

УДК 544.643.076.2+544.463

Новые наноструктурированные ванадийсодержащие катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов: механохимический синтез и свойства

Н. В. КОСОВА, Е. Т. ДЕВЯТКИНА

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)**E-mail: kosova@solid.nsc.ru*

Аннотация

Методом механохимически стимулированного твердофазного синтеза получены новые наноструктурированные катодные материалы на основе ванадия: $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, LiVPO_4F и их композиты $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Кристаллическая структура и электрохимические свойства полученных соединений исследованы методами РФА с уточнением по Ритвельду и хронопотенциометрии. Показано, что $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ устойчиво циклирует в области напряжений 3.0–4.3 В, в том числе при высоких плотностях тока. Улучшению катодных характеристик LiVPO_4F способствует получение композиционных материалов $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с нанодоменной структурой. Показана возможность использования LiVPO_4F в симметричных ячейках с напряжением 2.4 В.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, катодные материалы, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, LiVPO_4F , механическая активация, кристаллическая структура, циклирование

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что электрохимические свойства электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов сильно зависят от размера и морфологии частиц. Нами показана возможность получения ряда наноструктурированных катодных и анодных материалов с применением метода механической активации и исследованы особенности их структуры и электрохимических свойств [1].

В последние годы большое внимание уделяется электродным материалам на основе ванадия. Это связано с тем, что ванадий имеет несколько степеней окисления, поэтому в процессах циклирования ванадийсодержащих электродов могут участвовать несколько электронов на формульную единицу соединения. В результате их удельная емкость возрастает. Среди исследуемых катодных материалов на основе ванадия особо выделяют $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с моноклинной структурой (пр. гр. $P2_1/n$) [2–4] и LiVPO_4F с триклинной структурой (пр. гр.

$P\bar{1}$) [5–14]. Электрохимическая активность данных соединений связана с обратимостью окислительно-восстановительных пар $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ и $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$.

Цель данной работы – получение указанных соединений и их композитов в наноструктурированном состоянии методом механохимически стимулированного твердофазного синтеза и исследование их структуры, морфологии и электрохимических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При синтезе $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и LiVPO_4F использованы следующие реагенты: Li_2CO_3 , V_2O_5 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, LiF квалификации “ч. д. а.”, углерод марки П 277 ХИТ производства ИПХУ СО РАН (Омск).

Синтез $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ осуществляли карботермическим способом согласно реакции

$$3\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{C} + 6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow 2\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 + 12\text{NH}_3 + 4\text{CO} + 3\text{CO}_2 + 18\text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

Синтез LiVPO_4F проводили двухступенчато: предварительно получали VPO_4 , затем осуществляли его взаимодействие с LiF по реакции

$$0.5\text{V}_2\text{O}_5 + \text{C} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow \text{VPO}_4 + 2\text{NH}_3 + \text{CO} + 1.5\text{H}_2\text{O} \quad (2)$$

$$\text{VPO}_4 + \text{LiF} \rightarrow \text{LiVPO}_4\text{F} \quad (3)$$

Для ускорения процесса синтеза и получения соединений в наноразмерном состоянии смеси реагентов предварительно активировали с использованием механоактиватора АГО-2 (900 мин^{-1}). Отжиг активированных смесей осуществляли в трубчатой печи в токе аргона при температурах $700\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$. Углерод, взятый в качестве восстановителя, также препятствует спеканию частиц продукта при последующем отжиге, а его избыточное количество может быть использовано для создания поверхностного электропроводящего покрытия.

Полученные образцы анализировали методами рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра D8 Advance Bruker (CuK_α -излучение, шаг $0.02^\circ/\text{с}$), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA3 TESCAN и методом гальваностатического циклирования в полуячейках с литиевым анодом и электролитом на основе раствора 1 M LiPF_6 в смеси этилен- и диметилкарбоната. Уточнение параметров решет-

ки осуществляли методом Ритвельда с использованием пакета программ GSAS.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ванадофосфат лития $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

Ванадофосфат лития $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с моноклинной структурой (пр. гр. $P2_1/n$) относится к классу насиконоподобных соединений, обладающих высокой ионной проводимостью [2]. В области напряжения $3.0\text{--}4.3 \text{ В}$ $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ способен обратимо экстрагировать два иона Li на формульную единицу благодаря окислительно-восстановительной паре $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$. При заряде до 4.8 В с участием пары $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ может быть полностью экстрагирован третий ион Li , однако процесс кинетически затруднен. В зависимости от значения верхнего напряжения циклирования (4.3 и 4.8 В) теоретическая емкость $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ составляет 132 и $198 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$, а среднее напряжение 3.8 и 4.0 В соответственно. На зарядно-разрядных кривых присутствует четыре плато, соответствующих последовательности превращений $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в конечную фазу $\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

