

УДК 541.13

## НОВЫЕ АКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ.

В.З.Барсуков, Е.А.Ильин, М.Яскула\*

*Киевский национальный университет технологий и дизайна, Украина  
\*Ягеллонский университет, Краков, Польша*

Поступила в редакцию 05.11.02 г.

Представлен обзор современной литературы по новым и модифицированным анодным материалам для литий-ионных аккумуляторов, найденной с помощью компьютерного поиска по ключевым словам. Сделана попытка систематизации методов получения и модификации таких материалов.

The review of modern references on new and modified anodic materials for lithium-ion batteries has represented, which was founded with the help of computer keyword searching. The attempt of systematization for methods of synthesis and modification of such materials is made.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время разработка активных материалов для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) ведется в самых различных направлениях. Как правило, исследователи преследуют сразу несколько целей. Во-первых – повысить удельную емкость материала. Почему-то эта идея часто берет верх над другой – улучшением циклируемости. Почти всегда повышение емкости и циклируемости – взаимоисключающие задачи. Сейчас уже можно считать доказанным, что повышение емкости отрицательных материалов обычно сопровождается их большими объемными изменениями при циклировании. Такие изменения неизбежно приводят к разрушению анода. Во-вторых – удлинить максимально возможный срок службы материала. В-третьих – создать материалы, электрохимическое и химическое поведение которых будет стабильным на протяжении всего срока службы.

Все это не только позволит получить больше энергии от одной батареи, но и стабилизирует ее вольтамперные характеристики, увеличит безопасность, расширит диапазон условий применения ЛИА, включая и факторы безопасности для окружающей среды.

Современные разработки в области отрицательных активных материалов ведутся по следующим основным направлениям:

- модифицирование одних углеродных материалов другими, их окисление;
  - использование металлов и металлоидов в элементарном состоянии, их оксидов и сульфидов, соединений металлов и металлоидов с другими неметаллами (как индивидуально, так и совместно с другими материалами);
  - использование сложных сплавов, микро- и ультрамикрорегетерогенных многокомпонентных систем;
  - использование добавок различных ионов в электролиты с учетом их внедрения в анодный материал при циклировании и т.д.
- Реализуются также всевозможные комбинации этих направлений.

В связи с необходимостью создания ультрамикрорегетерогенных систем появился специальный термин – нанотехнологии. Нанесение покрытий осуществляется преимущественно электрохимическим осаждением из растворов электролитов методами химического и физического осаждения паров. Используются различные температурные режимы, вакуумирование.

Изучение материалов как *in situ*, так и *ex situ* реализуется преимущественно с помощью электронной микроскопии, рентгеновских и других методов, что позволяет иметь четкие представления об изменении структуры образца при его использовании в электрохимических ячейках.

По-видимому, можно сформулировать следующую **общую концепцию** выбора отрицательных активных материалов для ЛИА:

- по крайней мере один из компонентов композитного материала должен обратимо реагировать с литием, образуя сплав или соединение внедрения;

- процесс интеркаляции-деинтеркаляции лития не должен вызывать необратимые структурные изменения, поэтому изменения объема должны быть минимальными при максимальном количестве внедряемого лития;

Следуя такой концепции, нужно стремиться к получению следующих характеристик материала:

- высокая обратимая удельная емкость на единицу массы;

- высокая обратимая удельная объемная емкость;

- высокая плотность материала;

- воспроизводимость гальваностатических кривых при циклировании и стабильность обратимой емкости материала;

- кривые гальваностатического циклирования не должны иметь наклонную форму (наоборот, горизонтальные участки на них должны быть сравнительно большими).

Таковыми свойствами могут обладать материалы, которые:

- имеют размер частиц менее 100 нм; эти частицы обычно не агрегируются в процессе интеркаляции-деинтеркаляции в них ионов лития;

- содержат углеродный компонент, который сам по себе обладает достаточно высокой обратимой емкостью; его поверхность обычно сильно развита, структура достаточно прочная, но в то же время упругая; электропроводность высокая;

- содержат более активный компонент, нанесенный тонким слоем на менее активный с образованием структуры типа "ядро-оболочка", либо наночастицы обоих компонентов равномерно смешаны;

- могут быть допированы; введение допанта создает дефекты в структуре и (или) повышает сродство к литию, что усиливает интеркаляцию лития (но, к сожалению, часто осложняет деинтеркаляцию);

- в ряде случаев должны быть специальным образом окислены или их поверхность должна быть покрыта полимерной пленкой с высокой ионной и низкой электронной проводимостью;

- для повышения проводимости могут быть структурированы с помощью волокон или частиц инертного металла с высокой электропроводностью;

- могут состоять из компонентов с различным сродством и химизмом взаимодействия с литием, что позволяет управлять интеркаляцией-деинтеркаляцией и таким образом предохранять материал от разрушений;

- должны быть инертными по отношению к окислителям и воде (как в исходном состоянии, так и после литирования).

Большое значение имеют реакции разложения электролита на поверхности частиц материала. Известно, что алкилкарбонаты и соли лития всегда восстанавливаются на поверхности электрода при первом заряде с образованием особой пленки – твердо-электролитной интерфазы (ТЭИ). Последняя состоит преимущественно из  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и алкилкарбонатов лития ( $\text{ROCO}_2\text{Li}$ ), содержит также малые количества фторида и оксида лития.

При этом ТЭИ имеет следующие свойства:

- образующаяся пленка обладает высокой способностью пропускать ионы лития;

- низкая электронная проводимость препятствует закорачиванию элемента и его саморазряду;

- при незначительных объемных изменениях ТЭИ препятствует, а при значительных – способствует агрегации наночастиц;

- при первом заряде образование ТЭИ приводит к появлению необратимой емкости;

- ТЭИ образуется на всех анодных материалах, все они имеют очень тонкую оксидную пленку; исключением является кремний, на поверхности которого ТЭИ не образуется, а его роль частично выполняют Li-Si-O компоненты [1].

Перейдем к рассмотрению описанных в литературе конкретных примеров совершенствования отрицательных активных материалов.

#### МОДИФИЦИРОВАНИЕ ГРАФИТОВ ДРУГИМИ УГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ.

Существует множество работ по графитам, покрытым аморфным углеродом, они получили широкое коммерческое применение [2–4]. Это – одно из наиболее ранних и перспективных направлений.

Покрытие поверхности графита углеродом – один из вариантов ее модификации, преследующий две цели. С одной стороны, это позволяет снизить чувствительность графита к электролиту и уменьшить образование ТЭИ на его поверхности, что особенно важно для пропиленкарбоната, применяемого в качестве компонента многих электролитов и имеющего более низкую температуру плавления, а также гарантирующего более высокую безопасность батарей [3, 4].

С другой стороны, покрытие как "мягкими", так и "жесткими" углеродами повышает емкость материала, а сам графит служит матрицей для нанесенного покрытия и нивелирует в определенной

степени объемные изменения при интеркаляции [5]. Емкость таких материалов, как правило, выше, чем у природных графитов, для которых 320 мА·ч/г часто является пределом [2]. К тому же это – не слишком дорогостоящий метод модификации, позволяющий применять природные материалы. Модификация обычно осуществляется осаждением углерода из газовой фазы [3].

