

УДК 544.6.018.2546.72546.185546.34

КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СОСТАВА $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{Ag}$, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ПЕЧИНИ

© 2022 г. С. А. Новикова¹, А. Б. Ильин¹, Д. Ю. Грызлов², Т. Л. Кулова², А. Б. Ярославцев¹, *

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

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 26.03.2022 г.

После доработки 01.04.2022 г.

Принята к публикации 04.04.2022 г.

С помощью метода Печини синтезированы композиты на основе LiFePO_4 со структурой оливина с углеродным покрытием. Полученные материалы аттестованы с помощью рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, термогравиметрического анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния. Оптимизирован процесс термической обработки прекурсора LiFePO_4 . В результате получен LiFePO_4 со структурой оливина с размером первичных частиц ~ 30 нм. Добавление к композиту 0.2 мас. % серебра приводит к получению катодного материала с улучшенными электрохимическими характеристиками. Полученный материал характеризуется значениями разрядной емкости 165, 85 и 53 мАч/г при плотности тока циклирования 20 (С/8), 1600 (10С) и 3200 (20С) мА/г.

Ключевые слова: LiFePO_4 , оливин, катодный материал, литий-ионный аккумулятор

DOI: 10.31857/S0002337X22070119

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) получили широкое распространение в качестве портативных источников энергии. LiFePO_4 со структурой оливина является перспективным катодным материалом для ЛИА благодаря высокой теоретической емкости (170 мАч/г), низкой себестоимости, безопасности и практически постоянному рабочему потенциалу (3.5 В) [1]. Однако низкая электропроводность LiFePO_4 существенно ограничивает его широкое применение. Электронная проводимость этого материала при комнатной температуре имеет порядок 10^{-9} См/см, а коэффициент диффузии ионов лития составляет $\sim 10^{-14}$ – 10^{-16} см²/с [2–4].

Среди используемых способов модификации катодных материалов на основе LiFePO_4 , позволяющих преодолевать ограничения, связанные с их низкой электропроводностью, следует отметить получение наноматериалов [5–10], замещение части ионов лития [11, 12], железа [7, 13–17] или фосфора [12, 13], а также формирование композиционных материалов [18–29], в первую очередь посредством нанесения проводящих углеродных покрытий [25]. В результате уменьшения размера частиц увеличивается площадь поверх-

ности материала, что улучшает контакт с электролитом и вызывает понижение длины диффузионного пути катионов лития в частице. Процессы переноса в межзеренном пространстве обычно протекают существенно быстрее [30, 31]. Помимо увеличения электропроводности, формирующееся углеродное покрытие препятствует спеканию частиц LiFePO_4 при отжиге и способствует получению более мелкодисперсного материала. Дополнительное повышение электропроводности покрытия может быть достигнуто за счет внедрения в него наночастиц металлов [21, 32, 33].

В качестве электропроводящих добавок используются такие полимеры, как полианилин (PANI), полипиррол (PPy) или поли-3,4-этилендиокситиофен (PEDOT) [18, 22, 34–37], а также различные формы углерода (аморфный углерод, графит, графен, углеродные нанотрубки) [20, 24, 27, 38–41]. Преимуществом углеродных добавок являются также низкая стоимость и доступность. Источниками углерода могут быть углеводы [42, 43], карбоновые кислоты [44, 45], поливиниловый спирт [23, 46], углеводороды [46], поливинилиденфторид [21, 23, 47], полианилин [48–50] и другие полимеры [51–53]. Покрытие углеродом частиц активного материала в большинстве случаев осуществляется за счет добавления источни-

ка углерода к катодному материалу с последующим термическим разложением в инертной среде [23, 42, 54]. Кроме того, возможно получение композитов с углеродом при использовании реагентов, которые одновременно являются источником щелочного и/или переходного металла и углерода [55–57].

В данной работе предложен подход к получению композитов $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{Ag}$, основанный на использовании метода Печини [58]. Цитратные комплексы железа и лития в процессе синтеза вступают в реакцию поликонденсации с этиленгликолем, используемым в качестве растворителя, с образованием полимерной матрицы, которая служит источником для получения углеродного покрытия на фосфате лития-железа со структурой оливина. Это позволяет получать частицы LiFePO_4 нанометрового размера за счет образования полимерной матрицы, препятствующей их росту при отжиге [25]. Добавление к полученному с помощью данной методики композиту LiFePO_4/C наночастиц серебра позволило получить катодный материал для ЛИА с улучшенными электрохимическими характеристиками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. В смеси 10 мл этиленгликоля и 20 мл дистиллированной воды растворялись стехиометрические количества $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (10 ммоль), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (10 ммоль), LiNO_3 (10 ммоль) и лимонной кислоты (40 ммоль). После растворения реагентов раствор помещался в печь (2 ч, 350°C). Полученный прекурсор гомогенизировали в планетарной мельнице, сушили от этанола и отжигали в атмосфере аргона в течение 5 ч при температурах $400\text{--}600^\circ\text{C}$. Шифр образцов: образец, обожженный в течение 5 ч при 400°C – $\text{LiFePO}_4/\text{C}\text{-}400$, при 600°C – $\text{LiFePO}_4/\text{C}\text{-}600$; в течение 5 ч при 400°C , а затем 1 ч при 600°C – $\text{LiFePO}_4/\text{C}\text{-}400\text{-}600$.

Материалы, содержащие наночастицы серебра, состава $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{Ag}$ получали аналогичным способом путем добавления AgNO_3 (0.2% от массы LiFePO_4) к раствору исходных реагентов.

Методы исследования. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов осуществлялся с использованием дифрактометра Rigaku D/MAX 2200, на излучении CuK_α . Для обработки спектров использовался пакет программ Rigaku Application Data Processing. Обработка рентгенограмм проводилась в программе FullProf Suite (WinPlotr), уточнение параметров кристаллической решетки – с помощью дистрибутива Checkcell.

Размер частиц (L) полученных веществ рассчитывали на основании уширения линий рентгенограмм по формуле Дебая–Шеррера

$$L = \lambda / (\beta \cos \theta), \quad (1)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, θ – дифракционный угол, β – квадратный корень из разности квадратов полуширин дифракционных линий образца и стандарта. В качестве последнего использовали LaB_6 .