На рис. 1 приведена дифрактограмма полученного образца $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с уточнением по методу Ритвельда. Видно, что образец

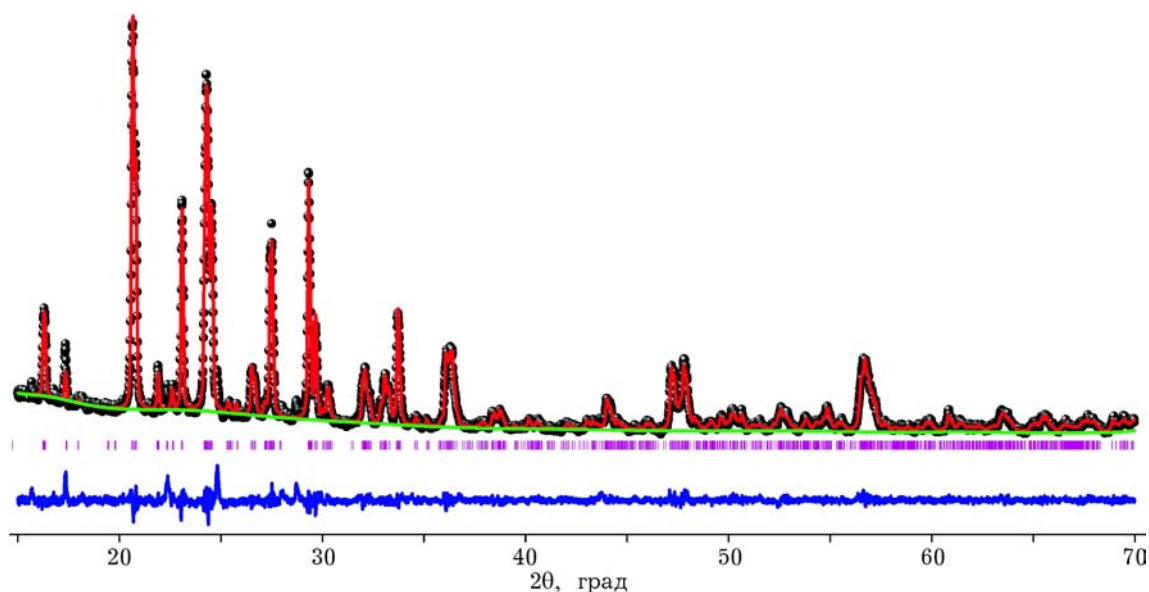


Рис. 1. Дифрактограмма $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с уточнением по методу Ритвельда.

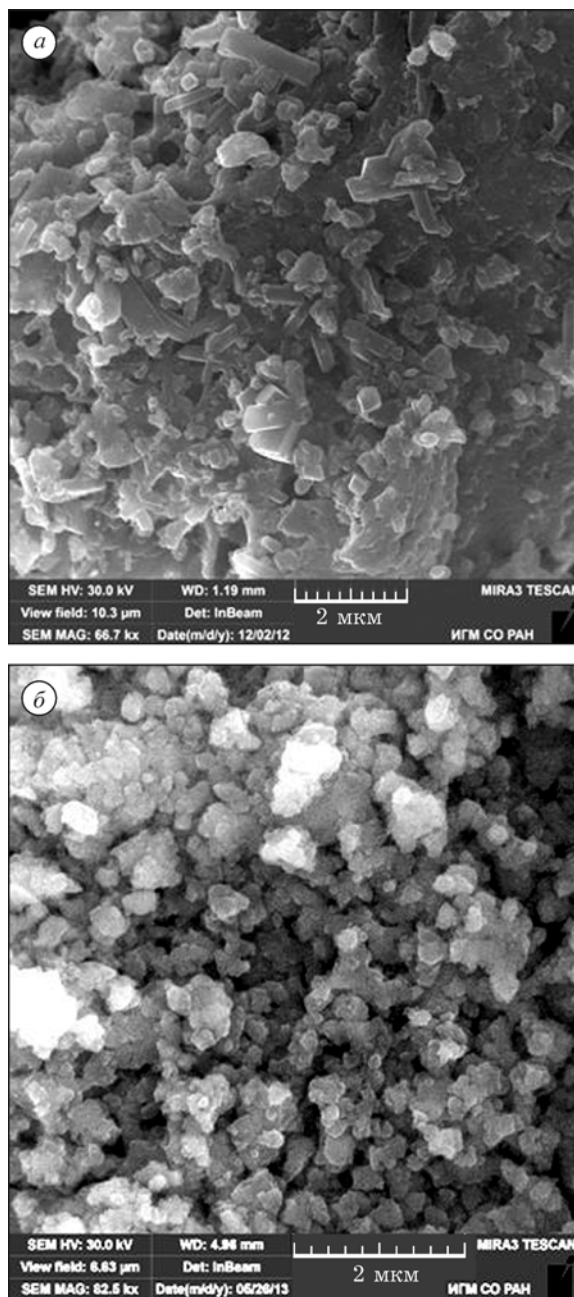


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (а) и LiVPO_4F (б).