Другой вариант технологии – совмещение процессов покрытия углеродом и окисления. Осуществляется он простым смешением графита с полимером (например, поливинилиденфторидом – PVDF) и нагреванием (например, до 500°C в среде азота с окислением в среде воздуха при 400°C). На поверхности образуются гидроксильные и карбоксильные группы [6].

**Мягкое окисление поверхности углеродного материала.** Цель этого метода – создать защитный слой для ослабления образования ТЭИ и, как следствие, уменьшения необратимой емкости. В большинстве случаев увеличивается пористость и площадь поверхности, что улучшает электрохимические свойства главным образом природных графитов. Снижается плотность материала. Так, в работе [7] изучено влияние мягкого окисления на обратимую и необратимую анодную емкости, деградацию обратимой емкости при циклировании. На поверхности материала обнаружены группы С-ОН. Обратимая емкость после окисления возрастает до 405 мА·ч/г, а необратимая – падает до 20%.

Можно проводить окисление как в мягких [8], так и в жестких [9] условиях, используя смесь озонкислород, с последующим действием раствора бутил-лития в циклогексане [10]. Такое окисление приводит к образованию групп -COLi на поверхности натурального графита, причем в большом количестве. В то же время карбонильные группы на поверхности материала отсутствуют.

Использование окисленного озоном графита позволяет уменьшить необратимую емкость на первом цикле, а также стабилизировать циклирование на последующих циклах. Отмечено, что при применении смеси газов положительные результаты дают смеси с содержанием озона до 8%, дальнейшее увеличение концентрации озона вызывает ухудшение циклирования материала, очевидно, по причине его разрушения.

В настоящее время как получение, так и модифицирование углеродных материалов кислородом осуществляется также с помощью действия плазмы, фотохимическими методами или имплантацией ионов с формированием С-О-связей для создания поверхности с отношением атомов О/С = 0.1–3.0 [11].

Модифицирование можно также проводить с помощью введения азота [12, 13].

Углеродно-азотные слоистые материалы состава  $C_xN$  синтезируют с использованием никелевого катализатора путем химической конденсации паров.

Ацетонитрил и несущий азот газ пропускают над никелевым порошком при 800–1100°C в течение 12 ч. Формируется структура типа  $C_{(14-62)}N$ , имеющая высокую степень упорядоченности. При 800°C образывались волокна, при 900°C – волокна и порошкообразный материал, а при 1000°C – исключительно порошок. С увеличением температуры осаждения материала его циклируемость улучшалась, а содержание азота уменьшалось, увеличивалась упорядоченность структуры материала. В атмосфере содержалось очень мало азота, что положительно влияло на прочность кристаллической структуры. Полученный материал показал стабильные характеристики при циклировании. Образец состава  $C_{21}N$ , подвергнутый действию азотной кислоты, имел также более высокую разрядную емкость и циклируемость по сравнению с порошком натурального графита благодаря большому количеству связанного кислорода на поверхности.

Авторы работ [14, 15] предлагают модифицировать графиты с помощью их взаимодействия с  $CO_2$  и  $NH_3$  при высокой температуре.

Изучение групп, появляющихся на поверхности графита при его окислении, и их поведения в электрохимических ячейках показало, что большинство функциональных групп, таких как фенольная, карбонильная, лактонная, карбоксильная, фрагменты хинонов и другие содержащие кислород группы реакционноспособны при потенциале, близком к потенциалу разложения электролита, то есть способны снижать необратимую емкость [16].

Азотсодержащий полимерный аморфный углеродный материал также получен из акрилонитрила и меламин-формальдегидной смолы при 600 и 800°C. Все синтезированные материалы имели удельную емкость выше теоретической вплоть до 536 мА·ч/г [17, 18]. Окисление поверхности природного графита даже с очень низкой анодной емкостью позволяет существенно увеличить последнюю [19]. Так, при каталитическом окислении поверхности натурального графита обратимая емкость увеличилась с 251 до более чем 372 мА·ч/г. Одна из причин этого явления состоит в увеличении количества микропор и каналов. Другая – в образовании высокоемких сплавов металла-катализатора с литием при циклировании.

В работе [20] в качестве анодного материала предлагают гидрогенизированные фуллерены, например  $C_{60}$  или  $C_{70}$ . Они обладают улучшенными обратимыми характеристиками и низкой необратимой емкостью по сравнению с традиционными углеродными материалами. Можно модифицировать углеродные материалы такими гидрогенизированными фуллеренами.

**Допирование.** Хорошо иллюстрирует влияние допирования в целом внедрение молибдена в порошок  $SnO_2$ , дающее однофазный продукт [21], что позволяет сохранить разрядную емкость свыше 400 мА·ч/г на протяжении более чем 60 циклов и

стабилизировать электрохимические характеристики даже при содержании молибдена около 1 ат.%. Увеличение его содержания оборачивается ускорением падения емкости, но циклируемость улучшается благодаря взаимодействию молибдена с неактивными компонентами электрохимического процесса. Авторы объясняют влияние допанта возникновением большого числа катионных вакансий из-за уменьшения размера растущих при восстановлении олова кристаллов, снижения межфазного натяжения, падения обратимой емкости на первых циклах без уменьшения на последующих. Увеличение коэффициента диффузии лития обусловлено главным образом структурной разупорядоченностью материала.

Допирование бором углеродных материалов возможно путем замещения атомов углерода. Допирование таким акцептором электронов, как бор, приводит к образованию акцепторных уровней в электронной оболочке атомов, и поэтому увеличиваются возможности для интеркаляции лития, которая происходит при более высоком потенциале [22]. В зависимости от типа введения и количества бора емкость может увеличиваться по сравнению с контрольной или падать, если бор мешает внедрению лития механически. Циклируемость электродов, как правило, улучшается [22].

Например, углеродные материалы, в которых произведено замещение углерода на  $B_zC_{1-z}$ , были получены методом химического осаждения паров бензола и трихлорида бора при  $900^\circ\text{C}$ . В результате интеркаляции в углерод лития получился материал состава  $Li/Li_x(B_zC_{1-z})_6$  ( $0 < z < 0.17$ ), который показал более высокую обратимую емкость, чем графитовый электрод при  $z > 0.10$ . Она растет пропорционально содержанию бора вплоть до  $B_{0.17}C_{0.83}$  (437 мА·ч/г) [23].

В работе [24] обсуждаются электрохимические характеристики материала, содержащего компоненты В-С-N (обратимая емкость 120 мА·ч/г) и С-В-Si-N (обратимая емкость 500 мА·ч/г). При допировании структуры углерода кремний часто связывается не только с ним, но и с кислородом, азотом, которые всегда, хотя бы в малых количествах, адсорбированы на углероде. Возможно, это является одной из причин снижения обратимой емкости таких модифицированных материалов.

Предлагается промышленный метод производства высокоплотного борзамещенного графита с высокой емкостью и хорошей циклируемостью. После карбонизации смеси углеродного материала с бором без сплавления смесь резко вносят в инертную атмосферу. После графитизации происходит резкое охлаждение. Фракции бора, связанные с азотом, и углерода, замещенного на бор, очень малы [25].

Не будет лишним вспомнить, что борсиликатная матрица относительно давно, неоднократно и удачно использовалась для различных анодных

материалов [26]. Оксид и гидроксиды бора имеют слоистую структуру.

Допирование как бором, так и азотом, фосфором также уменьшает поглощение углеродным материалом водяных паров, увеличивает устойчивость к окислению при нагревании до высоких температур [27].