Термогравиметрический анализ проводили на термовесах Netzsch TG 209 в платиновых тиглях на воздухе с последующим анализом состава газовой фазы с помощью масс-спектрометра Aeolos QMS 403C. Температурный интервал $25\text{--}800^\circ\text{C}$, скорость нагрева 10 К/мин, навески 20–30 мг.

Эксперименты по спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) проводились на спектрометре DXRxi Raman Imaging Microscope (Thermo Fisher Scientific). Лазер 532 нм был сфокусирован на поверхности порошков при помощи линзы микроскопа с пятидесятикратным увеличением (диаметр луча ~1 мкм). Мощность лазера была установлена в диапазоне 0.2–0.6 мВт на поверхности образцов, чтобы избежать теплового разрушения катодных материалов. Для каждого образца было сделано 50 накоплений, каждое накопление в течение 0.5 с.

Анализ микроструктуры полученных образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Carl Zeiss NVision 40, ускоряющее напряжение 1–2 кВ.

Исследование электрохимических характеристик композитов с углеродом и/или полианилином проводили в трехэлектродных герметичных электрохимических ячейках с литиевым вспомогательным и литиевым электродом сравнения. Рабочие электроды изготовлены по стандартной намазной технологии. В качестве токоотвода использовали сетку из нержавеющей стали. Активная масса была приготовлена смешением порошка нанокompозита, сажи (Timcal) и поливинилиденфторида (Aldrich), предварительно растворенного в N-метилпирролидиноне (Aldrich). Количество активного вещества на электроде составляло около 10–15 мг/см². Электроды прессовали под давлением 100 МПа с последующей сушкой под вакуумом при температуре 120°C . Сборку электрохимических ячеек проводили в перчаточном боксе с атмосферой сухого аргона. В качестве электролита использовали 1 М LiPF_6 в смеси этиленкарбонат + диэтилкарбонат + диметилкарбонат (1 : 1 : 1) (все компоненты электролита имели квалификацию extra dry, Aldrich). Содержание воды в электролите не превышало 20 м.д. В качестве сепаратора использовали нетканый полипропилен толщиной 25 мкм (НПО “Уфим”). Тестирование проводили в гальваностатическом режиме при плотностях тока 20–3200 мА/г при комнатной температуре. Значение емкости рассчитывали на содержание активного катодного материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и морфология. По данным РФА, полученный после выдерживания прекурсора при 350°C образец является рентгеноаморфным. При повышении температуры отжига до 400°C и выше происходит формирование орторомбической модификации LiFePO_4 со структурой оливина (рис. 1). Параметры элементарной ячейки образцов, полученных при различных режимах термической обработки, приведены в табл. 1. В целом они близки друг к другу в пределах точности измерения. Можно отметить лишь некоторый рост параметра a при увеличении конечной температуры отжига до 600°C, что может быть связано с укрупнением частиц или с изменением степени окисления железа.

По данным электронной микроскопии, средний размер частиц материала LiFePO_4/C -400 составляет ~30 нм (рис. 2а, 2б), что коррелирует со значением ОКР ~25 нм (табл. 1), рассчитанным из данных рентгеновской дифракции. Это позволяет заключить, что агрегации первичных частиц не происходит и материал характеризуется высокой дисперсностью. Увеличение температуры конечного отжига до 600°C приводит к получению более крупнодисперсного материала LFP/C -600, характеризующегося средним размером частиц ~150 нм по данным СЭМ (рис. 2в, 2г) и размером ОКР ~50 нм (табл. 1). При оптимизации процесса синтеза и термической обработки прекурсора был подобран ступенчатый режим отжига, позволяющий получать хорошо закристаллизованный LiFePO_4 с сохранением размера первичных частиц ~30 нм по данным РФА (рис. 2д, 2е, табл. 1).

Характерные кривые потери массы при нагревании LiFePO_4/C приведены на рис. 3. При нагревании LiFePO_4/C на воздухе при температуре выше 50°C на термогравиметрической кривой наблюдается потеря массы, которая сопровождается выделением воды ($m/z = 18$), сорбированной на поверхности. При температурах выше 250°C, по данным масс-спектрометрии, начинает выделяться CO_2 ($m/z = 44$), что сопровождается увеличением массы. Это свидетельствует о том, что значительная часть выделяющегося CO_2 сорбируется на поверхности LiFePO_4 [21, 33]. Выделение

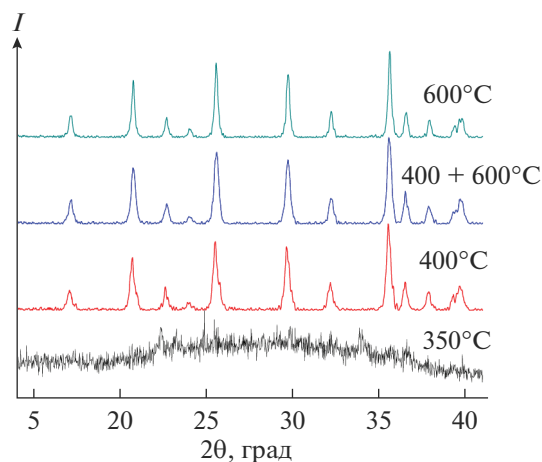


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм прекурсора и LiFePO_4/C , полученных при различных режимах отжига.

CO_2 имеет несколько максимумов. Наибольшая интенсивность соответствует температурному интервалу 300–450°C. При температурах выше 350–400°C масса начинает уменьшаться. В интервале 450–520°C вновь наблюдается набор массы, обусловленный окислением LiFePO_4 . Согласно данным РФА, при нагревании LiFePO_4 , синтезированного золь–гель–методом, выше 500°C происходит окисление двухвалентного железа, которое сопровождается образованием Fe_2O_3 и $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ [59].

Также зафиксировано дополнительное выделение CO_2 при 520–560°C. Можно предположить, что это обусловлено удалением остатков углерода при срастании частиц или при его окислении. Интересно, что для материалов, подвергавшихся термообработке при 600°C, интегральная интенсивность пиков, соответствующих выделению CO_2 при более высоких температурах, растет. Это может свидетельствовать о том, что часть углеродного покрытия при высокотемпературном отжиге в инертной атмосфере локализуется на границах раздела первичных частиц в агрегатах и становится труднодоступной для окисления.