практически однофазный и кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/n$). Уточненные параметры решетки имеют следующие значения: $a = 8.6105(4) \text{ \AA}$, $b = 8.6124(3) \text{ \AA}$, $c = 12.0405(5) \text{ \AA}$, $\beta = 90.500(2)^\circ$, объем ячейки $V = 892.86(8) \text{ \AA}^3$ ($R_{\text{wp}} = 7.99 \%$, $R_p = 5.63 \%$, $\chi^2 = 2.424$), что хорошо согласуется с литературными данными [3]. В структуре $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ атомы ванадия распределены в двух независимых позициях, а ионы лития в

трех различных позициях. Причем два иона Li имеют пятикоординированную позицию, а один – четырехкоординированную. Согласно литературным данным, диффузия лития осуществляется вдоль направления 001 .

На микрофотографии СЭМ видно, что полученный образец $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ преимущественно характеризуется частицами призматической формы со средним продольным и поперечным размером 800 и 100 нм соответственно (рис. 2, а).

Электрохимические свойства $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ изучали методом гальваностатического циклирования в двух интервалах напряжения: 2.5–4.3 и 2.5–4.8 В. На рис. 3 приведены профили зарядно-разрядных кривых и зависимости $dQ/dE = f(E)$. Видно, что на зарядных кривых наблюдается три плато при 3.61, 3.69 и 4.08 В при заряде до 4.3 В и дополнительное плато при 4.52 В при заряде до 4.8 В, что соответствует последовательности фазовых превращений: $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Li}_{2.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Li}_1\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [2]. Экстракция третьего иона лития, соответ-

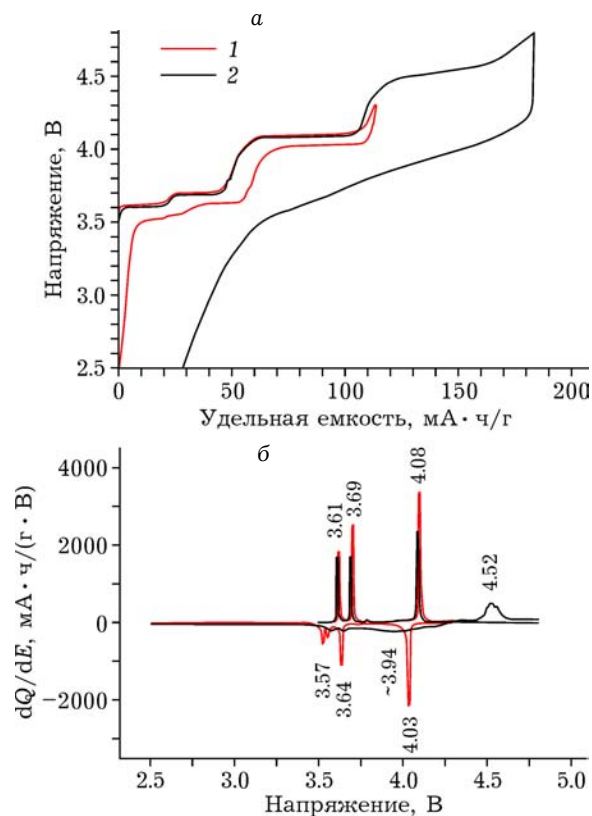


Рис. 3. Зарядно-разрядные профили $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ до напряжения 4.3 и 4.8 В (а) и зависимости $dQ/dE = f(E)$ (б): 1, 2 – при разряде до 4.3 и 4.8 В соответственно.

ствующая окислительно-восстановительной паре V^{4+}/V^{5+} , кинетически затруднена вследствие низкой электронно-ионной проводимости конечной фазы $V_2(PO_4)_3$ [4]. При разряде от 4.3 В присутствует три восстановительных пика, аналогичных окислительным. Близкое расположение окислительно-восстановительных пиков на зависимости $dQ/dE = f(E)$ указывает на низкую степень поляризации и незатрудненный электронно-ионный транспорт. Напротив, при разряде от 4.8 В в области $0 < x_{Li} < 2$ вместо плато наблюдается наклонный профиль разрядной кривой, который, как правило, указывает на механизм твердых растворов (однофазный механизм интеркаляции лития). Однако после внедрения двух ионов Li появляется плато, характерное для двухфазного механизма. На последующих зарядных кривых вновь наблюдаются характерные плато. Хотя повышение верхнего предела напряжения до 4.8 В сначала приводит к увеличению удельной разрядной емкости $Li_3V_2(PO_4)_3$, в последующем наблюдается ее быстрая деградация (рис. 4). Проблема, по-видимому, состоит в побочном взаимодействии катодного материала с электролитом (растворении ванадия) при высоком напряжении.

