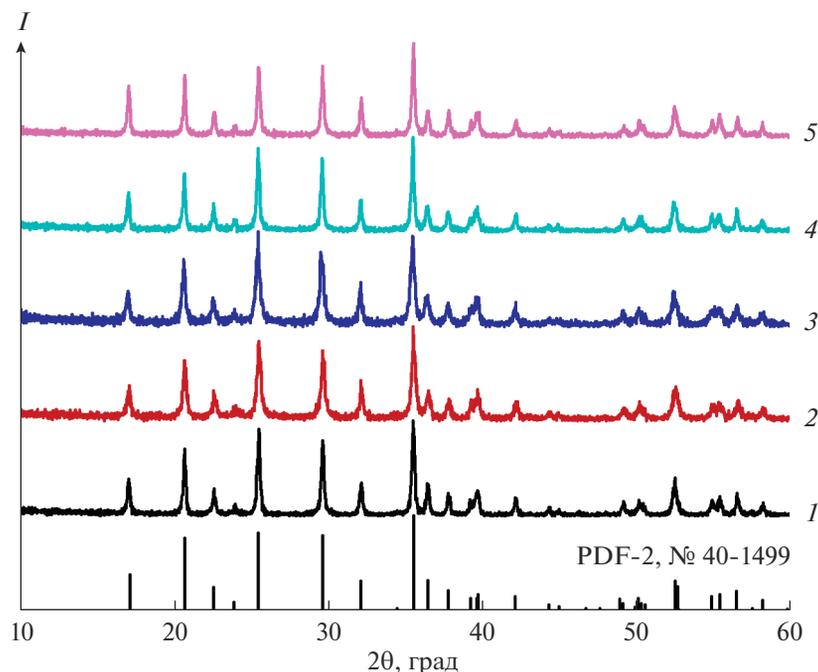
Электронную проводимость измеряли на постоянном токе с помощью импедансметра Z500 PRO (Элинс, Россия) при 25°C на цилиндрических таблетках с серебряными электродами.

Электрохимическое тестирование полученных композитов проводили в гальваностатическом режиме в интервале потенциалов от 2.5 до 4.1 В при плотностях тока 20–3200 мА/г с использованием зарядно-разрядного стенда ЗРУ 50 мА–10 В в герметичных трехэлектродных ячейках. Последние собирали в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона, используя в качестве сепаратора нетканый полипропилен. Электролитом служил 1М раствор  $\text{LiPF}_6$  в смеси этиленкарбоната, диэтилкарбоната и диметилкарбоната (1 : 1 : 1). Электродную пасту готовили смешением композита на основе LFP/C (88%) и сажи (10%), используя в качестве связующего поливинилиденфторид (2%), предварительно растворенный в N-метилпирролидоне. Полученную массу наносили на сетку из нержавеющей стали (толщина слоя 10–15 мг/см<sup>2</sup>) и прессовали под давлением 0.1 ГПа, затем сушили при 120°C в вакууме в течение 10 ч. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовали металлический литий. Электрохимические емкости приведены в расчете на фосфат лития-железа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы некоторых полученных композитов LFP/C и используемых углеродных наноматериалов представлены на рис. 1. Все линии на рентгенограммах принадлежат орторомбической модификации фосфата лития-железа (PDF-2, № 40-1499). Широкая и слабая линия с максимумом в области  $2\theta \sim 24^\circ\text{--}26^\circ$ , соответствующая кристаллографической плоскости (002) графена [55] или УНТ [56] и присутствующая на рентгенограммах углеродных наноматериалов, по всей видимости, маскируется интенсивным рефлексом 111 фосфата лития-железа. Уменьшение размера частиц всех образцов, подвергавшихся механической обработке, отражается в некотором уширении линий на рентгенограммах. Рассчитанные на основании этих данных значения ОКР приведены в табл. 1. Следует отметить, что с уменьшением содержания наноразмерных форм углерода сокращается размер частиц. Можно полагать, что более пластичные углеродные материалы в данном случае выступают в роли буфера, демпфирующего удары шаров. Кроме того, увеличению размера частиц способствует и замена УНТ на УНЧ (табл. 1).

Авторы [51] отметили, что удельная поверхность, связанная с объемной пористостью, оказывает наибольшее влияние на электрохимические свойства композитов состава  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ . С этой точки зрения определенными преимуществами должны обладать композиты, в состав которых входят УНЧ, удельная площадь поверхности которых составляет 1198 и 1028 м<sup>2</sup>/г для УНЧ и N-УНЧ соответственно, тогда как для УНТ и N-УНТ соответствующие значения были заметно ниже: 598 и 287 м<sup>2</sup>/г. Причиной этого эффекта является высокая внутренняя пористость УНЧ. В результате этого удельная площадь поверхности композитов, содержащих 5% УНЧ, составила 95–97 м<sup>2</sup>/г, а с 10% УНЧ – 127–132 м<sup>2</sup>/г, тогда как для материалов, содержащих 5 и 10% УНТ, она составила 60–



**Рис. 1.** Рентгенограммы композитов на основе фосфата лития-железа и углеродных наноматериалов: LFP/C (1), LFP/C/5УНТ-500 (2), LFP/C/5N-УНТ-500 (3), LFP/C/5УНЧ-500 (4), LFP/C/5N-УНЧ-500 (5).