В газообразных продуктах отжига на воздухе для всех исследованных образцов LiFePO_4/C помимо CO_2 наблюдается выделение воды при температуре 300–500°C. Полученные данные свиде-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) для материалов, полученных с использованием различных режимов отжига

Материал	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³	ОКР, нм
LiFePO_4/C -400	10.317(6)	6.005(3)	4.688(3)	290.4(5)	25
LiFePO_4/C -600	10.330(3)	6.004(2)	4.692(1)	291.0(4)	50
LiFePO_4/C -400-600	10.331(6)	6.003(3)	4.692(3)	291.0(4)	30

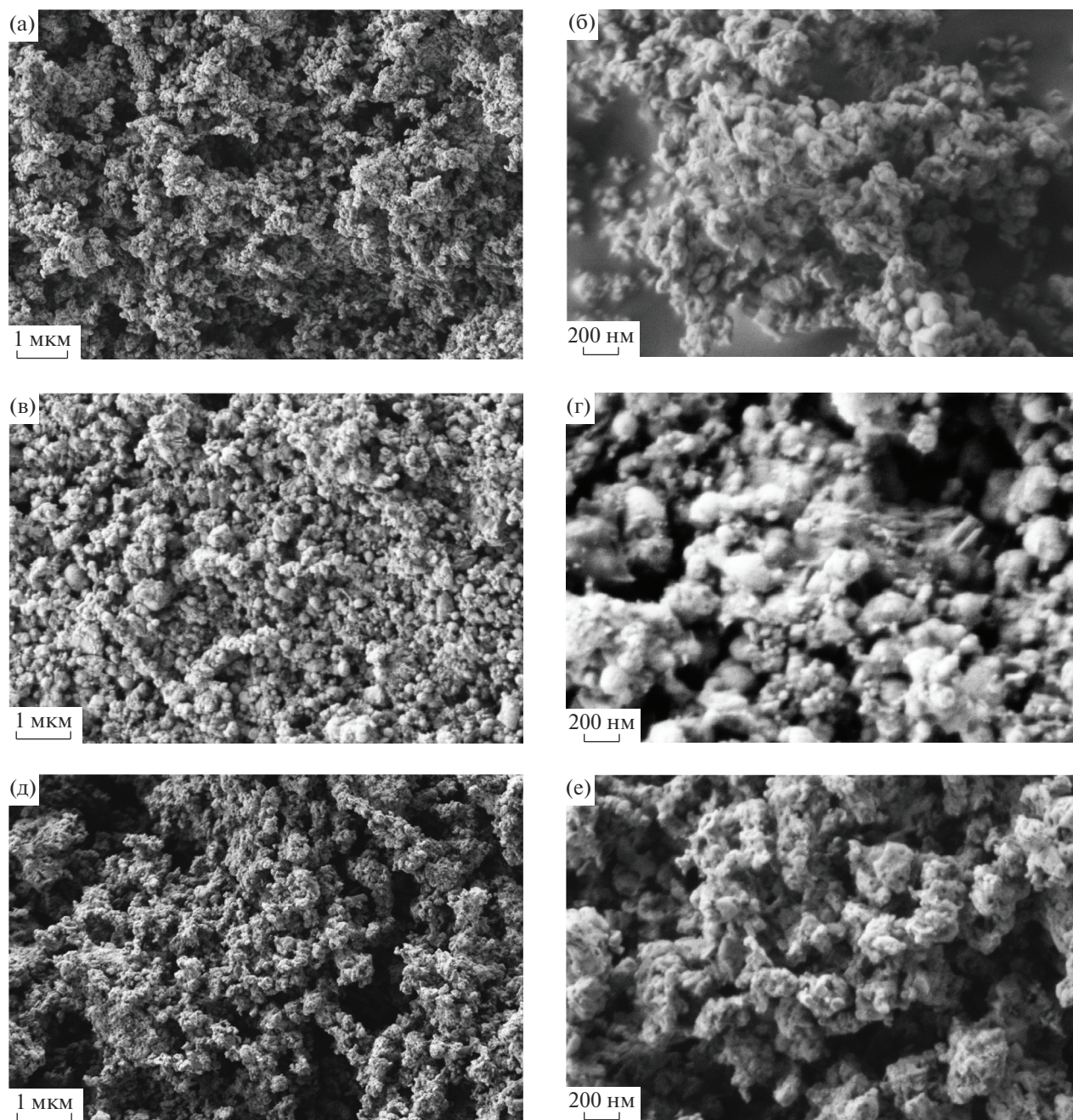


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов $\text{LiFePO}_4/\text{C}-400$ (а, б), $\text{LiFePO}_4/\text{C}-600$ (в, г) и $\text{LiFePO}_4/\text{C}-400-600$ (д, е).

тельствуют о незавершенности процессов пиролиза при 600°C . Согласно данным [23], пиролиз различных органических соединений полностью не завершается и при 800°C , однако при этой температуре происходит увеличение размера первичных частиц, что оказывает негативное влияние на электрохимическую емкость. Поэтому температура синтеза исследуемых материалов была ограничена 600°C .

Содержание углерода в полученных композициях рассчитывалось по данным ТГА по массе

остатка при нагревании на воздухе до постоянной массы с учетом окисления LiFePO_4 и составило $\sim 6\text{--}7$ мас. %.

В КР-спектрах исследуемых материалов интенсивную полосу с максимумом при $\sim 1590\text{ см}^{-1}$ можно отнести к G -полосе кристаллического графита (sp^2 -гибридизация углерода), а полосу при $\sim 1360\text{ см}^{-1}$ – к D -полосе разупорядоченного графита (рис. 4) [60, 61]. Наряду с ними можно выделить еще 2 широких полосы в областях около 1240