На рис. 5 приведена зависимость удельной разрядной емкости $Li_3V_2(PO_4)_3$ от скорости циклирования C (в mA/g). Видно, что при увеличении скорости в 50 раз (от $0.1C$ до $5C$) емкость изменяется незначительно, а при увеличении в 200 раз (до $20C$) уменьшается только наполовину, что связано с высокой ионно-электронной проводимостью катодного композиционного материала $Li_3V_2(PO_4)_3/C$. Таким

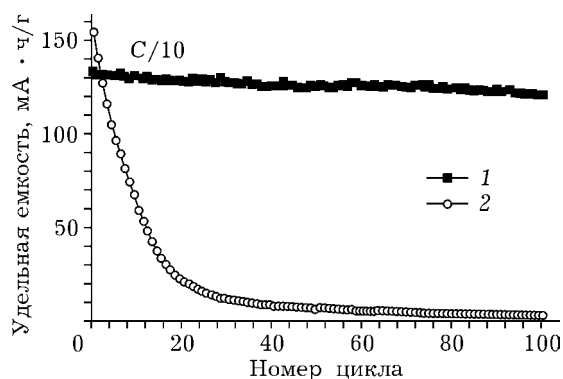


Рис. 4. Зависимость удельной разрядной емкости $Li_3V_2(PO_4)_3$ от номера цикла при циклировании до напряжения 4.3 (1) и 4.8 В (2).

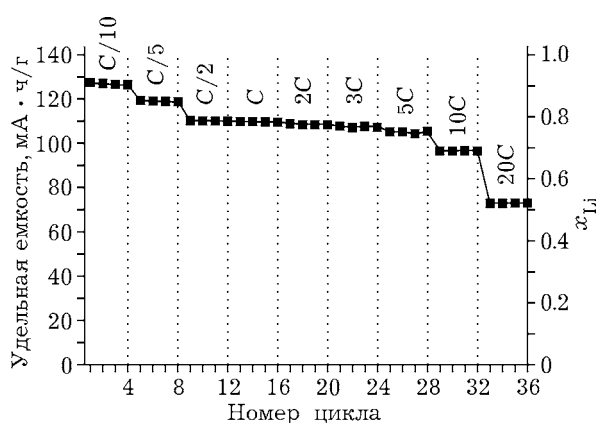


Рис. 5. Зависимость удельной разрядной емкости $Li_3V_2(PO_4)_3$ от скорости циклирования в интервале напряжений 2.5–4.3 В.

образом, механохимически стимулированный метод твердофазного синтеза $Li_3V_2(PO_4)_3$ с использованием реакции карботермического восстановления V_2O_5 позволяет легко и просто получать катодный материал с хорошими электрохимическими свойствами, не уступающими мировым аналогам, произведенным более сложным и длительным путем.

Ванадофторофосфат лития $LiVPO_4F$

Структурные и электрохимические свойства $LiVPO_4F$ были впервые исследованы Баркером и др. [5]. Ванадофторофосфат лития $LiVPO_4F$ изоструктурен тавориту, $LiFePO_4 \cdot OH$, и кристаллизуется в триклинной сингонии (пр. гр. $P\bar{1}$). Диффузия ионов лития осуществляется по одномерным каналам вдоль направления 111 [6]. Электрохимическая активность $LiVPO_4F$ связана с окислительно-восстановительной парой V^{3+}/V^{4+} ; теоретическая емкость $156 mA \cdot h/g$. Экстракция лития из $LiVPO_4F$ описывается двумя двухфазными плато на зарядно-разрядных кривых при 4.24 и 4.28 В относительно Li. Внедрение Li, напротив, характеризуется одним плато при 4.2 В. Рабочее напряжение $LiVPO_4F$ выше на 0.2 В по сравнению с $LiCoO_2$ и на 0.7 В по сравнению с $LiFePO_4$. Плотность энергии $LiVPO_4F$ превышает плотность энергии $LiFePO_4$, а по термической стабильности $LiVPO_4F$ превосходит все известные оксидные катодные материалы, такие как $LiMn_2O_4$, $LiCoO_2$ и $LiNiO_2$ [7, 8]. Перспективные свойства фторофосфатов напрямую связаны с их кристаллической структурой, кото-