62 и 73–75 м<sup>2</sup>/г соответственно. Для исходного фосфата лития-железа с углеродным покрытием это значение составило 53 м<sup>2</sup>/г.

Данные электронной микроскопии также подтверждают сделанный вывод об уменьшении среднего размера частиц LFP, хотя после помолла все еще сохраняются и отдельные их сростки (рис. 2). При этом на полученных микрофотографиях на поверхности LFP/C УНТ не видны (рис. 2а, 2б). Стоит отметить, что для композитов на основе титаната лития, не содержащих углеродного покрытия, они наблюдались отчетливо [57]. По всей видимости, в данном случае наличие углеродного покрытия на частицах фосфата лития-железа маскирует УНТ за счет их внедрения в углеродную оболочку. В композитах LFP/C с УНЧ и их гетерозамещенными аналогами на фоне измельченных частиц фосфата лития-железа наблюдаются крупные (до 2 мкм) агломераты УНЧ (на микрофотографиях, полученных в режиме отраженных электронов, им соответствуют более темные области (рис. 2г)).

Известно, что для достижения высокой электрохимической емкости катодный материал должен отличаться высокой скоростью процессов интеркаляции/деинтеркаляции лития, которые осуществляются за счет одновременного переноса ионов лития и электронов в частицах катодного материала [16]. Задачей углеродного покрытия, наносимого на частицы LFP, является обеспечение быстрой диффузии лития по межзерненным гра-

ницам. Поэтому одним из ключевых факторов для достижения работоспособности катодных материалов, особенно при высокой плотности тока, является высокая электронная проводимость, которая в определенной мере должна отражать формирование непрерывной проводящей сетки, обеспечивающей перколяцию в данном материале [28]. Из данных, представленных в табл. 1, видно, что помол с углеродными наноматериалами приводит к отчетливо выраженному повышению электронной проводимости полученных композитов на несколько порядков. Максимальные значения проводимости наблюдались для образца LFP/C/10УНЧ-500, для которого проводимость возросла почти в  $1.9 \times 10^5$  раз (табл. 1). Стоит отметить, что вопреки тому, что допирование УНТ и УНЧ азотом обычно приводит к повышению электропроводности углеродных наноматериалов, в нашем случае для полученных композитов эффект оказывается обратным. В то же время можно полагать, что при этом должно наблюдаться более плотное сцепление частиц LFP с углеродными наноматериалами за счет присутствия на поверхности последних полярных фрагментов [57].

Данные по циклированию некоторых композитов LFP/C с УНТ и УНЧ представлены на рис. 3. Зарядно-разрядные кривые весьма типичны для материалов на основе фосфата лития-железа и характеризуются отчетливо выраженным плато с потенциалом 3.4 В относительно литиевого элект-