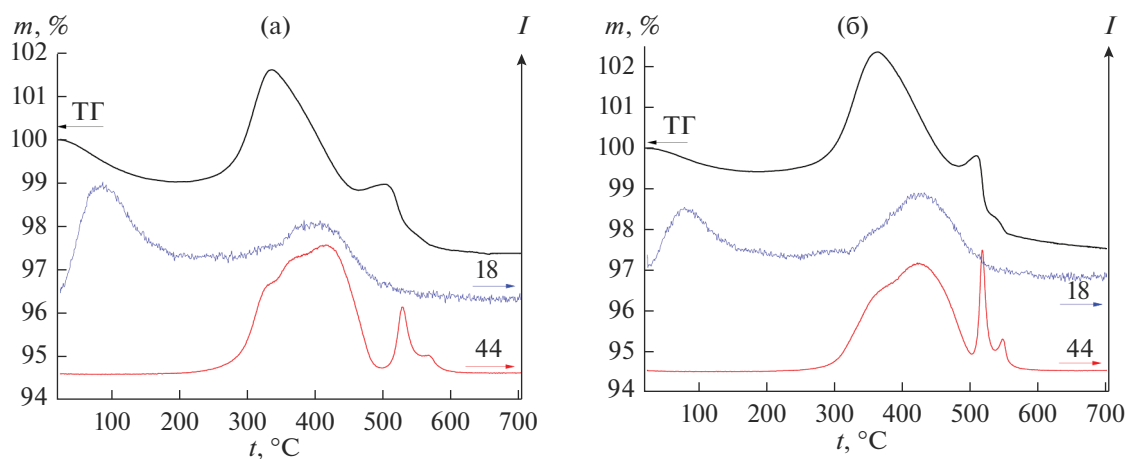


Рис. 3. Потеря массы и интенсивности выделения газовых потоков в зависимости от температуры, полученные при нагревании образцов LiFePO₄/C-400 (а) и LiFePO₄/C-400-600 (б) (цифры у кривых указывают массовое число (m/z) для соответствующего иона).

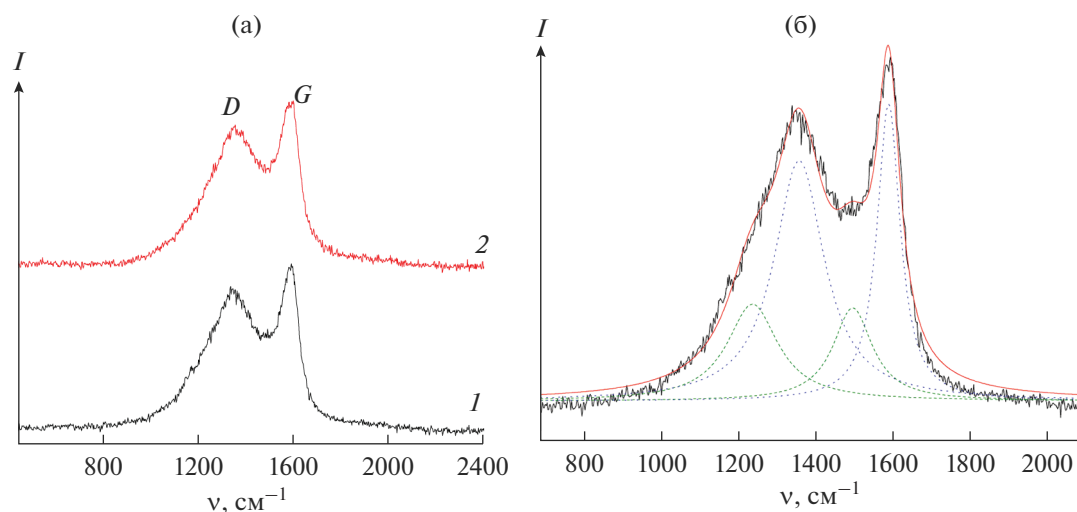


Рис. 4. Спектры КР образцов LiFePO₄/C-400 (1) и LiFePO₄/C-400-600 (2) (а); на примере образца LiFePO₄/C-400 представлено разложение спектра на компоненты (б).

и 1500 см⁻¹ (рис. 4б), соответствующих углеродным фрагментам, отличающимся по строению, например полосу при 1500 см⁻¹ относят к колебаниям углерода в состоянии sp^3 -гибридизации [33, 60]. Для LiFePO₄/C-400 и LiFePO₄/C-400-600 вклад дополнительных полос в интегральную интенсивность спектра составил 45 и 43% соответственно, что свидетельствует о том, что углеродное покрытие представлено преимущественно структурой графита, для которой характерна высокая электронная проводимость [62, 63]. Для оценки качества углеродного покрытия в литературе также применяется соотношение интегральных интенсивностей линий D и G графита (I_D/I_G): чем меньше это соотношение, тем выше содержание упорядоченного высокопроводящего графита [64]. Для LiFePO₄/C-400 и LiFePO₄/C-400-600 соотно-

шение I_D/I_G составило 1.75 и 1.52 соответственно. Можно заключить, что при повышении температуры конечного отжига до 600°C наблюдается некоторое совершенствование структуры графита, о чем можно судить по увеличению соотношения интегральных интенсивностей пиков, соответствующих углероду в sp^2 -гибридизации, к пикам углерода, отличающегося по строению, и повышению содержания упорядоченного графита.

Следует отметить, что при довольно низком содержании углерода в композитах в КР-спектре отсутствует линия в области 950 см⁻¹, соответствующая колебаниям групп PO₄³⁻. Это, видимо, свидетельствует о том, что полученное в результате пиролиза полимерной матрицы углеродное покрытие является равномерным и препятствует проникновению луча к поверхности LiFePO₄.

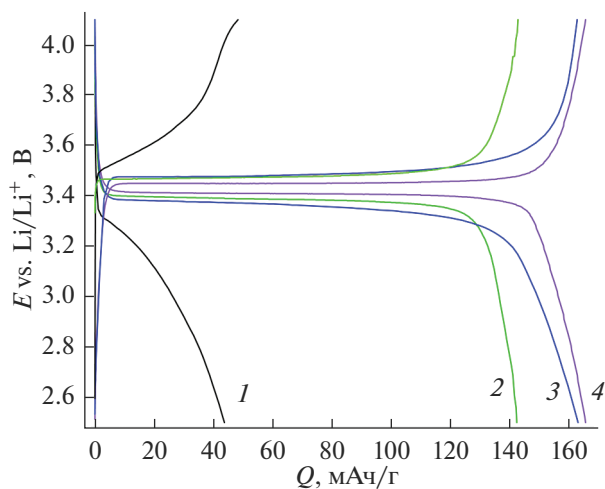


Рис. 5. Зарядные и разрядные кривые образцов $\text{LiFePO}_4/\text{C}-400$ (1), $\text{LiFePO}_4/\text{C}-600$ (2), $\text{LiFePO}_4/\text{C}-400-600$ (3) и $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{Ag}-400-600$ (4) (плотность тока 20 мА/г (~С/8)).