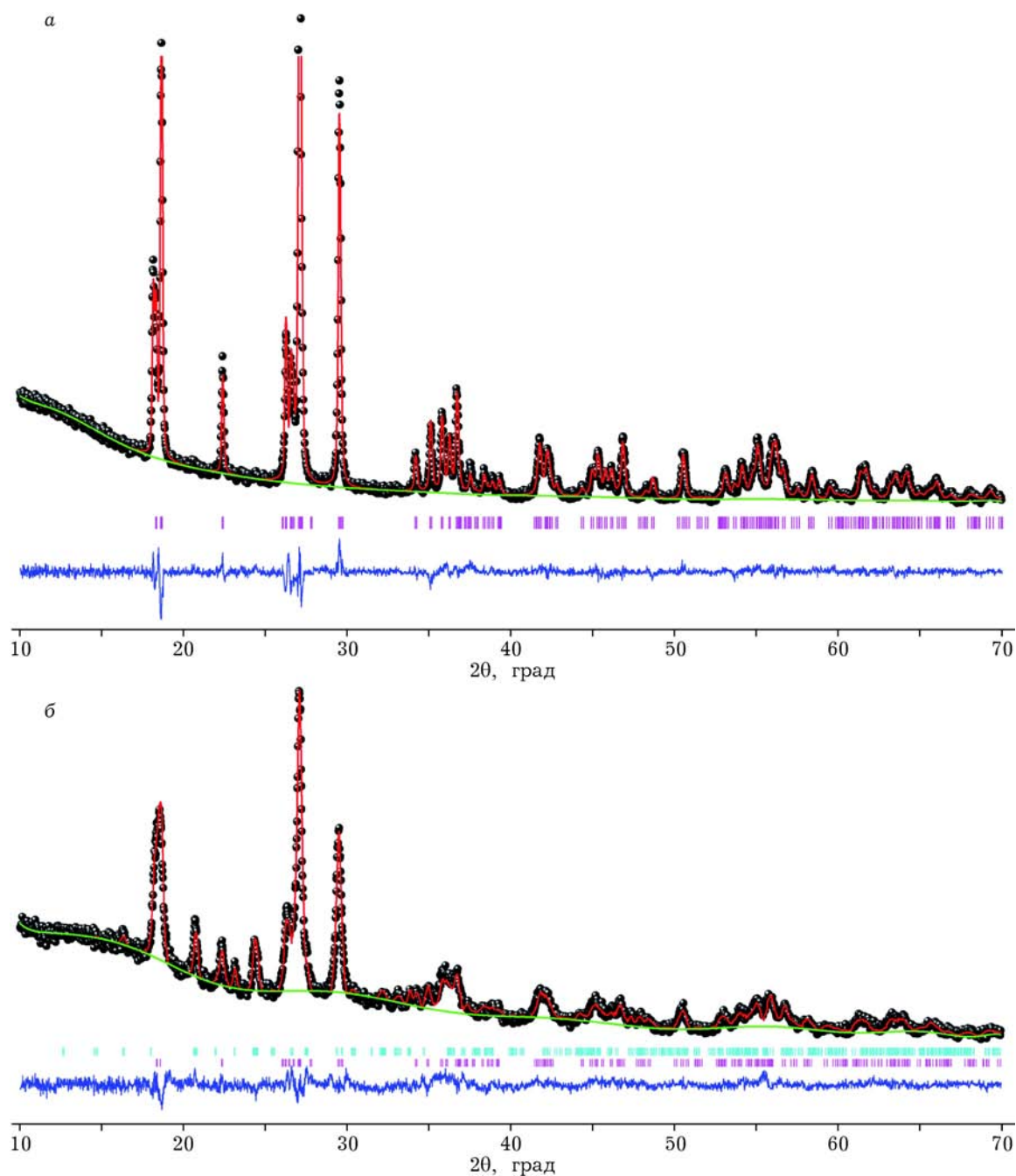


Рис. 6. Дифрактограммы однофазного LiVPO_4F (а) и композита $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (б) с уточнением по методу Ритвельда.

рая остается стабильной в ходе циклирования. Объемная ионная проводимость LiVPO_4F составляет примерно $8 \cdot 10^{-7}$ См/см, а электронная – всего 10^{-11} См/см [9].

При исследовании синтеза LiVPO_4F нами установлено, что с увеличением длительности или при повышении температуры отжига происходит частичное разложение наноразмерного LiVPO_4F с выделением VF_3 в газо-

вую фазу и образованием примесной фазы $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ по реакции

$$3\text{LiVPO}_4\text{F} \rightarrow \text{VF}_3 + \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \quad (3)$$

На рис. 6 приведены дифрактограммы однофазного продукта LiVPO_4F и композита $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с уточнением по методу Ритвельда. Профиль LiFePO_4F хорошо описывается триклинной структурой с пространственной группой $P\bar{1}$ в качестве уточняющей

модели [10]. Соединение LiVPO_4F имеет трехмерную каркасную структуру из PO_4 -тетраэдров и VO_4F_2 -октаэдров, причем ионы кислорода являются общими для PO_4 и VO_4F_2 . В структуре есть две кристаллографические позиции, в которых статистически распределены ионы лития. Атомы ванадия также находятся в двух различных позициях и имеют в своем окружении четыре иона кислорода и два иона фтора. Атомы фтора расположены в вершинах октаэдров VO_4F_2 [6]. Уточненные параметры решетки LiVPO_4F имеют следующие значения: $a = 5.299(2) \text{ \AA}$, $b = 7.240(2) \text{ \AA}$, $c = 5.163(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 107.890(3)^\circ$, $\beta = 98.482(3)^\circ$, $\gamma = 107.529(3)^\circ$, объем решетки $V = 173.3(1) \text{ \AA}^3$ ($R_{\text{wp}} = 5.91 \%$, $R_p = 4.59 \%$, $\chi^2 = 1.712$).