Другие возможности допирования описаны в работе [28]. В качестве допантов взят литий и аргон. Благодаря допированию возникают дефекты в структуре анода. Возрастает разрядная емкость из-за увеличения энергии внедрения лития и улучшаются электрохимические характеристики литий-ионных батарей, в которых использованы такие материалы.

В работе [29] предлагается допировать углерод бором, кремнием, фосфором, ванадием.

Способ покрытия углеродов полупроницаемыми полимерными пленками представлен в патенте [30]. Исследовались батареи с использованием щелочных металлов или их сплавов в качестве анодов, покрытых с катодной стороны полимерной пленкой с избирательной проницаемостью для ионов. Такое покрытие имитирует ТЭИ. Преимущественно пленка содержит органические включения, имеющие кольцевую, сферическую формы молекулярной структуры и O, N и (или) S в качестве электронно-донорных атомов на внутренней стороне молекул. Это – полиэфиры, лактоны, циклические эфиры, поликарбазол [31]. Пленки наносятся из смеси полимера с полиолефином или диеновым полимером на ровную поверхность материала или фольгу. Такая технология снижает необратимую емкость, улучшает циклируемость образца.

В работе [32] в качестве анода использован графит с нанесенным на него полипирролом. Это позволило существенно снизить потерю емкости и улучшить циклируемость. Вещество выступало также в роли электропроводящей добавки и в роли связующего. Полипиррол формировался на графитовой основе с использованием водной фазы.

**Металлизация отрицательного электрода** [33]. Метод включает внедрение в углеродные материалы таких металлов, как натрий, алюминий, галлий, ванадий, никель, кобальт, медь и железо, а также их поверхностную обработку (окисление, формирование поверхностного слоя).

Ahn с соавторами [34] предлагают добавлять очень тонкие стальные волокна в структуру углеродного анода для повышения механической прочности, стабильности циклирования и емкости. К тому же побочные реакции этих волокон не оказывают существенного влияния на работу элемента, так как носят следовой характер [1].

Можно покрывать отрицательный электрод медью, осуществив предварительно специальную подготовку поверхности [35].

Альтернативный метод – применение натурального графита с микрочастицами инкапсулированного палладия. Присутствие палладия уменьшает

проникновение сольватированных ионов лития в графит и улучшает циклируемость, увеличивает коэффициент использования графита. Например, введение палладия в количестве 10% от веса материала на его поверхности увеличивает коэффициент использования материала почти в полтора раза. Увеличивается проводимость и степень внедрения лития в графит. Но из-за образования  $\text{Li}_2\text{PdO}_2$  при добавлении большого количества палладия зарядная и разрядная емкости могут снижаться [36].

Разработан активный материал с низкой чувствительностью к воде, представляющий собой природный графит с внедренной в него медью. Медь находится на поверхности графита в виде металла, а также в виде карбида меди. Покрытие медью предотвращает быструю абсорбцию воды графитом. Хорошая циклируемость сохраняется при содержании воды до 0.1%. Очевидно, обратимая емкость увеличена в результате образования сплавов между медью и литием [37].

В литий-ионных батареях часто используются медные токовые коллекторы благодаря их высокой проводимости. Предложены микроструктурированные токовые коллекторы, приготовленные металлизацией сплетенных полимерных волокон [38]. В этом случае отпадает необходимость в проводящих добавках [39]. Медь наносилась электрохимически на полимерный субстрат после того, как он покрывался тонким слоем меди химическим путем. Проводимость такого материала оказывалась того же порядка, что и для чистой меди.

Представляет интерес изучение возможности образования сплавов между медным токовым коллектором и активным материалом анода. В случае с оловом такой факт является доказанным. Медь коллектора внедряется в олово и улучшает циклируемость анода [40].

Добавки ионов переходных металлов в электролит подробно изучены школой японских исследователей [41]. В большинстве случаев эти ионы восстанавливаются на поверхности анода, модифицируя ее, а затем образуют сплавы с литием при циклировании. Иногда происходит повышение емкости анода, но она быстро превращается в необратимую. В ряде случаев добавленные ионы катализируют разложение электролита с образованием ТЭИ, что увеличивает необратимую емкость материала.

#### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЛАВОВ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ СПЛАВООБРАЗУЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Эта концепция удачно разрабатывается российскими учеными [42]. Реализуются все три основных вида сплавообразования: двух- и многофазные системы, интерметаллические соединения, истинные твердые растворы. В зависимости от скорости и механизма взаимодействия того или иного компонента с внедряющимся литием его можно

условно назвать активным, малоактивным или неактивным. Малоактивные и неактивные компоненты в любом случае играют роль матрицы, сдерживающей объемные изменения активного компонента. Желательно, чтобы такая матрица имела достаточно высокую электропроводность. Компоненты с различной активностью в той или иной степени конкурируют за литий, что и определяет кинетику интеркаляции и стабильность циклирования, при котором литий перераспределяется между компонентами анода и обратимо извлекается из них. Как правило, первый цикл (так называемый "формирующий") приводит к образованию сплавов между компонентами анода и литием, на что затрачивается определенное количество заряда. Такой механизм проявляется в падении обратимой емкости после первого цикла.

Применение твердых растворов и интерметаллидов (при внедрении лития в них также образуются твердые растворы) позволяет управлять процессом интеркаляции. Например, легирующие добавки могут тормозить внедрение лития [42, 43].

Соединения олова изучаются наиболее интенсивно. В большинстве случаев предполагается, что олово при первом заряде будет восстановлено и при дальнейшем циклировании образует сплавы с литием вплоть до  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$  (их теоретическая емкость превышает 2000 мА·ч/г). При образовании  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$  из олова объем сплава составляет 358% от исходного объема [44]. Понятно, что при таких огромных объемных изменениях стабильное циклирование оловянных электродов невозможно, и электрод разрушится за несколько циклов.

В работе [45] указывается на возможность образования сплавов типа  $\text{LiSn}$ ,  $\text{Li}_7\text{Sn}_3$ ,  $\text{Li}_5\text{Sn}_2$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ ,  $\text{Li}_7\text{Sn}_2$ ,  $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ . Их электрохимические характеристики описываются в статьях [40, 46]. Процесс образования таких сплавов возможен при 360–590°C, а при комнатной температуре имеет место при потенциале ниже 0.8 В. Поэтому зарядно-разрядные кривые имеют наклонную форму. Приведем такие данные для сплавов  $\text{Li}_y\text{Sn}$ :

Состав сплава	Потенциал образования, В
$0.4 < y < 0.7$	0.660
$0.7 < y < 2.33$	0.530
$2.33 < y < 2.63$	0.485
$2.63 < y < 3.5$	0.420
$3.5 < y < 4.4$	0.380

В 1997 г. фирма Fuji Photo Film Celltech анонсировала оксид олова как материал для литий-ионных батарей с хорошей циклируемостью и разрядной емкостью до 650 мА·ч/г [26]. Она заявила о применении  $\text{SnO}_x$  в борфосфатной матрице, что демонстрирует высокую начальную емкость и низкую ее потерю при циклировании [26]. Механизмы

реакций, в которые вступают соединения олова при циклировании, описаны в работе [47].