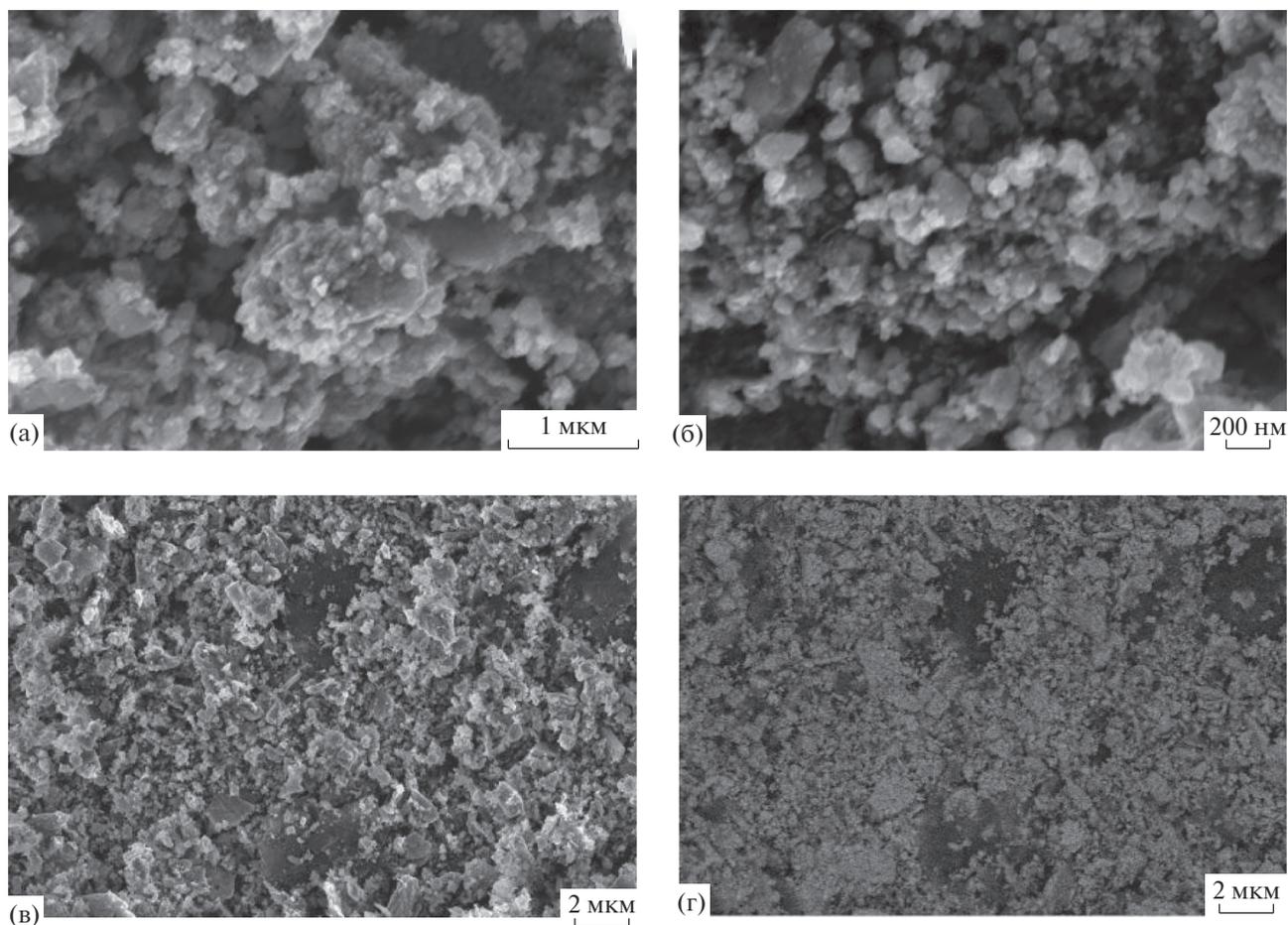


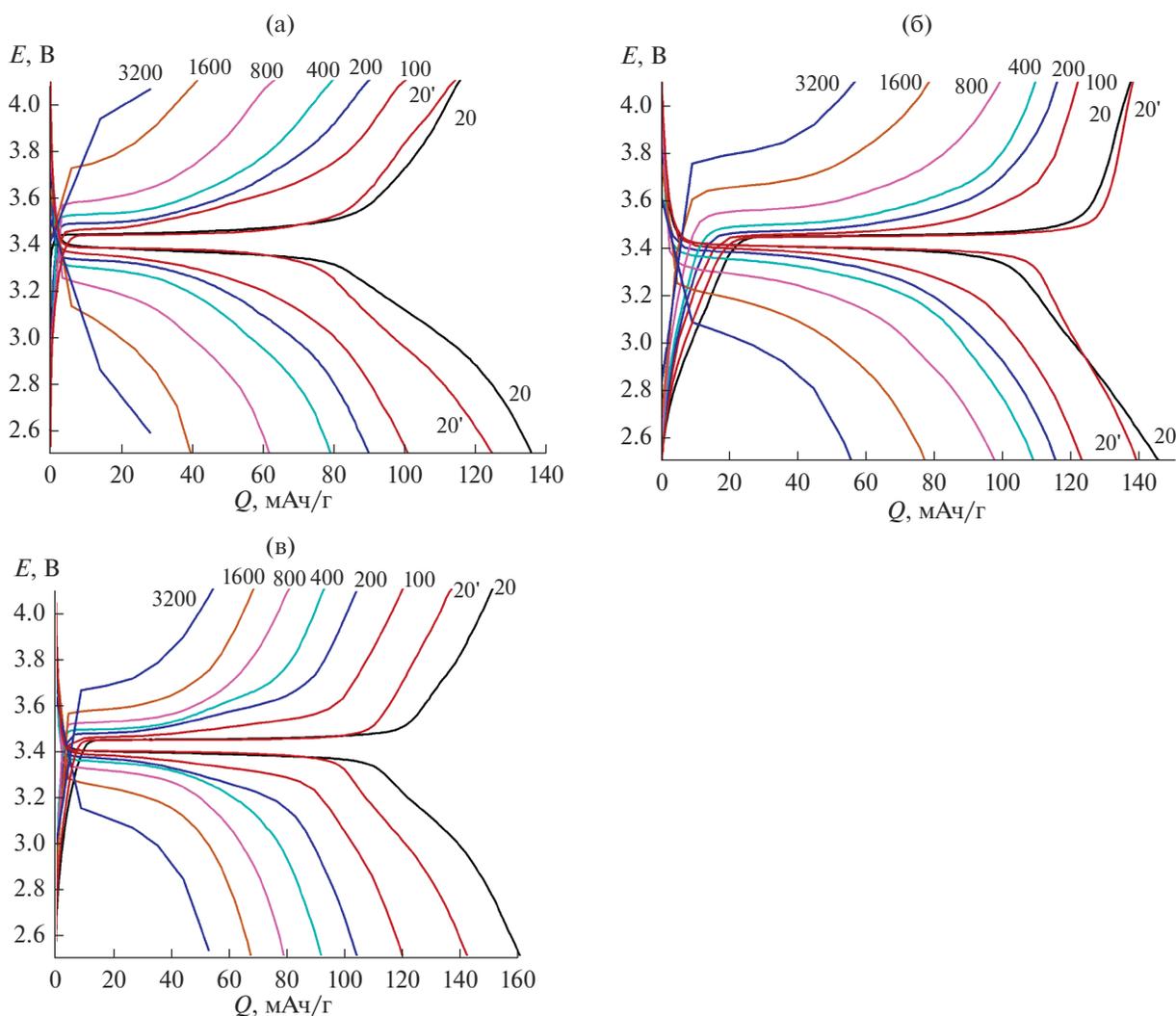
Рис. 2. СЭМ-изображения образцов LFP/C/10УНТ-500 (а), LFP/C/10N-УНТ-500 (б), LFP/C/5УНЧ-500 (в, г) во вторичных (а–в) и отраженных электронах (г).