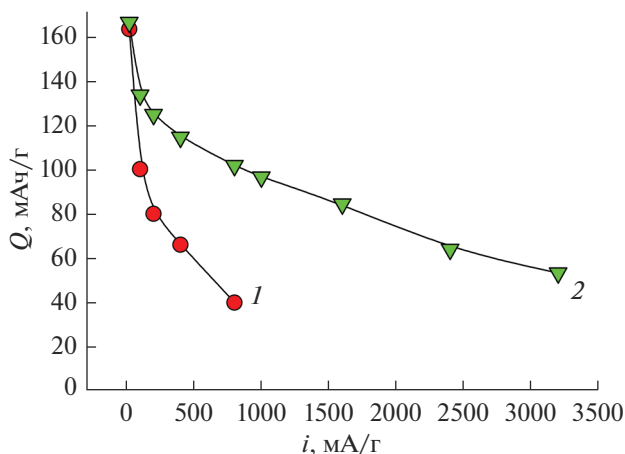


Рис. 6. Зависимости разрядной емкости от плотности тока при циклировании ($i(\text{заряда})=i(\text{разряда})$) для образцов $\text{LiFePO}_4/\text{C}-400-600$ (1) и $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{Ag}-400-600$ (2).

Электрохимическое тестирование. Наименьшим размером частиц характеризуется материал $\text{LiFePO}_4/\text{C}-400$ (рис. 2а, 2б, табл. 1). Это позволяло ожидать от данного материала улучшенных электрохимических характеристик за счет сокращения длины диффузионного пути носителей заряда до межзеренного пространства, в котором осуществляется более быстрый ионный перенос [30]. Однако удельная разрядная емкость $\text{LiFePO}_4/\text{C}-400$ при заряде/разряде током плотностью 20 мА/г (~С/8) оказалась крайне низкой (~44 мАч/г) и уменьшалась при циклировании. При этом разница потенциалов заряда и разряда была высока и составляла 0.67 В, а форма зарядно-разрядных кривых отличалась от формы, характерной для катодных материалов на основе LiFePO_4 (рис. 5, кривая 1).

Наблюдаемая картина свидетельствует о том, что температура конечного отжига 400°C является недостаточной для получения хорошо закристаллизованного LiFePO_4 с качественным углеродным покрытием. Действительно, согласно литературе многие взаимозависимые факторы: параметры кристаллической структуры, концентрация дефектов обмена (Fe_{Li}), наличие примесей Fe^{3+} , присутствие и эффективность углеродного покрытия, морфология и т.д., которые определяются выбранным методом и условиями синтеза [65–67].

При увеличении температуры синтеза до 600°C на зарядно-разрядных кривых $\text{LiFePO}_4/\text{C}-600$ появляются характерные для LiFePO_4 плато и наблюдается увеличение удельной разрядной емкости до 143 мАч/г при заряде/разряде током 20 мА/г (рис. 5, кривая 2). Удельная разрядная емкость более дисперсного $\text{LiFePO}_4/\text{C}-400-600$ составила 163 мАч/г (рис. 5, кривая 3). При этом разница между средними потенциалами на плато заряда и разряда уменьшается до 0.09–0.12 В. Этот показатель, согласно [68], определяется омическими потерями при переносе катионов лития через углеродное покрытие и заряженный (разряженный) слой катодного материала, формирующийся на поверхности образца. Внедрение в состав композита небольшого количества наночастиц серебра (0.2 мас. %) способствует увеличению электропроводности материала. Для образца $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{Ag}-400-600$ разница потенциалов на плато заряда и разряда составила 0.04 В, что гораздо ниже по сравнению с другими исследованными в данной работе материалами и с аналогичным материалом, синтезированным золь-гель-методом с использованием сахарозы в качестве источника углерода [14]. При этом разрядная емкость $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{Ag}-400-600$ при токе 20 мА/г составила 166 мАч/г.

При увеличении скорости заряда/разряда разрядная емкость исследуемых образцов закономерно уменьшается (рис. 6). Уменьшение емкости при увеличении плотности тока связано с кинетическими факторами, а не с деградацией материала, поскольку значение емкости на малых токах восстанавливается практически до исходной величины после проведения циклирования большими токами. Наиболее высоких значений емкости при быстром заряде/разряде удалось добиться при внедрении небольшого количества наночастиц серебра в $\text{LiFePO}_4/\text{C}-400-600$. Образец $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{Ag}-400-600$ показал значения разрядной емкости 166, 85 и 53 мАч/г при плотности тока циклирования 20 (С/8), 1600 (10С) и 3200 (20С) мА/г соответственно (рис. 6, кривая 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью простого и недорогого метода Печини получены наноразмерные композиты на ос-