Brousse с соавторами [47] приготовили кристаллическую пленку  $\text{SnO}_2$  методом химического осаждения паров при низком давлении и показали высокую емкость более чем на 100 циклах. Liu с соавторами [48] получили порошок  $\text{SnO}_2$  преципитацией геля  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ . Другие авторы наносили материал методом электронно-лучевого осаждения [49]. В работе [50] описан способ получения аморфной пленки оксида олова из аэрозоля при пиролизе. Все материалы показали хорошие зарядно-разрядные характеристики в течение более чем 100 циклов.

Аморфные пленки  $\text{SnO}_2$  можно наносить методом электростатического осаждения аэрозоля при  $400^\circ\text{C}$  с дальнейшим отжигом при  $500^\circ\text{C}$  на воздухе. Обратимая емкость электрода – более  $1300 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$  при циклировании в диапазоне  $0.05\text{--}2.2 \text{ В}$  при плотности тока  $0.2 \text{ мА/см}^2$ . Однако эта емкость очень быстро падает. При менее глубоком циклировании в диапазоне  $0\text{--}1 \text{ В}$  обратимая емкость  $600 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$  сохраняется на протяжении более чем 100 циклов. Причем емкость до  $500 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$  получена при плотности тока  $2 \text{ мА/см}^2$ . По-видимому, более высокий потенциал (чем  $1.5 \text{ В}$ ) разрушает нанокompозитную структуру металлического лития [51].

Электронанесение – доступная недорогая технология для создания новых материалов по сравнению, например, с методами физической конденсации. С помощью этого метода получают покрытие оловом толщиной в несколько десятков нанометров. Варьирование режима осаждения и состава гальванических ванн позволяет контролировать размер зерен и структуру осадка [52]. Однако кривые гальваностатического циклирования олова имеют аномальную П-образную форму. Интересно, что после появления плато на таких кривых емкость существенно падает [53]. Также найдена взаимосвязь между зарядно-разрядными кривыми, необратимой емкостью и составом электролита [54].

Обычно  $\text{SnO}$  показывает высокую обратимую емкость, но малый срок службы при циклировании [26, 44, 47, 55]. В то же время углеродные нанотрубки имеют хорошую циклируемость, но высокую необратимую емкость. Это навело на мысль о комбинировании данных материалов путем нанесения  $\text{SnO}$  на нанотрубки [56].

В работе [55] описан электрод из  $\text{SnO}_2$  с размером частиц  $2\text{--}3 \text{ нм}$ . Он имеет более высокую емкость по сравнению с коммерческим образцом ( $45 \text{ мкм}$ ), существенно увеличена также циклируемость материала.

Исследована возможность использования не только  $\text{SnO}_2$ , но и  $\text{SnS}_2$ . Обе системы имеют подобные механизмы реакций и дают близкие значения необратимой емкости на первом цикле, ведущие к образованию элементарного олова и  $\text{Li}_2\text{O}$  или  $\text{Li}_2\text{S}$  на первом цикле. Обратимая емкость намного выше

у первого материала. Плохая обратимость второго электрода указывает на то, что матрица, состоящая из  $\text{Li}_2\text{O}$ , в данном случае не компенсирует объемных изменений материала [57].

Соединения олова привлекают внимание главным образом возможностью получения высокой удельной емкости и превращения ее в обратимую путем внедрения таких соединений в токопроводящую матрицу.

В работе [58] описываются аморфные материалы состава  $\text{Sn}_{65}\text{Sb}_{18}\text{Cu}_{17}$  и  $\text{Sn}_{62}\text{Sb}_{21}\text{Cu}_{17}$ , полученные электроосаждением из водного раствора на медный токовый коллектор при высокой плотности тока. Получено более 40 циклов в полужелателе и более 30 – в литий-ионной батарее.

В работе [59] предлагается комбинировать хорошую способность к циклированию угольного анода и высокую емкость  $\text{SnO}_2$  в одном материале. В работе [60] предложен композит из аморфного  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , диспергированного в углеродной матрице. На первом цикле разрядная емкость составляет  $894 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ , дальнейшая ее потеря обусловлена необратимым формированием оксида лития и является типичной для материалов состава  $\text{Sn-P-O}$  и  $\text{Sn-B-P-O}$ . Зарядно-разрядные кривые имеют хорошо выраженные горизонтальные участки. Для снижения необратимой емкости к такому материалу можно добавлять  $\text{SnMn}_{0.5}\text{PO}_4$  [61].

Предлагается также гидрофосфат олова (II), полученный методом преципитации [45, 62]. Он обладает гомогенной пористой структурой с сигарообразными частицами и каналами между ними. Высокая емкость материала (более  $1700 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$  олова) сочетается с повышенной циклируемостью при  $400^\circ\text{C}$ , что позволяет применять такой материал в условиях жаркого климата. Однако обратимая емкость была ограничена  $400 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ .

Получен материал с чередующимися слоями молибдена и олова (обратимая емкость до  $350 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ ) [63, 64], композит из сплава лития с  $\text{Sn}_2\text{Fe}$  (активная составляющая с размером гранул в несколько нм) и  $\text{SnFe}_3\text{C}$  (матрица). Российские ученые изучают также систему  $\text{Sn-FeSn}_2$ , которую получают осаждением тонкого ( $2\text{--}3 \text{ мкм}$ ) слоя олова на железную подложку [52].

$\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  обладает меньшей емкостью, чем  $\text{SnO}_2$ , но показывает устойчивую обратимую емкость около  $500 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ . Наблюдается большая потеря емкости на первом цикле, подобно  $\text{SnO}_2$ . При циклировании происходит восстановление цинка [65].

Аморфный  $\text{SnO}_2\cdot(0.25)\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0.25\text{P}_2\text{O}_5$  получен методом преципитации из геля, он показал хорошую циклируемость. Гомогенный гель обладает более высокой циклируемостью и меньшей склонностью к агрегации в кластеры, чем оксиды, полученные в результате преципитации. Другой образец,  $\text{SnO}_2\cdot 0.39\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.13\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0.48\text{SiO}_2$ , который син-

тезировали в воздушной среде, показал более высокую потерю емкости, чем описанный выше. Причиной является разрушение исходного гомогенного состояния, в котором находится компонент, и агрегация кристаллического  $\text{SnO}_2$  (несмотря на то, что на атом олова приходится много других атомов). В конечном итоге восстановление  $\text{SnO}_2$  при циклировании до элементарного олова приводит к уменьшению потери емкости. Таким образом, фосфатно-силикатная матрица оказывается не менее эффективной, чем борсиликатная [66].

Si, Sb, SnSb-пленки, нанесенные на поверхность углеродных материалов, описываются в работе [1].

Kepler с соавторами [67] синтезировали сплавы олова с медью  $\text{Cu}_6\text{Sn}_{5+a}$  ( $a = 1; 0; -1$ ), а также  $\text{Li}_2\text{CuSn}$ . Технология синтеза довольно проста. Медь служит токопроводящей матрицей, а в олово интеркалируется литий.