трода. Формирование нанокompозитов позволяет заметно повысить электрохимическую емкость при плотности тока 20 мА/г. Для исходного композита LFP/C она составляет 132 мАч/г, а для материалов, подвергавшихся совместному помолу с УНТ, достигает 141–146 мАч/г. В то же время емкость материала LFP/C/5УНЧ-500 при первом циклировании составила 164 мАч/г, что достаточно близко к теоретической емкости. Немного уступает ему LFP/C/5N-УНЧ-500. Из представленных данных также отчетливо видно, что для исходного композита LFP/C деградация материала при циклировании выражена более ярко.

Наибольший интерес представляет циклирование исследуемых композиционных материалов при высоких плотностях тока. Именно этот параметр характеризует возможность получения на их основе аккумулятора с высокой мощностью, способного быстро заряжаться. С повышением плотности тока области, соответствующие плато, характеризуются все большим наклоном, что обусловлено ростом омического вклада ( $IR$ ) в потенциал заряда (разряда), который повышается с ростом

плотности тока и толщины слоя формирующейся на поверхности материала фазы ( $\text{FePO}_4$  в процессе заряда аккумулятора и  $\text{LiFePO}_4$  в процессе его разряда). При этом емкость исходного композита LFP/C все больше уступает емкости композитов, полученных при помолу с наноразмерными углеродными материалами (рис. 3). Отметим что этот эффект обусловлен в первую очередь тем, что с ростом внутреннего сопротивления катодного материала омический вклад в потенциал заряда и разряда резко возрастает и система достигает предельного потенциала, при котором процесс заряда останавливается, когда электрохимические превращения успевают пройти лишь в тонком приповерхностном слое частиц LFP/C. Именно этот фактор приводит к падению электрохимической емкости аккумулятора при высоких плотностях тока циклирования.

Изменение емкости полученных катодных материалов при циклировании с последовательно увеличивающейся плотностью тока приведены на рис. 4. После циклирования при плотности то-



**Рис. 3.** Зарядно-разрядные кривые LFP/C-500 (а), LFP/C/10УНТ-500 (б) и LFP/C/5УНЧ-500 (в) (плотности тока (мА/г) указаны на рисунке); 20' обозначает возврат к 20 мА/г после циклирования на высоких токах.

ка 3200 мА/г ее снова уменьшали до 20 мА/г. Следует заметить, что в композитах с УНТ уменьшение емкости LFP при увеличении плотности тока связано в основном с кинетическими факторами, поскольку при возвращении к плотности тока 20 мА/г электрохимическая емкость восстанавливается практически до исходной величины (деградация материала не превышает 3–4%). В то же время для композитов LFP/C с УНЧ деградация выражена более явно.

Кроме того, композиты с УНТ демонстрируют более высокую емкость во всем диапазоне скоростей заряда/разряда по сравнению с материалами, содержащими УНЧ (рис. 4). Наблюдаемый результат можно объяснить меньшим размером частиц и более равномерным распределением углеродного материала на поверхности частиц LFP/C, что подтверждается данными электронной микроскопии. Кроме того, можно полагать, что наличие

УНТ в данной системе обеспечивает образование более надежной сетки высокопроводящих контактов между частицами катодного материала. При использовании для создания композитов УНТ более высокие значения емкости получены для материалов с 10 мас. % УНТ и N-УНТ (рис. 4а), что связано с их высокой электропроводностью (табл. 1). Так, при плотностях тока 200, 800, 1600 и 3200 мА/г разрядная емкость LFP/C/10УНТ-500 составляет 120, 97, 78 и 57 мАч/г соответственно. Среди композитов с УНЧ лучшие характеристики при быстром заряде/разряде показал материал LFP/C/5УНЧ-500 (рис. 4б). Его разрядная емкость составила 106, 81, 70 и 55 мАч/г при плотностях тока 200, 800, 1600 и 3200 мА/г соответственно. При этом стоит заметить, что максимальной электронной проводимостью характеризовался материал состава LFP/C/10УНЧ-500, имеющий существенно более низкую емкость при повышенной плотности