На дифрактограмме композита $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ присутствует два набора рефлексов, относящихся к триклинной фазе LiVPO_4F с пр. гр. $P\bar{1}$ и к моноклинной фазе $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с пр. гр. $P2_1/n$. Уточненные параметры решетки основной фазы LiVPO_4F несколько отличаются от параметров предыдущего образца: $a = 5.296(1) \text{ \AA}$, $b = 7.250(1) \text{ \AA}$, $c = 5.193(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 107.72(2)^\circ$, $\beta = 98.63(1)^\circ$, $\gamma = 107.49(1)^\circ$,

объем решетки $V = 174.63(7) \text{ \AA}^3$ ($R_{\text{wp}} = 5.67 \%$, $R_p = 4.36 \%$, $\chi^2 = 1.822$). Параметры решетки примесной фазы $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ близки к данным [4]: $a = 8.603(3) \text{ \AA}$, $b = 8.589(3) \text{ \AA}$, $c = 12.037(4) \text{ \AA}$, $\beta = 90.27(6)^\circ$, объем решетки $V = 889.4(5) \text{ \AA}^3$. Массовое отношение $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, определенное путем многопрофильного уточнения, составляет 85 : 15.

По данным СЭМ, полученные образцы являются наноструктурированными (см. рис. 2, б). Средний размер частиц равен примерно 100 нм.

Синтезированные образцы LiVPO_4F и $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ циклировали в двух интервалах напряжения: 3.0–4.5 и 1.3–2.5 В (рис. 7). Видно, что зарядная кривая LiVPO_4F в первом интервале напряжений имеет двухступенчатый профиль, а разрядная – одно плато, что типично для LiVPO_4F . Перегиб на зарядной кривой наблюдается при $x_{\text{Li}} \sim 0.338$ и соответствует образованию промежуточной фазы $\text{Li}_{0.67}\text{VPO}_4\text{F}$ [11, 12]. Конечной фазой при деинтеркаляции лития из LiVPO_4F является VPO_4F с пр. гр. $C2/c$; процесс сопровождается сжатием элементарной ячейки примерно на 8 % по сравнению с LiVPO_4F [13]. Внедре-