нове LiFePO_4 со структурой оливина с углеродным покрытием. При оптимизации процесса синтеза и термической обработки прекурсора LiFePO_4 подобран ступенчатый режим отжига, позволяющий получать хорошо закристаллизованный LiFePO_4 со структурой оливина с сохранением размера первичных частиц (~30 нм). Содержание углерода в композите составило около 6–7 мас. %. По данным КР-спектроскопии углеродное покрытие является хорошо сформированным и имеет преимущественно sp^2 -гибридизацию. Добавление к композиту 0.2 мас. % наночастиц серебра приводит к получению катодного материала с улучшенными электрохимическими характеристиками. Полученный материал $\text{LiFePO}_4/\text{C}/\text{Ag}$ -400-600 показал значения разрядной емкости 165, 85 и 53 мАч/г при плотности тока циклирования 20 (С/8), 1600 (10С) и 3200 (20С) мА/г соответственно.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Goodenough J.B.* Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V. 144. № 4. P. 1188–1194. <https://doi.org/10.1149/1.1837571>
2. *Amin R., Maier J., Balaya P., Chen D.P., Lin C.T.* Ionic and Electronic Transport in Single Crystalline LiFePO_4 Grown by Optical Floating Zone Technique // *Solid State Ionics.* 2008. V. 179. № 27–32. P. 1683–1687. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.01.079>
3. *Zhang S.M., Zhang J.X., Xu S.J., Yuan X.J., He B.C.* Li Ion Diffusivity and Electrochemical Properties of FePO_4 Nanoparticles Acted Directly as Cathode Materials in Lithium Ion Rechargeable Batteries // *Electrochim. Acta.* 2013. V. 88. P. 287–293. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.029>
4. *Xu X.L., Zhao X.X., Hui K.S., Dinh D.A., Hui K.N.* Rechargeable Batteries: Regulating Electronic and Ionic Transports for High Electrochemical Performance // *Adv. Mater. Technol.* <https://doi.org/10.1002/admt.202101107>
5. *Eftekhari A.* LiFePO_4/C Nanocomposites for Lithium-Ion Batteries // *J. Power Sources.* 2017. V. 343. P. 395–411. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.080>
6. *Zaghib K., Guerfi A., Hovington P., Vijn A., Trudeau M., Mauger A., Goodenough J.B., Julien C.M.* Review and Analysis of Nanostructured Olivine-Based Lithium Rechargeable Batteries: Status and Trends // *J. Power Sources.* 2013. V. 232. P. 357–369. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.095>
7. *Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B.* Cathode Materials Based on Olivine Lithium Iron Phosphates for Lithium-Ion Batteries // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2017. V. 49. № 2. P. 129–139.
8. *Tian X.N., Chen W.H., Jiang Z.Q., Jiang Z.J.* Porous Carbon-Coated LiFePO_4 Nanocrystals Prepared by in situ Plasma-Assisted Pyrolysis as Superior Cathode Materials for Lithium Ion Batteries // *Ionics.* 2020. V. 26. № 6. P. 2715–2726. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03422-6>
9. *El-Shinawi H., Cussen E.J., Corr S.A.* Morphology-Directed Synthesis of LiFePO_4 and LiCoPO_4 from Nanostructured $\text{Li}_{1+2x}\text{PO}_{3+x}$ // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. № 10. P. 6946–6949. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00517>
10. *Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B.* Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries and Hydrogen Energy // *Pure Appl. Chem.* 2017. V. 89. № 8. P. 1185–1194. <https://doi.org/10.1515/pac-2016-1204>
11. *Chen Z.Y., Zhang Z., Zhao Q.F., Duan J.F., Zhu H.L.* Understanding the Impact of k-Doping on the Structure and Performance of LiFePO_4/C Cathode Materials // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2019. V. 19. № 1. P. 119–124. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16449>
12. *Wang H.Q., Lai A.J., Huang D.Q., Chu Y.Q., Hu S.J., Pan Q.C., Liu Z.H., Zheng F.H., Huang Y.G., Li Q.Y.* Y-F co-Doping Behavior of LiFePO_4/C Nanocomposites for High-Rate Lithium-Ion Batteries // *New J. Chem.* 2021. V. 45. № 12. P. 5695–5703. <https://doi.org/10.1039/d0nj06081j>
13. *Wang L., Wei R., Zhang H., Zhang K., Liang F., Yao Y., Li Y.* B-Mg Co-doping Behavior of LiFePO_4 Cathode Material: Balance of Oxygen Vacancy and Enhancement of Electrochemical Performance // *Ionics.* 2022. V. 28. № 2. P. 593–600. <https://doi.org/10.1007/s11581-021-04349-7>
14. *Novikova S., Yaroslavtsev S., Rusakov V., Kulova T., Skundin A., Yaroslavtsev A.* ($\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x^{\text{II}}\text{PO}_4$)/C ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$) as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 122. P. 180–186. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.118>
15. *Liu W.M., Huang Q.Z., Hu G.R.* A Novel Preparation Route for Multi-Doped LiFePO_4/C from Spent Electroless Nickel Plating Solution // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 632. P. 185–189. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.110>
16. *Drozhzhin O.A., Sumanov V.D., Karakulina O.M., Abakumov A.M., Hadermann J., Baranov A.N., Stevenson K.J., Antipov E.V.* Switching between Solid Solution and Two-Phase Regimes in the $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ Cathode Materials during Lithium (de)insertion: Combined *Pitt*, in situ XRPD and Electron Diffraction Tomography Study // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 191. P. 149–157. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.018>
17. *Yaroslavtsev S., Novikova S., Rusakov V., Vostrov N., Kulova T., Skundin A., Yaroslavtsev A.* $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4/\text{C}$ as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // *Solid State Ionics.* 2018. V. 317. P. 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.01.011>
18. *Huang Y.H., Goodenough J.B.* High-Rate LiFePO_4 Lithium Rechargeable Battery Promoted by Electrochemically Active Polymers // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. № 23. P. 7237–7241. <https://doi.org/10.1021/cm8012304>
19. *Li H.Q., Zhou H.S.* Enhancing the Performances of Li-Ion Batteries by Carbon-Coating: Present and Future // *Chem. Commun.* 2012. V. 48. № 9. P. 1201–1217. <https://doi.org/10.1039/c1cc14764a>
20. *Kucinskis G., Bajars G., Kleperis J.* Graphene in Lithium Ion Battery Cathode Materials: A Review //