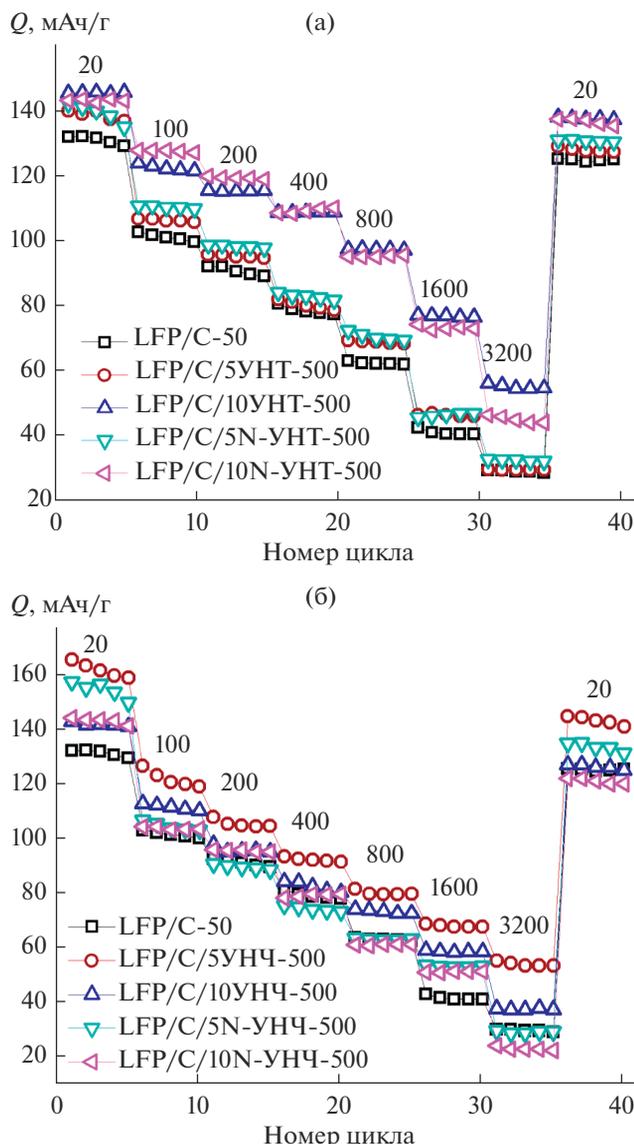


Рис. 4. Изменение разрядной емкости при циклировании композитов на основе LFP/C и УНТ (а)/УНЧ (б); плотности тока (мА/г) приведены на рисунке.

тока (рис. 4б). Кроме того, можно отметить, что наши исследования не подтверждают вывода авторов [51] о существенном влиянии на электрохимические свойства композитов удельной поверхности, связанной с объемной пористостью.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен простой и технологичный способ получения композитов на основе фосфата лития-железа со структурой оливина с углеродным покрытием, включающим 5–10% УНТ или УНЧ. Механохимическая активация смеси LFP с углеродным графитоподобным покрытием с УНТ или УНЧ приводит к некоторому снижению размера

частиц LFP с одновременным ростом электропроводности композитов.

Полученные материалы также характеризуются ростом электрохимической емкости обратной интеркаляции лития при высоких скоростях заряда и разряда аккумулятора за счет формирования сетки высокопроводящих контактов между частицами катодного материала.

Полученные результаты позволяют рассматривать такой подход в качестве перспективного для формирования композиционных катодных материалов литий-ионных аккумуляторов с высокой мощностью и высокой скоростью заряда.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-08-00769) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Widén J., Carpman N., Castellucci V., Lingfors D., Olsson J., Remouit F., Bergkvist M., Grabbe M., Waters R. Variability Assessment and Forecasting of Renewables: A review For Solar, Wind, Wave and Tidal Resources // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015. V. 44. P. 356–375.
2. Pearre N., Adye K., Swan L. Proportioning Wind, Solar, and in-Stream Tidal Electricity Generating Capacity to co-Optimize Multiple Grid Integration Metrics // *Appl. Energy.* 2019. V. 242. P. 69–77.
3. Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Golubenko D.V. Membrane Energy Materials for Energy Production and Storage // *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. № 7. P. 1147–1157.
4. Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries and Hydrogen Energy // *Pure Appl. Chem.* 2017. V. 89. № 8. P. 1185–1194.
5. Dehghani-Saniy A.R., Tharumalingam E., Dusseault M.B., Fraser R. Study of Energy Storage Systems and Environmental Challenges of Batterie // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2019. V. 104. P. 192–208.
6. Sbordone D.A., Di Pietra B., Bocci E. Energy Analysis of a Real Grid Connected Lithium Battery Energy Storage System // *Energy Procedia.* 2015. V. 75. P. 1881–1887.
7. Lain M.J., Brandon J., Kendrick E. Design Strategies for High Power vs. High Energy Lithium Ion Cells // *Batteries.* 2019. V. 5. № 4. P. 64.
8. Ge S., Leng Y., Liu T., Longchamps R.S., Yang X.-G., Gao D., Wang D., Wang C.-Y. A New Approach to Both High Safety and High Performance of Lithium-Ion Batteries // *Science Advances* 2020. V. 6. № 9. P. 7633.
9. Ue M., Uosaki K. Recent Progress in Liquid Electrolytes for Lithium Metal Batteries // *Current Opinion Electrochem.* 2019. V. 17. № 1. P. 106–113.
10. Bachman J.C., Muy S., Grimaud A., Chang H.-H., Pour N., Lux S.F., Paschos O., Maglia F., Lupart S., Lamp P.,