Christensen, Turner [71] изучали материалы на основе сплавов олова и сурьмы, полученные путем преципитации их частиц. Получались частицы сплавов (например, SnSb и  $\text{SnSb}_{0.14}$ ) с размером менее 0.2 мкм. В некоторых случаях добавляли высокоактивную добавку  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ . Установлено, что чем больше в сплаве сурьмы, тем выше емкость олова и тем стабильнее циклирование. Так, для SnSb разрядная емкость на первом цикле составила около 800 мА·ч/г, а на десятом – более 400 мА·ч/г, для  $\text{SnSb}_{0.14}$  – соответственно около 600 и 300 мА·ч/г. Для материала SnSb наблюдалась более низкая потеря емкости на первом цикле, чем для  $\text{SnSb}_{0.14}$ . Добавление  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  в композитный электрод из  $\text{SnSb}_x$  снижает необратимую емкость на первом цикле, которая вызвана формированием пленки на поверхности порошка сплава. Данная добавка описана как анодный материал с высокой емкостью и способностью активно взаимодействовать с электродом [68].

Одной из первых удачных работ по применению кремния является получение его тонких пленок на субстрате из пористого никеля методом химического осаждения паров при низком давлении [69]. Развитая поверхность никеля позволяет сохранять контакт с токовым коллектором при значительных объемных изменениях материала. Пленки толщиной 1–2 мкм из аморфного кремния образовывались при температуре осаждения 650°C. В течение первых 3-х циклов емкость материала достигает 1000 мА·ч/г. Постепенно происходят структурные изменения, в результате возможность циклирования сохраняется лишь на протяжении 20-ти циклов. Большая необратимая потеря емкости систематически наблюдается на первом цикле, что является главным препятствием для использования кремния в качестве анодного материала.

Кремний формирует сплавы с литием вплоть до  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ , в которых теоретическая емкость кремния достигает 4000 мА·ч/г. Соединение лития с кристал-

лическим кремнием с трудом происходит при комнатной температуре, при плавлении лития данный процесс не встречает препятствий, если соединяемые материалы имеют чистые поверхности [70]. Но добавление атомов кремния или плохо кристаллизованных частиц кремния может существенно увеличить емкость углеродных материалов. Например, мелко диспергированный кремний в углеродных электродах может увеличить удельную емкость до 600 мА·ч/г [57, 71].

В работе [72] приведен способ изготовления композитного материала из смеси углерода и чистого кремниевого порошка с размером частиц 78 нм. Система показывает высокую обратимую емкость (свыше 1700 мА·ч/г) на протяжении 10 циклов. Профиль зарядно-разрядных кривых – горизонтальный и гладкий, от 0.4 до 0.0 В. Высокая циклируемость образца обеспечивается при широком диапазоне плотностей тока.

В дальнейшем работы по нанесению тонких пленок кремния на токовые коллекторы были продолжены [73].

Японские исследователи пытаются создать кремниевые активные материалы [74] путем покрытия углеродом кремния с помощью метода химического осаждения паров, например в модификации Mitsui Mining Co. Пары бензола или толуола и азот вводились при 900–1000°C в реакционную камеру, где находился кремний. При более высокой температуре происходило разложение паров и осаждение углерода на кремнии.

Кремниевый анодный материал использовался в композиции с большим количеством связующего. Емкость и стабильность чистого кремния малы, но после покрытия углеродом он демонстрирует высокую емкость до 800 мА·ч/г, а на первом цикле разрядная емкость достигает 1250 мА·ч/г.

Дальнейшая оптимизация технологии покрытия (использование термического разложения так называемых «прекурсоров» – предшественников) осуществлена в работе [75]. По данным этой работы полученный материал обладает высокой циклируемостью и емкостью до 1200 мА·ч/г.

Иногда в структуру кремния вводят различные компоненты, например Si-C-B [76], которые мелко диспергированы внутри кремниевых частиц. Вероятный состав частиц –  $(\text{C},\text{Si},\text{B})_3\text{B}_{12}$ . Батареи с данными материалами имеют более высокую разрядную емкость, чем графитовые композиции, и не менее высокую циклируемость.

Интенсивно исследуются возможности по внедрению лития в кремний, нанесенный на инертную матрицу [77, 78]. Микроструктура, базирующаяся на кремнии, содержащем нитрид титана, была синтезирована с помощью метода высокоэнергетического диспергирования. Высокая энергия процесса диспергирования приводит к получению аморфного кремния, который хорошо распределен в матрице из

нитрида титана. Варьировались условия получения. Изучались электрохимические свойства гетерогенной системы. Выяснилось, что кремний образует в процессе интеркаляции-деинтеркаляции сплавы по традиционной схеме, т.е. силициды лития, а нитрид титана не образует интеркалятов и служит инертной матрицей. Он сохраняет стабильность структуры. Композит, содержащий 33.3 мол.% кремния, получается через 12 ч диспергирования. Он дает емкость около 300 мА·ч/г, показывает хорошую циклируемость, обладает стабильностью фазового и микроструктурного состава.

Получено несколько сплавов состава  $Mg_2Si$  и  $MSi_2$  (где  $M = Ca, Fe$ ) в порошкообразном состоянии. Эти сплавы реагируют с литием с формированием  $Li-Si$  сплавов. Исходная емкость для сплавов  $Mg, Ca$  и  $Fe$  составила соответственно 690, 250 и 100 мА·ч/г, наблюдалась существенная потеря емкости при циклировании. Очевидно, что происходит механическое разрушение электрода из-за объемных изменений. Кроме того, в таких системах нет подходящей инертной матрицы. Интересно отметить, что коэффициент диффузии при интеркаляции лития не является лимитирующим фактором для использования данных материалов в качестве компонентов отрицательных электродов, как показано в работе [79].

Механизм внедрения лития в  $Mg_2Si$  изучен достаточно подробно [80]. Показано, что 1 моль  $Mg_2Si$  реагирует с 3.9 молями лития, т.е. начальная теоретическая емкость материала доходит до 1370 мА·ч/г. Сначала происходит образование сплавов с кремнием и магнием. Изучен механизм деградации емкости, которая внезапно и резко падает после 10 циклов. Литий уже нельзя обратимо отделить от обоих элементов. Причиной являются большие объемные изменения при циклировании.

Существуют работы по технологии изготовления композитных силицидов [81]. Анодные материалы типа  $AB_x$  в виде единой фазы ( $A = Mn, Co, Mo, Cr, Nb, V, Cu, Fe, Ni, W, Ti, Zr, Ta$  или редкоземельные элементы,  $B = Si, Sn, C, Ge, Sb, Pb, Al$  или  $P$ ) получены сплавлением вышеуказанных компонентов при температурах, значительно превышающих температуры плавления компонентов. Затем следует отверждение (причем с высокой скоростью  $100^\circ C/c$ ) до температуры ниже точки плавления на  $10^\circ C$ . Материалы имеют высокую емкость, их можно долго циклировать. Очевидно, такой режим термообработки позволяет получить особую структуру материала.

В работе [82] речь идет о стехиометрическом силициде магния. До сих пор неизвестно, как с ним реагирует литий. Известно, что силицид магния является полупроводником, чье поведение зависит от плотности тока. В данной работе используется тонкая пленка силицида магния, полученная на стальном коллекторе методом импульсной лазерной конденсации. Сырьем служит смесь исходных элемен-

тов, полученная в шаровой мельнице. Температура обработки – 250 или  $450^\circ C$  соответственно, время конденсации – 20 или 40 мин. В полуэлементе материал может сохранять разрядную емкость в течение 45 циклов почти без изменений.

Интерес представляет тот факт, что модифицированные кремнием (0.1% от общей массы) и его соединениями графиты поглощают водяные пары при хранении намного медленнее, чем немодифицированные [83].