- J. Power Sources. 2013. V. 240. P. 66–79.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.160>
21. Gryzlov D., Novikova S., Kulova T., Skundin A., Yaroslavtsev A. Behavior of $\text{LiFePO}_4/\text{C}_{\text{pvdF}}/\text{Ag}$ -Based Cathode Materials Obtained Using Polyvinylidene Fluoride as the Carbon Source // Mater. Design. 2016. V. 104. P. 95–101.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.05.040>
 22. Li L., Wu L., Wu F., Song S.P., Zhang X.Q., Fu C., Yuan D.D., Xiang Y. Review-Recent Research Progress in Surface Modification of LiFePO_4 Cathode Materials // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. № 9. P. A2138–A2150.
<https://doi.org/10.1149/2.1571709jes>
 23. Караев R.R., Novikova S.A., Chekannikov A.A., Gryzlov D.Y., Kulova T.L., Skundin A.M., Yaroslavtsev A.B. Effect of Carbon Sources and Synthesis Conditions on the LiFePO_4/C Cathode Properties // Rev. Adv. Mater. Sci. 2018. V. 57. № 2. P. 183–192.
<https://doi.org/10.1515/rams-2018-0063>
 24. Стенина И.А., Минаков П.В., Кулова Т.Л., Десятов А.В., Ярославцев А.Б. Композиты LiFePO_4 с углеродными наноматериалами для катодов литий-ионных аккумуляторов высокой мощности // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 6. С. 649–657.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21060105>
 25. Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A. Carbon Coating of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries // Surf. Innov. 2021. V. 9. № 2–3. P. 92–110.
<https://doi.org/10.1680/jsuin.20.00044>
 26. Meng F.B., Xiong X.Y., Tan L., Yuan B., Hu R.Z. Strategies for Improving Electrochemical Reaction Kinetics of Cathode Materials for Subzero-Temperature Li-Ion Batteries: A Review // Energy Stor. Mater. 2022. V. 44. P. 390–407.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.10.032>
 27. He L.P., Zha W.K., Chen D.C. Fabrication and electrochemical properties of 3d Nano-Network LiFePO_4 @Multiwalled Carbon Nanotube Composite Using Risedronic Acid as the Phosphorus Source // Prog. Nat. Sci.-Mater. Int. 2019. V. 29. № 2. P. 156–162.
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2019.02.005>
 28. Khan S., Raj R.P., Mohan T.V.R., Selvam P. Electrochemical Performance of Nano-Sized LiFePO_4 -Embedded 3d-Cubic Ordered Mesoporous Carbon and Nitrogenous Carbon Composites // RSC Adv. 2020. V. 10. № 51. P. 30406–30414.
<https://doi.org/10.1039/d0ra04754f>
 29. Mwizerwa J.P., Liu C., Xu K., Zhao N., Chen Z., Shen J. In-situ Solution Phase Synthesis of LiFePO_4 @VSe₂ Composite as Highly Active Cathode for Li-Ion Batteries // J. Alloys Compd. 2022. V. 901.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163639>
 30. Christmann K. Introduction to Surface Physical Chemistry. N. Y.: Steinkopff, 1991.
 31. Peng J.M., Chen Z.Q., Li Y., Hu S.J., Pan Q.C., Zheng F.H., Wang H.Q., Li Q.Y. Conducting Network Interface Modulated Rate Performance in LiFePO_4/C Cathode Materials // Rare Met. 2022. V. 41. № 3. P. 951–959.
<https://doi.org/10.1007/s12598-021-01838-6>
 32. Wang K.-X., Li X.-H., Chen J.-S. Surface and Interface Engineering of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries // Adv. Mater. 2015. V. 27. № 3. P. 527–545.
<https://doi.org/10.1002/adma.201402962>
 33. Стенина И.А., Соболев А.Н., Кузьмина А.А., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Табачкова Н.Ю., Ярославцев А.Б. Электротехнические свойства наноматериалов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}/\text{Ag}$ // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 10. С. 1063–1069.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17100062>
 34. Gao Y., Xiong K., Xu H., Zhu B.F. Enhanced High-Rate and Low-Temperature Electrochemical Properties of LiFePO_4 /Polypyrrole Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // Int. J. Electrochem. Sci. 2019. V. 14. № 4. P. 3408–3417.
<https://doi.org/10.20964/2019.04.01>
 35. Fedorkova A., Orinakova R., Orinak A., Talian I., Heile A., Wiemhofer H.D., Kaniansky D., Arlinghaus H.F. PPy Doped PEG Conducting Polymer Films Synthesized on LiFePO_4 Particles // J. Power Sources. 2010. V. 195. № 12. P. 3907–3912.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.01.003>
 36. Vicente N., Haro M., Cintora-Juarez D., Perez-Vicente C., Tirado J.L., Ahmad S., Garcia-Belmonte G. LiFePO_4 Particle Conductive Composite Strategies for Improving Cathode Rate Capability // Electrochim. Acta. 2015. V. 163. P. 323–329.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.148>
 37. Озерова В.В., Стенина И.А., Кузьмина А.А., Кулова Т.Л., Ярославцев А.Б. Катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов на основе композитов фосфата лития-железа и PEDOT // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 6. С. 681–689.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20050103>
 38. Wang S.Y., Cao K.W., Xu L.H., Zhao D.L., Tong Y.J. Carbon nanotubes/reduced graphene oxide composites as electrode materials for supercapacitors // Appl. Phys. Mater. Sci. Proces. 2022. V. 128. № 1.
<https://doi.org/10.1007/s00339-021-05231-z>
 39. Dong J., Lin Y., Zong H., Yang H., Wang L., Dai Z. Three-Dimensional Architecture Reduced Graphene Oxide- LiFePO_4 Composite: Preparation and Excellent Microwave Absorption Performance // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 3. P. 2031–2041.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03043>
 40. Cao H., Wen L., Guo Z.-q., Piao N., Hu G.-j., Wu M.-j., Li F. Application and Prospects for Using Carbon Materials to Modify Lithium Iron Phosphate Materials Used at Low Temperatures // New Carbon Mater. 2022. V. 37. № 1. P. 46–58.
[https://doi.org/10.1016/s1872-5805\(22\)60584-5](https://doi.org/10.1016/s1872-5805(22)60584-5)
 41. Cao J., Liu, Ruoxuan Guo H., Tian S., Zhang K., Ren X., Wang Y., Liang G. High-Temperature Solid-Phase Synthesis of Lithium Iron Phosphate Using Polyethylene Glycol Grafted Carbon Nanotubes as the Carbon Source for Rate-Type Lithium-Ion Batteries // J. Electroanal. Chem. 2022. V. 907.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116049>
 42. Liang G.C., Wang L., Ou X.Q., Zhao X., Xu S.Z. Lithium Iron Phosphate with High-Rate Capability Synthesized through Hydrothermal Reaction in Glucose Solution // J. Power Sources. 2008. V. 184. № 2. P. 538–542.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.056>
 43. Wang J., Shao Z.B., Ru H.Q. Influence of Carbon Sources on LiFePO_4/C Composites Synthesized by the High-Temperature High-Energy Ball Milling Method // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 5. P. 6979–6985.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.025>
 44. Fey G.T.K., Lu T.L. Morphological Characterization of LiFePO_4/C Composite Cathode Materials Synthesized via a Carboxylic Acid Route // J. Power Sources. 2008. V. 178. № 2. P. 807–814.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.09.039>