- Giordano L., Shao-Horn Y.* Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 1. P. 140–162.
11. *Wu X., Pan K., Jia M., Ren Y., He H., Zhang L., Zhang S.* Electrolyte for Lithium Protection: from Liquid to Solid // *Green Energy & Environment.* 2019. V. 4. № 4. P. 360–374.
  12. *Choudhury S., Stalin S., Vu D., Warren A., Deng Y., Biswal P., Archer L.A.* Solid-State Polymer Electrolytes for High-Performance Lithium Metal Batteries // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. P. 4398.
  13. *Воропаева Д.Ю., Новикова С.А., Ярославцев А.Б.* Полимерные электролиты для литий-ионных аккумуляторов // *Успехи химии.* 2020. Т. 89. № 10. С. 1132–1155.
  14. *Roy P., Srivastava S.K.* Nanostructured Anode Materials for Lithium Ion Batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. № 6. P. 2454–2484.
  15. *Manthiram A.* A Reflection on Lithium-Ion Battery Cathode Chemistry // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. P. 1550.
  16. *Ярославцев А.Б., Кулова Т.Л., Скундин А.М.* Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов // *Успехи химии.* 2015. Т. 84. № 8. С. 826–852.
  17. *Gong C., Xue Z., Wen S., Ye Y., Xie X.* Advanced Carbon Materials/Olivine LiFePO<sub>4</sub> Composites Cathode for Lithium Ion Batteries // *J. Power Sources.* 2016. V. 318. P. 93–112.
  18. *Spingler F.B., Naumann M., Jossen A.* Capacity Recovery Effect in Commercial LiFePO<sub>4</sub> // *Graphite Cells. J. Electrochem. Soc.* 2020. V. 167. P. 040526.
  19. *Whittingham M.S.* Ultimate Limits to Intercalation Reactions for Lithium Batteries // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 11414–11443.
  20. *Perea A., Sougrati M.T., Ionica-Bousquet C.M., Fraisse B., Tessier C., Aldon L., Jumas J.-C.* Operando <sup>57</sup>Fe Mössbauer and XRD investigation of Li<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Fe<sub>1-y</sub>PO<sub>4</sub>/C Composites (y = 0.50; 0.75) // *RSC Adv.* 2012. V. 2. P. 9517–9524.
  21. *Novikova S., Yaroslavtsev A., Yaroslavtsev S., Rusakov V., Kulova T., Skundin A.* LiFe<sub>1-x</sub>M<sup>II</sup><sub>x</sub>PO<sub>4</sub>/C (M<sup>II</sup> = Co, Ni, Mg) as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 122. P. 180–186.
  22. *Yaroslavtsev S.A., Vostrov N.I., Novikova S.A., Kulova T.L., Yaroslavtsev A.B., Rusakov V.S.* Study of Delithiation Process Features in Li<sub>x</sub>Fe<sub>0.8</sub>M<sub>0.2</sub>PO<sub>4</sub> (M = Mg, Mn, Co, Ni) by Mössbauer Spectroscopy // *J. Phys. Chem. C.* 2020. V. 124. № 24. P. 13026–13035.
  23. *Yang C., Lee D.J., Kim H., Kim K., Joo J., Kim W.B., Song Y.B., Jung Y.S., Park J.* Synthesis of Nano-Sized Urchin-Shaped LiFePO<sub>4</sub> for Lithium Ion Batteries // *RSC Adv.* 2019. V. 9. P. 13714–13721.
  24. *Zhao Y., Peng L., Liu B., Yu G.* Single-Crystalline LiFePO<sub>4</sub> Nanosheets for High-Rate Li-Ion Batteries // *Nano Lett.* 2014. V. 14. № 5. P. 2849–2853.
  25. *Ahsan Z., Ding B., Cai Z., Wen C., Yang W., Ma Y., Zhang S., Song G., Javed M.S.* Recent Progress in Capacity Enhancement of LiFePO<sub>4</sub> Cathode For Li-Ion Batteries // *J. Electrochem. Energy Conversion Storage.* 2020. V. 18. № 1. P. 1–54.
  26. *Bi Z., Zhang X., He W., Min D., Zhang W.* Recent Advances in LiFePO<sub>4</sub> Nanoparticles with Different Morphology for High-Performance Lithium-Ion Batteries // *RSC Adv.* 2013. V. 3. P. 19744–19751.
  27. *Wang X., Feng Z., Hou X., Liu L., He M., He X., Huang J., Wen Z.* Fluorine Doped Carbon Coating of LiFePO<sub>4</sub> as a Cathode Material for Lithium-Ion Batteries // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 379. P. 122371.
  28. *Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A.* Carbon Coating of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries // *Surface Innovations.* 2021. V. 9. № 2–3. P. 92–110. <https://doi.org/10.1680/jsuin.20.00044>
  29. *Wang G., Ma Z., Shao G., Kong L., Gao W.* Synthesis of LiFePO<sub>4</sub> α Carbon Nanotube Core-Shell Nanowires with a High-Energy Efficient Method for Superior Lithium Ion Battery Cathodes // *J. Power Sources.* 2015. V. 291. P. 209–214.
  30. *Eftekhari A.* LiFePO<sub>4</sub>/C Nanocomposites for Lithium-Ion Batteries // *J. Power Sources.* 2017. V. 3431. P. 395–411.
  31. *Zuo D., Tian G., Li X., Chen D., Shu K.* Recent Progress in Surface Coating of Cathode Materials for Lithium Ion Secondary Batteries // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 706. P. 24–40.
  32. *Li P., Zhang K., Park J.H.* Dual or Multi Carbonaceous Coating Strategies for Next-Generation Batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2018. V. 6. P. 1900–1914.
  33. *Rong C.-B., Poudyal N., Chaubey G.S., Nandwana V., Liu Y., Wu Y.Q., Kramer M.J., Kozlov M.E., Baughman R.H., Liu J.P.* High Thermal Stability of Carbon-Coated L10-FePtL10-FePt Nanoparticles Prepared by Salt-Matrix Annealing // *J. Appl. Phys.* V. 103. 07E131.
  34. *Iarchuk A.R., Nikitina V.A., Karpushkin E.A., Sergeyev V.G., Antipov E.V., Stevenson K.J., Abakumov A.M.* Influence of Carbon Coating on Intercalation Kinetics and Transport Properties of LiFePO<sub>4</sub> // *ChemElectroChem.* 2019. V. 6. № 19. P. 5090–5100.
  35. *Hu Y., Ma X., Guo P., Jaeger F., Wang Z.* 3D Graphene-Encapsulated Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Microspheres as a High-Performance Cathode Material for Energy Storage // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 723. P. 873–879.
  36. *Wang B., Jin F., Xie Y., Luo H., Wang F., Ruan T., Wang D., Zhou Y., Dou S.* Holey Graphene Modified LiFePO<sub>4</sub> Hollow Microsphere as an Efficient Binary Sulfur Host for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries // *Energy Storage Mater.* 2020. V. 26. P. 433–442.
  37. *Wang G., Ma Z., Shao G., Kong L., Gao W.* Synthesis of LiFePO<sub>4</sub>@carbon Nanotube Core-Shell Nanowires with a High-Energy Efficient Method for Superior Lithium Ion Battery Cathodes // *J. Power Sources.* 2015. V. 291. P. 209–214.
  38. *Varzi A., Ramirez-Castro C., Balducci A., Passerini S.* Performance and Kinetics of LiFePO<sub>4</sub>-Carbon bi-Material Electrodes for Hybrid Devices: A Comparative Study Between Activated Carbon and Multi-Walled Carbon Nanotubes // *J. Power Sources.* 2015. V. 273. P. 1016–1022.
  39. *Tu X., Zhou Y., Tian X., Song Y., Deng C., Zhu H.* Monodisperse LiFePO<sub>4</sub> Microspheres Embedded with Well-Dispersed Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as High-