Смесь дегтя и полисилана была изучена на предмет влияния содержания серы и кислорода на образующийся при пиролизе кремнийсодержащий неупорядоченный углеродный материал [84]. Необратимая емкость такого материала достаточно высока (около 170 мА·ч/г). Причина – наличие серы и кислорода, которые выступают в роли агентов, необратимо связывающих литий. Уровень необратимой и даже обратимой (до 500 мА·ч/г) емкости в целом не коррелирует с содержанием кремния в образце. Когда в образце высокое содержание серы и кислорода, то кремний встраивается в цепочки  $Si-O-S-C$ , входящие в состав стеклоподобной матрицы. В них он электрохимически активен и вносит вклад в образование высокой обратимой емкости за счет уменьшения необратимой. Но если кислорода и серы мало, то образуются связи  $Si-C$  внутри активного материала  $Si-O-S-C$ , что, наоборот, повышает необратимую и снижает обратимую емкость. Данные материалы получены достаточно распространенным в современной технологии методом химического осаждения паров (CVD – chemical vapor deposition).

Разработана батарея, активная масса электрода в которой состоит из кремния, содержащего оксид кремния. Готовится она из материала с большим содержанием оксида кремния, например путем травления плавиковой кислотой. Такие батареи показывают высокую зарядно-разрядную емкость [85, 86].

Смесь "графит-кремний" инкапсулирована в сетчатую структуру  $Si-O$ , полученную с помощью перехода метилтриметоксисилана из золя в гель. Выбор катализатора существенно влиял на свойства композитов. Получены такие удельные емкости материалов: 300 мА·ч/г (графит без добавок) и 900 мА·ч/г (графит + кремний в смеси). Гидроксид аммония как катализатор лучше влиял на свойства композита, чем соляная кислота. Композит показал явные преимущества по сравнению с графитом в чистом виде как по емкости, так и по циклируемости. Очевидно, требуется оптимизировать сетчатую структуру для повышения емкости [87].

Оксид кремния  $SiO_x$  ( $x = 0.8-1.9$ ) был подвергнут действию силан-сшивающего агента, имеющего состав  $R_{(4-n)}SiY_n$  ( $R$  – органическая группа;  $Y$  – гидролизуемая группа;  $n = 1-3$ ). Материал получил коммерческое применение [88].



Запатентован также материал, содержащий высоко диспергированные частицы  $\text{SiB}_n$  ( $n = 3-14$ ) [89].

Техника механического сплавления была применена к системе Si-Ag. Причем частицы кремния располагались в серебряной матрице. Процесс диспергирования длился 50 ч. Анод показал высокую циклируемость с низкой потерей емкости на первых 50-ти циклах. Стабильность циклирования достигалась ограничением по потенциалу. Полученная емкость 280 мА·ч/г (1150 мА·ч/см<sup>3</sup>) соответствует плотности материала 4 г/см<sup>3</sup> [90].

Батареи с *керамическим анодом*, содержащим кремний (50% по массе) и углеродсодержащие материалы, предложены в работе [91]; электропроводность такого материала – около 1 См/см.

В работах [92, 93] предлагается использовать углеродные аноды, покрытые слоем  $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$  ( $100y/(x+y) = 10-80$ ), или состоящие из  $\text{Li}_x\text{SiO}_y$  ( $x = 1.5-4.5$  и  $0 < y < 2$ ).

Смесь дегтя и силанового полимера состава  $(\text{Me}_2\text{Si})_x(\text{PhMeSi})_y$  с различным соотношением компонентов подвергали пиролизу при 1000°C. Некоторые из пиролизуемых смесей показали высокую обратимую емкость по интеркаляции лития (свыше 600 мА·ч/г), необратимую емкость на уровне 150–200 мА·ч/г и малый гистерезис между зарядным и разрядным циклами. Обратимая емкость увеличивалась пропорционально увеличению содержания кремния. Изучена роль кислорода в этих материалах. Отмечена корреляция между емкостью, необратимой емкостью и содержанием кислорода. Полученные данные указывают на то, что это – материалы с разупорядоченным углеродом, содержащим мелко диспергированный оксикарбид кремния в виде кластеров [94, 95].

Изучено влияние допирования кремнием путем его введения с использованием тетравинилсилана и метаметилсилана как источника кремния при формировании материала из полиметакрилонитрила [96]. Можно вводить кремний в полимерную матрицу путем сополимеризации предшественников с тетравинилсиланом [97].

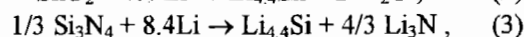
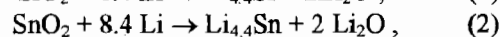
В литературе описывается использование *силоксаносодержащих полимеров* в качестве предшественников [98]. Их подвергали пиролизу при 1000°C. Выявлены связи типа Si-C-O. Наиболее интересными оказались вещества, содержащие углерод, связанный с  $\text{SiO}_{1.3}$ . Такие материалы содержат 43% углерода, 32% кислорода и 25% кремния. При изменении состава материала необратимая емкость сначала возрастает от 340 мА·ч/г для чистого углерода до 900 мА·ч/г для материала с 50 мас.% углерода, а при дальнейшем уменьшении концентрации углерода до нулевого значения происходит и падение емкости до нуля.

Интересна предложенная в работе [99] идея карбонизации природного растительного материала, содержащего кремний. По данным этой работы

*бамбуковый материал* после карбонизации показывает хорошую циклируемость и высокую разрядную емкость (свыше 600 мА·ч/г). Последняя обусловлена наличием кремния в структуре материала. Это – высокоэкологичный и дешевый отрицательный материал.

Уже находят коммерческое применение литий-ионные тонкопленочные батареи, содержащие *аморфный оксинитрид кремния-олова* ( $\text{SiSn}_{0.9}\text{ON}_{1.9}$ , коммерческое название "SiTON"). Ячейки SiTON/Lipon/LiCoO<sub>2</sub> ("Lipon"-коммерческое название полимерного электролита) показывают обратимую анодную емкость около 260 мА·ч/г, а после нагревания до 250°C 1 ч – 340 мА·ч/г. Тест на длительную циклируемость показал, что потеря емкости составила всего 0.001% за цикл. Интересно, что высокая обратимая емкость сохраняется до 5000 циклов, причем все вышеперечисленные данные получены для глубокого циклирования (образцы заряжали до 4.1 В). Новый анодный материал изучается в сравнении с  $\text{Sn}_3\text{N}_4$ , который, возможно, является его составляющей.

Интеркаляция лития осуществляется по следующей схеме:



Для получения материала "SiTON" используется метод магнетронного напыления смеси  $\text{SnO}_2$ - $\text{SiO}_2$  в среде азота. Эффективное использование материала возможно лишь в том случае, если его толщина не превышает нескольких микрометров. Механизм работы пока окончательно не выяснен, но, очевидно, образующиеся при интеркаляции сплавы  $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$  и  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$  являются электроактивными, а функцию матрицы выполняет структура типа Li-Si-Sn-O-N [100, 101].

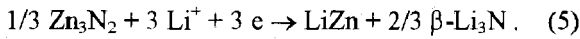
Несмотря на то, что *индий* является одним из самых дорогостоящих металлов, его соединения интенсивно исследуются на предмет возможности обратимой интеркаляции лития. Наиболее интересен сплав индия и сурьмы InSb. Механизмы работы такого сплава достаточно сложны [102, 103].