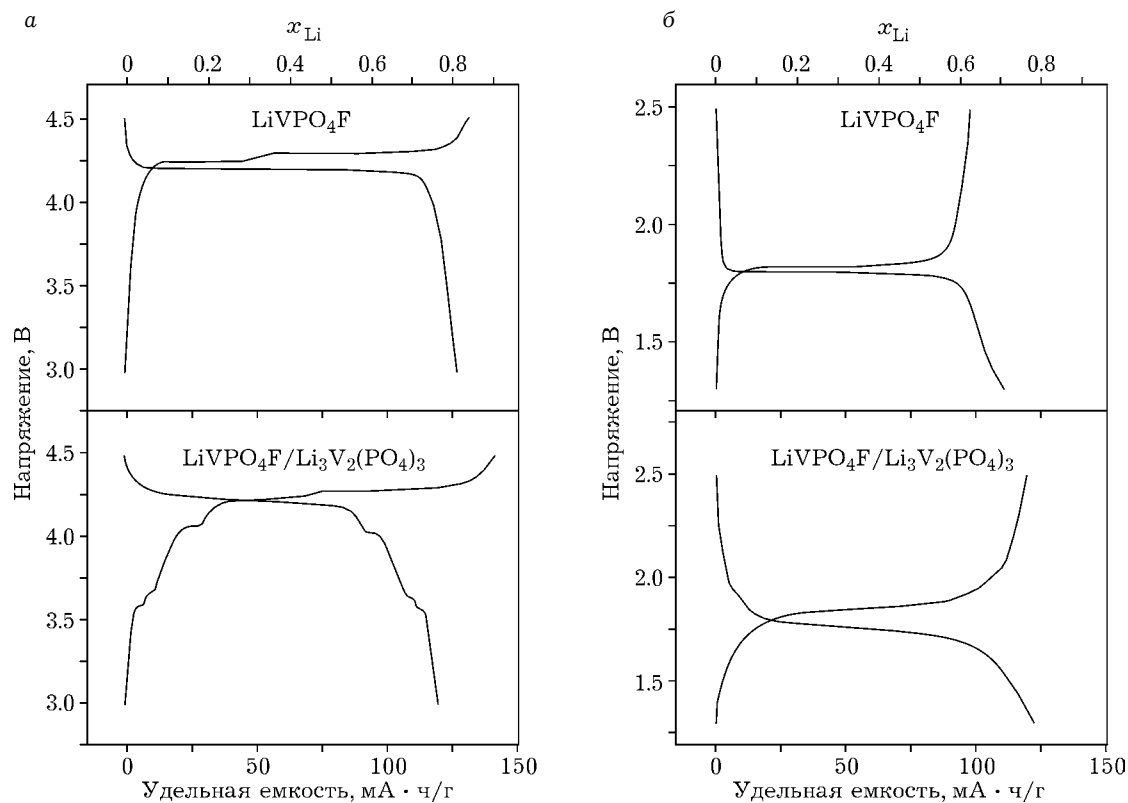


Рис. 7. Зарядно-разрядные профили LiVPO_4F в интервалах напряжения 3.0–4.5 (а) и 1.3–2.5 В (б).

ние Li в решетку VPO_4F при разряде протекает по иному механизму, нежели экстракция Li из $LiVPO_4F$. Хотя механизм остается двухфазным (на разрядной кривой наблюдается плато), но промежуточная фаза $Li_{0.67}VPO_4F$ не образуется. Зарядно-разрядный профиль композита $LiVPO_4F/Li_3V_2(PO_4)_3$ имеет более сложную форму: при заряде в области напряжений 4.1–4.5 В он характеризуется двухступенчатым процессом, типичным для $LiVPO_4F$, однако при разряде вместо одностадийного плато наблюдается наклонная кривая. Это может быть следствием смены двухфазного механизма интеркаляции лития на однофазный (механизм твердых растворов). В области 3.0–4.3 В на зарядно-разрядных кривых композита появляются дополнительные ступеньки при 3.56, 3.64 и 4.04 В, соответствующие примесной фазе $Li_3V_2(PO_4)_3$.

Удельная разрядная емкость образцов $LiVPO_4F$ и $LiVPO_4F/Li_3V_2(PO_4)_3$ в области напряжений 3.0–4.5 В составляет 132 и 125 $mA \cdot \text{ч}/г$ соответственно. Наблюдается низкая поляризация, обусловленная быстрым ионным транспортом. Как следует из данных рис. 8, $LiVPO_4F$ и $LiVPO_4F/Li_3V_2(PO_4)_3$ хорошо циклируют и при больших скоростях заряда-разряда, что выгодно отличает их от других полианионных катодных материалов ($LiMPO_4$, где $M = Fe, Mn$). При больших скоростях циклирования свойства композита превосходят свойства однофазного $LiVPO_4F$. Это может быть связано с нанодоменной структурой композита и присутствием в его составе супер-ионного проводника $Li_3V_2(PO_4)_3$. Количество

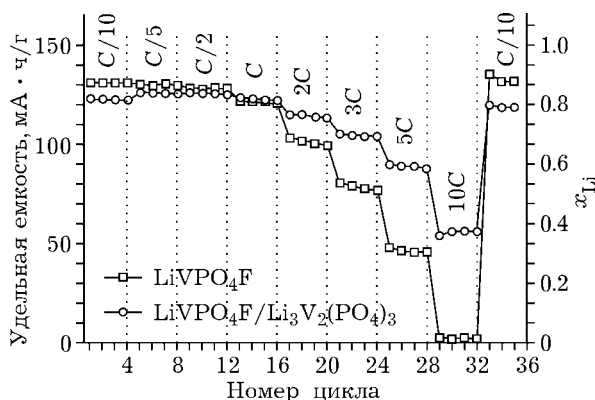


Рис. 8. Зависимость удельной разрядной емкости $LiVPO_4F$ и композита $LiVPO_4F/Li_3V_2(PO_4)_3$ от скорости в интервале напряжений 3.0–4.5 В.

электрохимически активного компонента $Li_3V_2(PO_4)_3$ в композите, определенное из электрохимических данных, достигает 10 мол. %, что хорошо согласуется с данными РФА.

Недавно была показана возможность внедрения добавочного Li в структуру $LiVPO_4F$ в области более низких напряжений (1.8 В), что связано с окислительно-восстановительной парой V^{3+}/V^{2+} ; теоретическая емкость составляет 156 $mA \cdot \text{ч}/г$ [14]. Методом *in situ* РФА установлено, что внедрение добавочного Li в $LiVPO_4F$ происходит по двухфазному механизму [12]. Конечной фазой является Li_2VPO_4F , кристаллизующийся в пр. гр. C2/c [13].