- Performance Positive Electrode Material for Lithium-Ion Batteries // *Electrochim. Acta*. 2016. V. 222. P. 64–73.
40. Qiao Y.Q., Feng W.L., Li J., Shen T.D. Ultralong Cycling Stability of Carbon-Nanotube/LiFePO<sub>4</sub> Nanocomposites as Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries // *Electrochim. Acta*. 2017. V. 232. P. 323–331.
41. Tu X., Zhou Y., Song Y. Freeze-Drying Synthesis of Three-Dimensional Porous LiFePO<sub>4</sub> Modified with Well-Dispersed Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for High-Performance Lithium-Ion Batteries // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 400. P. 329–338.
42. Wang Z., Lu Y. Amorphous FePO<sub>4</sub>/Carbon Nanotube Cathode Preparation via in Situ Nanoprecipitation and Coagulation in a Microreactor // *ACS Omega*. 2019. V. 4. № 12. P. 14790–14799.
43. Li W., Garg A., Le M.L.P., Ruhatiya C., Gao L., Tran V.M. Electrochemical Performance Investigation of LiFePO<sub>4</sub>/C<sub>0.15-x</sub> (x = 0.05, 0.1, 0.15 CNTs) Electrodes at Various Calcination Temperatures: Experimental and Intelligent Modelling Approach // *Electrochim. Acta*. 2020. V. 330. P. 135314.
44. Xiao L., Cao Y., Henderson W.A., Sushko M.L., Shao Y., Xiao J., Wang W., Engelhard M.H., Nie Z., Liu J. Hard Carbon Nanoparticles as High-Capacity, High-Stability Anodic Materials for Na-Ion Batteries // *Nano Energy*. 2016. V. 19. P. 279.
45. Bian D., Sun Y., Sheng Li., Tian Y., Yang Z., Fan X., Zhang W. A Novel Process to Recycle Spent LiFePO<sub>4</sub> for synthesizing LiFePO<sub>4</sub>/C Hierarchical Microflow-ers // *Electrochim. Acta*. 2016. V. 190. P. 134–140.
46. Yang Y.X., Zheng X.H., Cao H.B., Zhao C.L., Lin X., Ning P.G., Zhang Y., Jin W., Sun Z. A Closed-Loop Process for Selective Metal Recovery from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries through Mechanochemical Activation // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017. V. 5. № 11. P. 9972–9980.
47. Meng Q., Duan J.G., Zhang Y.J., Dong P. Novel Efficient and Environmentally Friendly Recovering of High Performance Nano-LiMnPO<sub>4</sub>/C Cathode Powders from Spent LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Batteries // *J. Ind. Eng. Chem.* 2019. V. 80. P. 633–639.
48. Ivanishchev A.V., Ivanishcheva I.A., Dixit A. LiFePO<sub>4</sub>-Based Composite Electrode Material: Synthetic Approaches, Peculiarities of the Structure, and Regularities of Ionic Transport Processes // *Russ. J. Electrochem.* 2019. V. 55. № 8. P. 719–737.
49. Xu B., Dong P., Duan J.G., Wang D., Huang X.S., Zhang Y.J. Regenerating the used LiFePO<sub>4</sub> to High Performance Cathode via Mechanochemical Activation Assisted V<sup>5+</sup> Doping // *Ceramics Int.* 2019. V. 45. № 9. P. 11792–11801.
50. Kosova N.V., Podgornova O.A., Volfkovich Y.M., Sosenkin V.E. Optimization of the Cathode Porosity via Mechanochemical Synthesis with Carbon Black // *J. Solid State Electrochem.* 2021. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04877-8>
51. Bograchev D.A., Volfkovich Y.M., Sosenkin V.E., Podgornova O.A., Kosova N.V. The Influence of Porous Structure on the Electrochemical Properties of LiFe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub> Cathode Material Prepared by Mechanochemically Assisted Solid-State Synthesis // *Energies*. 2020. V. 13. № 3. P. 542.
52. Kapaev R., Chekannikov A., Novikova S., Yaroslavtsev S., Kulova T., Rusakov V., Skundin A., Yaroslavtsev A. Mechanochemical Treatment of Maricite-Type NaFePO<sub>4</sub> for Achieving High Electrochemical Performance // *J. Solid State Electrochem.* 2017. V. 21. P. 2373–2380.
53. Kolesnikov A., Milyutina A., Desyatov A., Kolesnikov V. Electroflotation Recovery of Highly Dispersed Carbon Materials from Aqueous Solutions of Electrolyte // *Sep. Purif. Technol.* 2019. V. 209. P. 73–78.
54. Gryzlov D.Yu., Novikova S.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Yaroslavtsev A.B. The Effect of Particle Size on the Processes of Charging and Discharging of the LiFe<sub>0.97</sub>Ni<sub>0.03</sub>PO<sub>4</sub>/C/Ag Cathode Material // *Russ. J. Electrochem.* 2018. V. 54. P. 442–450.
55. Nethravathi C., Rajamathi M. Chemically Modified Graphene Sheets Produced by the Solvothermal Reduction of Colloidal Dispersions of Graphite Oxide // *Carbon*. 2008. V. 46. P. 1994–1998.
56. Zhu Y.-R., Wang P., Yi T.-F., Denga L., Xie Y. Improved High-Rate Performance of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/Carbon Nanotube Nanocomposite Anode for Lithium-Ion Batteries // *Solid State Ionics*. 2015. V. 276. P. 84–89.
57. Stenina I.A., Shaydullin R.R., Desyatov A.V., Kulova T.L., Yaroslavtsev A.B. Effect of Carbon and N-Doped Carbon Nanomaterials on the Electrochemical Performance of Lithium Titanate-Based Composites // *Electrochim. Acta*. 2020. V. 364. № 137330.