Пленки из *селенида индия* состава  $\text{In}_p\text{Se}_q$  были получены на кремниевой поверхности с использованием техники импульсного испарения, что позволило варьировать содержание компонентов. Изучена интеркаляция лития в такие пленки [104].

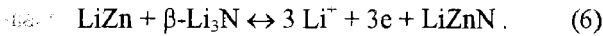
Предложены *тернарные нитриды лития* и переходных металлов [105], принадлежащие к двум группам:  $\text{Li}_{2n-1}\text{MN}_n$  (например,  $\text{Li}_3\text{FeN}_2$ ,  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$ ) и  $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}_n$ , где M – переходные металлы, такие как кобальт, никель, медь, материалы второй группы, которые являются изоструктурными гексагональному слоистому  $\text{Li}_3\text{N}$ . Переходные металлы замещены на литий между слоями  $\text{Li}_2\text{N}$ . Лучший материал, который показал хорошую стабильность при

циклировании и высокую обратимую емкость до 700 мА·ч/г, — это  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ .

Нитрид цинка  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  взаимодействует с литием с формированием сплава  $\text{LiZn}$  в матрице  $\beta\text{-Li}_3\text{N}$ .  $\text{Li}_3\text{N}$  формируется под влиянием высокого давления:



Твердый  $\text{Li}_3\text{N}$  обладает высокой проводимостью. Происходит также превращение  $\beta\text{-Li}_3\text{N}$  в  $\text{LiZnN}$  согласно уравнению:



Обратимая реакция (5) идет параллельно процессу разложения и восстановления сплава  $\text{LiZn}$  по схеме  $\text{LiZn} \leftrightarrow \text{Li} + \text{Zn}$ .  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  имеет удельную разрядную емкость 1325 мА·ч/г (8240 мА·ч/см<sup>3</sup>). Однако наблюдается нестабильность характеристик при циклировании. Предлагается также  $\text{LiZnN}$  в качестве возможного отрицательного материала.

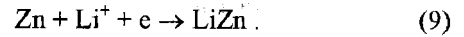
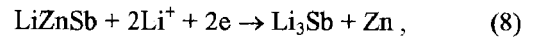
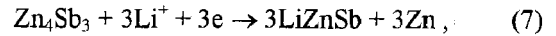
Среди новых отрицательных активных материалов определенную циклируемость и высокую емкость показал  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  (до 1024 мА·ч/г). Коэффициент его использования приближается к 100% [106]. Однако потеря емкости после 30 циклов достигает 40%. Это связано с формированием пленки  $\text{CoF}_2$  на поверхности электрода при реакции электролита и материала анода. Возможность уменьшения потери емкости достигается допированием анодного материала железом, что предотвращает формирование пленки из фторида кобальта.  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.35}\text{Fe}_{0.05}\text{N}$  имеет более низкую емкость — 900 мА·ч/г, но лучше циклируется. Данные вещества рекомендуются как добавки для снижения необратимых потерь емкости.

В работе [107] предлагается получать материалы с высокой объемной емкостью путем формирования сплавов и включений кластеров в проводящую матрицу при реакции подходящего галогенида металла с кремнием или фосфором. При этом формируются галогениды фосфора или кремния. С литием могут сплавляться свинец, олово, сурьма, висмут. Матрицей служит графит, углерод или различные стеклообразные вещества. Для композита, содержащего сплав свинца и кремния при плотности тока 0.1 мА/см<sup>2</sup>, получена емкость 872 мА·ч/г, а при 3 мА/см<sup>2</sup> — 610 мА·ч/г. Для композита, содержащего сплав сурьмы и олова, емкость составляет 815 мА·ч/г.

Материал  $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  предложен в работе [108]. При циклировании размер кристаллитов сурьмы в нем уменьшается до 5–50 нм. Показано, что существует не только верхний, но и нижний критический размер частиц для успешного циклирования. В качестве активного материала "работает" сурьма, внедренная в матрицу  $\text{MnO}$ . Падение емкости наблюдается после 20-го цикла, когда начинается структурная перестройка композита.

Изучение сплава цинка и сурьмы с общей формулой  $\text{Zn}_a\text{Sb}_3$  проводилось в работе [109]. В качестве связующего использовали политетрафторэтилен,

добавляли также графит. Цинк, как и сурьма, образуют сплавы с литием. Без добавок графита материал имеет низкую циклируемость. Химически процесс заряда описывается такими уравнениями:



Все три процесса происходят последовательно.

Микрокристаллические порошки  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$  и  $\text{FeSi}_2$  показали емкость на первом разряде 1515 и 1129 мА·ч/г соответственно. Уменьшение емкости происходило резко на первых циклах.  $\text{FeSi}_2$  показал более высокую необратимую емкость.

В литературе рассмотрены практически все d-элементы и оксиды многих из них [71, 110, 111]. В последней работе предлагается применять различные переходные металлы в качестве токовых коллекторов, так как адгезия углеродных материалов к ним выше, чем к меди.

В работе [112] в качестве проводящей матрицы предлагаются галогениды p-элементов состава  $\text{SiCl}_x$ ,  $\text{SbCl}_x$ ,  $\text{BCl}_x$ ,  $\text{PCl}_x$  и частицы p-элементов размером менее 0.1 мкм, которые находятся в проводящей матрице (Pb, Sn, Sb, Bi, Al, Ga, Ge, In и Ti). Также использовалась матрица из углеродов, графитов, проводящего ионы лития стекла [113–115]. В работе [116] указывается на теоретическую возможность применения в качестве анодного материала  $\text{CoSb}_3$ .

## СЛОИСТЫЕ И КАНАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ

Идея их применения распространилась с положительных электродов на отрицательные. В работах [115–118] предлагаются в качестве отрицательных электродов материалы типа  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$  со шпинельным типом структуры. Интересно, что возможно их использование в паре с положительными материалами, в том числе и сходной структуры, но с другой стехиометрией (например,  $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ ). В любом случае образуется челночная система, где роль челнока выполняют ионы лития. Ионы лития не восстанавливаются при заряде, а лишь перекачиваются в другую кристаллическую решетку. Гарантируется высокая безопасность материалов, поскольку отсутствуют сплавы лития. Плохо лишь то, что эти шпинели обладают низкой емкостью, причем как теоретической, так и получаемой в полужеленках.

Известно описание механизмов реакции лития с системой  $\text{Cu}_2\text{S-In}_2\text{S}_3\text{-SnS}_2$  сульфошпинельного типа [119]. Общая формула —  $\text{Cu}_{0.5-3a}\text{Sn}_{2a}\text{S}_4$  ( $0 < a < 0.5$ ). Технология приготовления материала состоит в ступенчатом нагревании смеси исходных компонентов в течение нескольких суток. Затем следует медленное охлаждение. Схема взаимодействия лития с сульфошпинелями такова: на первых циклах одновалентная медь восстанавливается до элементарного

состояния, а четырехвалентное олово – до двухвалентного. На следующем этапе двухвалентное олово восстанавливается до элементарного и трехвалентный индий – до элементарного состояния. Такие преобразования приводят к «аморфизации» материала. Далее следует обратимая часть процесса. Удельные анодные емкости компонентов, образующихся в результате различных процессов при циклировании, сильно различаются между собой. Их вклад в общую емкость материала различен. Практическая удельная емкость материала составляет около 400 мА·ч/г и сохраняется на протяжении примерно 20 циклов.