45. *Kuzmanovic M., Jugovic D., Mitric M., Jokic B., Cvjeticanin N., Uskokovic D.* The Use of Various Dicarboxylic Acids as a Carbon Source for the Preparation of LiFePO₄/C Composite // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. № 5. P. 6753–6758.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.121>
46. *Ornek A., Bulut E., Ozacar M.* The Chemical, Physical and Electrochemical Effects of Carbon Sources on the Nano-Scale LiFePO₄ Cathode Surface // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. № 10. P. 15727–15736.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.096>
47. *Wang X.F., Feng Z.J., Hou X.L., Liu L.L., He M., He X.S., Huang J.T., Wen Z.H.* Fluorine Doped Carbon Coating of LiFePO₄ as a Cathode Material for Lithium-ion Batteries // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 379.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122371>
48. *Avci E., Mazman M., Uzun D., Bicer E., Sener T.* High Performance LiFePO₄/CN Cathode Material Promoted by Polyaniline as Carbon-Nitrogen Precursor // *J. Power Sources.* 2013. V. 240. P. 328–337.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.030>
49. *Du J., Kong L.B., Liu H., Liu J.B., Liu M.C., Zhang P., Luo Y.C., Kang L.* Template-Free Synthesis of Porous-LiFePO₄/C Nanocomposite for High Power Lithium-Ion Batteries // *Electrochim. Acta.* 2014. V. 123. P. 1–6.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.157>
50. *Yan X., Yang Y., Li C., Liu J., Wang J., Xi F., Wang T., He W.* The Synthesis of LiFePO₄/C with Polyaniline as Coated Carbon Source and Sucrose as Reducing Carbon Source // *Ionics.* 2022.
<https://doi.org/10.1007/s11581-021-04430-1>
51. *Chen Z.Y., Du B.L., Xu M., Zhu H.L., Li L.J., Wang W.H.* Polyacene Coated Carbon/LiFeO₄ Cathode for Li Ion Batteries: Understanding the Stabilized Double Coating Structure and Enhanced Lithium Ion Diffusion Kinetics // *Electrochim. Acta.* 2013. V. 109. P. 262–268.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.159>
52. *Mo Y.D., Liu J.C., Meng C., Xiao M., Ren S., Sun L.Y., Wang S.J., Meng Y.Z.* Stable and Ultrafast Lithium Storage for LiFePO₄/C Nanocomposites Enabled by Instantaneously Carbonized Acetylenic Carbon-Rich Polymer // *Carbon.* 2019. V. 147. P. 19–26.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.02.049>
53. *Shi M., Li R.W., Liu Y.L.* In situ Preparation of LiFePO₄/C with Unique Copolymer Carbon Resource for Superior Performance Lithium-Ion Batteries // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 854. 157162.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157162>
54. *Chen Z.Y., Zhu H.L., Ji S., Fakir R., Linkov V.* Influence of Carbon Sources on Electrochemical Performances of LiFePO₄/C Composites // *Solid State Ionics.* 2008. V. 179. № 27–32. P. 1810–1815.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.04.018>
55. *Dimesso L., Spanheimer C., Jacke S., Jaegermann W.* Synthesis and Characterization of Three-Dimensional Carbon Foams-LiFePO₄ Composites // *J. Power Sources.* 2011. V. 196. № 16. P. 6729–6734.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.015>
56. *Stenina I.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Yaroslavtsev A.B.* High Grain Boundary Density Li₄Ti₅O₁₂/anatase-TiO₂ Nanocomposites as Anode Material for Li-Ion Batteries // *Mater. Res. Bull.* 2016. V. 75. P. 178–184.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.11.050>
57. *Chekannikov A., Kapaev R., Novikova S., Tabachkova N., Kulova T., Skundin A., Yaroslavtsev A.* Na₃V₂(PO₄)₃/C/Ag Nanocomposite Materials for Na-Ion Batteries Obtained by the Modified Pechini Method // *J. Solid State Electrochem.* 2017. V. 21. № 6. P. 1615–1624.
<https://doi.org/10.1007/s10008-017-3524-4>
58. *Pechini M.P.* Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor. 1967.
59. *Svitan'ko A., Scopets V., Novikova S., Yaroslavtsev A.* The Effect of Composite Formation with Oxides on the Ion Conductivity of Nasicon-Type LiTi₂(PO₄)₃ and Olivine-Type LiFePO₄ // *Solid State Ionics.* 2015. V. 271. P. 42–47.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.10.022>
60. *Wilcox J.D., Doeff M.M., Marcinek M., Kostecki R.* Factors Influencing the Quality of Carbon Coatings on LiFePO₄ // *J. Electrochem. Soc.* 2007. V. 154. № 5. P. A389–A395.
<https://doi.org/10.1149/1.2667591>
61. *Vidano R.P., Fischbach D.B., Willis L.J., Loehr T.M.* Observation of Raman Band Shifting with Excitation Wavelength for Carbons and Graphites // *Solid State Commun.* 1981. V. 39. № 2. P. 341–344.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(81\)90686-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(81)90686-4)
62. *Стенина И.А., Букалов С.С., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Табачкова Н.Ю., Ярославцев А.Б.* Влияние углеродного покрытия на электрохимические свойства наноразмерных материалов на основе титаната лития // *Российские нанотехнологии.* 2015. Т. 10. № 11–12. С. 55–61.
63. *Doeff M.M., Hu Y.Q., McLarnon F., Kostecki R.* Effect of Surface Carbon Structure on the Electrochemical Performance of LiFePO₄ // *Electrochem. Solid State Lett.* 2003. V. 6. № 10. P. A207–A209.
<https://doi.org/10.1149/1.1601372>
64. *Song J., Sun B., Liu H., Ma Z., Chen Z., Shao G., Wang G.* Enhancement of the Rate Capability of LiFePO₄ by a New Highly Graphitic Carbon-Coating Method // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. № 24. P. 15225–15231.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b02567>
65. *Sharikov F.Y., Drozhzhin O.A., Sumanov V.D., Baranov A.N., Abakumov A.M., Antipov E.V.* Exploring the Peculiarities of LiFePO₄ Hydrothermal Synthesis Using in situ Calvet Calorimetry // *Cryst. Growth Design.* 2018. V. 18. № 2. P. 879–882.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01366>
66. *Yen H., Rohan R., Chiou C.-Y., Hsieh C.-J., Bolloju S., Li C.-C., Yang Y.-F., Ong C.-W., Lee J.-T.* Hierarchy Concomitant in situ Stable Iron(II)-Carbon Source Manipulation Using Ferrocenecarboxylic Acid for Hydrothermal Synthesis of LiFePO₄ as High-Capacity Battery Cathode // *Electrochim. Acta.* 2017. V. 253. P. 227–238.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.065>
67. *Kosova N.V., Podgornova O.A., Gutakovskii A.K.* Different Electrochemical Responses of LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄ Prepared by Mechanochemical and Solvothermal Methods // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 742. P. 454–465.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.242>
68. *Сафронов Д.В., Новикова С.А., Скундин А.М., Ярославцев А.Б.* Интеркаляция и деинтеркаляция лития из титаната лития и двойного фосфата лития-железа // *Неорган. материалы.* 2012. Т. 48. № 1. С. 63–68.