Зарядно-разрядные кривые $LiVPO_4F$ и $LiVPO_4F/Li_3V_2(PO_4)_3$ в интервале напряжений 1.3–2.5 В приведены на рис. 7, б. Интересно, что при напряжении ~1.8 В однофазный образец $LiVPO_4F$ характеризуется наличием

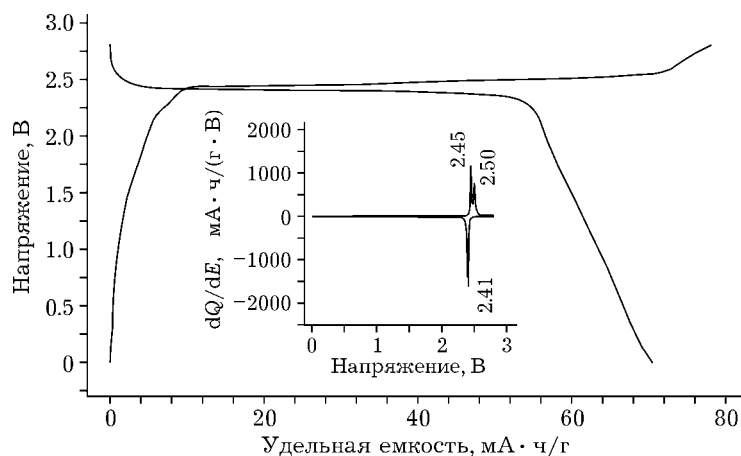


Рис. 9. Зарядно-разрядные кривые симметричной ячейки $LiVPO_4F/LiVPO_4F$. На вставке приведена зависимость $dQ/dE = f(E)$.

плато на кривой, а композит $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ – наклонной кривой. Таким образом, образцы демонстрируют те же различия, что и при их циклировании в области высоких напряжений.

Исходя из возможности циклирования LiVPO_4F в двух интервалах напряжения изучено электрохимическое поведение симметричной ячейки, в которой катодом и анодом служит LiVPO_4F . На полученных зарядно-разрядных кривых (рис. 9) наблюдается плато при напряжении 2.4 В; удельная разрядная емкость составляет 70 мА · ч/г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что новые перспективные наноструктурированные катодные материалы на основе ванадия – $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и LiVPO_4F – могут быть успешно получены с использованием механохимически стимулированного твердофазного метода. Синтезированный $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ устойчиво циклирует в области напряжений 3.0–4.3 В, в том числе при высоких плотностях тока. Улучшению катодных характеристик LiVPO_4F способствует получение композиционных материалов $\text{LiVPO}_4\text{F}/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с нанодоменной структурой. Показана возможность использования LiVPO_4F в симметричных ячейках с рабочим напряжением 2.4 В.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-01082.

Авторы выражают благодарность А. Т. Титову и В. Р. Подугольникову за помощь, оказанную в проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Косова Н. В., Девяткина Е. Т. // *Электрохимия*. 2012. Т. 48, № 2. С. 351–361.
- 2 Huang H., Yin S. C., Kerr T., Taylor N., Nazar L. F. // *Adv. Mater.* 2002. Vol. 14, No. 21. P. 1525–1528.
- 3 Patoux S., Wurm C., Morcrette M., Rousse G., Masquelier C. // *J. Power Sources*. 2003. Vol. 119–121. P. 278–284.
- 4 Saidi M. Y., Barker J., Huang H., Swoyer J. L., Adamson G. // *J. Power Sources*. 2003. Vol. 119–121. P. 266–272.
- 5 Barker J., Saidi M. Y., Swoyer J. L. // *J. Electrochem. Soc.* 2003. Vol. 150. P. A1394–A1398.
- 6 Mueller T., Hauter G., Jain A., Ceder G. // *Chem. Mater.* 2011. Vol. 23. P. 3854–3862.
- 7 Gover R. K. B., Burns P., Bryan A., Saidi M. Y., Swoyer J. L., Barker J. // *Solid State Ionics*. 2006. Vol. 177. P. 2635–2638.
- 8 Zhou F., Zhao X., Dahn J. R. // *Electrochem. Commun.* 2009. Vol. 11. P. 589–591.
- 9 Xiao P. F., Lai M. O., Lu L. // *Solid State Ionics*. 2013. Vol. 242. P. 10–19.
- 10 Ramesh T. N., Lee K. T., Ellis B. L., Nazar L. F. // *Electrochem. Solid State Lett.* 2010. Vol. 13. P. A43–A47.
- 11 Ateba Mba J. M., Masquelier C., Suard E., Croguennec L. // *Chem. Mater.* 2012. Vol. 24. P. 1223–1234.
- 12 Ateba Mba J. M., Croguennec L., Basier N. I., Barker J., Masquelier C. // *J. Electrochem. Soc.* 2012. Vol. 159. P. A1171–A1175.
- 13 Ellis B. L., Ramesh T. N., Davis L. J. M., Govard G. R., Nazar L. F. // *Chem. Mater.* 2011. Vol. 23. P. 5138–5148.
- 14 Barker J., Gover R. K. B., Burns P., Bryan A. // *Electrochem. Solid State Lett.* 2005. Vol. 8. P. A285–A287.