Теоретический интерес представляют также свинец, висмут, их сплавы с литием [120], оксид свинца (IV), применяемый в качестве анодного материала в водных электрохимических системах. Проводящий керамический материал  $\text{BaPbO}_3$  был синтезирован в результате твердофазной реакции [121]. Его удельная емкость составляет около 110, а объемная – около 960 мА·ч/см<sup>3</sup>. В материале существуют две фазы –  $\text{BaPbO}_3$  и  $\text{PbO}$ . При циклировании образуются сплавы литий-свинец, которые нестабильны и приводят к большой потере емкости. Наличие  $\text{BaPbO}_3$  призвано улучшить циклируемость и снизить потери емкости путем поддержания перовскитоподобной структуры материала.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Необходимо отметить, что высокообратимая интеркаляция ионов лития возможна в самые неожиданные вещества, но будущее, очевидно, за композитными материалами довольно сложного состава. Не стоит ожидать, что их производство будет очень дешевым. Однако, по-видимому, лучший из способов существенного удешевления активного материала для отрицательных электродов ЛИА – это создание его на основе модифицированных природных и синтетических графитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы НАТО «Наука во имя мира».

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li H. et al. // Solid State Ionics: Proc. 7th Asian Conf. 2000. P.343.
2. Herstedt M et al. // Abstr. 200th ISE Meet. USA, San-Francisco, 2001. Abstr.222.
3. Liu J. et al. // Abstr. 200th ISE Meet. USA, San-Francisco, 2001. Abstr.226.
4. Wang H.Y., Yoshio M. // J. Power Sources. 2001. V.93, №1–2. P.123.
5. Yoshio M. et al. // Abstr. 200th ISE Meet. USA, San-Francisco, 2001. Abstr. 248.
6. Tsumura T. et al. // Solid State Ionics. 2000. V.135, №1–4. P.209.
7. Menachem C., Peled E., Burstein L. // Proc. 37th Power Sources Conf. 1996. P.208.
8. Menachem C., Peled E., Burstein L., Rosenberg Y. // J. Power Sources. 1997. V.8. P.277.
9. Ein-Eli Y., Koch V.R. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144. P.2968.
10. Kulova T.L. et al. // Abstr. 200th ISE Meet. USA, San-Francisco, 2001. Abstr.241.
11. Пат. 2000030715 Японии. Ogino Seiji, Tokuta Nobuyuki (Japan); Sumitomo Electric Industries, Ltd. (Japan). Kansai Electric Power Co. (Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho. 2000. P.11.
12. Nakajima T., Koh M., Takashima M. // Electrochim. Acta. 1998. V.43, №8. P.883.
13. Nakajima T., Koh M. // Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku. 1996. V.64, №8. P.917.
14. Buqa H. et al. // Ionics. 2000. V.6, №3–4. P.172.
15. Buqa H. et al. // Adv. Sci. Technol., Innovative Materials in Advanced Energy Technologies. Faenza, Italy. 1999. V.24. P.125.
16. Nazri G.A., Yebka B. // NATO Sci. Ser.3. Materials for Lithium-Ion Batteries. 2000. V.85. P.161.
17. Wu Y.P., Fang S.B., Jiang Y.Y. // Solid State Ionics. 1999. V.120, №1–4. P.117.
18. Wu Y.P. et al. // J. Appl. Polymer Science. 2000. V.77, №8. P.1735.
19. Wu Y.P., Jiang C.Y., Wan C.R., Tsuchida E. // Electrochem. Commun. 2000. V. 2, №4. P.272.
20. Louffy R.O., Saieh M.Y. // PCT Int. Appl. 2000. P. 31.
21. Martos M., Morales J., Sanchez L. // Electrochim. Acta. 2000. V.46, №1. P.83.
22. Endo M. et al. // Carbon. 1999. V.37, № 4. P. 561.
23. Way B.M., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1994. V.141, №4. P.907.
24. Huang H., Kelder E.M., Schoonman J. // J. Power Sources. 2001. V.94, №1. P.108.
25. Пат. 2000313609 Японии. Miyazawa Kunio, Nakoshi Masayasu, Noda Takefumi, Kondo Takaaki, Shiode Tetsuo, Morotomi Hidetoshi, Okamoto Hiroki, Mogi Yasuhiro, Tabayashi Kazuaki (Japan). Nippon Kokan Co., Ltd. (Japan). Addchemco K. K. Jpn. Kokai Tokkyo Koho. 2000. P.10.
26. Idota Y. et al. // Science. 1997. V.276. P.1395.
27. Malygin A.A., Postnova A.M., Shevchenko G.K. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1996. T.39, №4–5. С.133.
28. Mabuchi A. et al. // Proc. - Electrochem. Soc., Proc. of the Symposium on New Sealed Rechargeable Batteries and Supercapacitors. 1993. P.218.
29. Tang Zhi-yuan, Liu Chun-yan, Xu Guo-xiang // Xinxing Tan Cailiao. 2001. V.16, №1. P.71.
30. Пат. 04028173 Японии. Nanba Masaru, Nishimura Shigeoki, Mizumoto Mamoru, Ebato Noboru, Igawa Michiko (Japan); Hitachi, Ltd.; Hitachi Chemical Co., Ltd. (Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho. 1992. P.7.
31. Hristea G., Gheorghe S., Gheorghe M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A. 2000. V.340. P.405.
32. Veeraraghavan B. et al. // Abstr. 200th ISE Meet. USA, San-Francisco, 2001. Abstr.240.
33. Wu Y., Wan C., Jiang C., Li J. // Dianhua. 1998. V.4, №3. P.286.
34. Ahn J.-H. et al. // Mater. Sci. Forum, S.Korea. Abstr.360, Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials. 2001. P.595.
35. Wenquan L., Suprah D., Jai P. // Abstr. 200th ISE Meet. USA, San-Francisco, 2001. Abstr.227.
36. Yu P. et al. // J. Power Sources. 2000. V.91, № 2. P.107.
37. Wu Y.P., Jiang C.Y., Wan C.R., Tsuchida E. // Electrochem. Commun. 2000. V. 2, №9. P.626.
38. Whitehead A.H., Schreiber M. // Abstr. 200th ISE Meet. USA, San-Francisco, 2001. Abstr.247.
39. Whitehead A.H., Hagg C.M., Schreiber M. // Ext. Abstr. ECS 200th Meet., Phenix, AZ, 2000. Abstr.157.
40. Tamura N. et al. // Abstr. 200th ISE Meet. USA, San-Francisco, 2001. Abstr.251.
41. Komaba S. et al. // Abstr. 200th ISE Meet. USA, San-Francisco, 2001. Abstr.239.
42. Гутерман В.Е. Кинетика и фазовые превращения в процессах электрохимического образования и растворения литиевых сплавов в электролитах на основе апротонных органических растворителей: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Ростов н/Д, 2001. С.43.
43. Гутерман В.Е. // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Материалы VII Междунар. конф. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2002. С.43.
44. Yang J. et al. // J. Power Sources. 2000. V. 90, №1. P.64.
45. Elidrissi M.M.L. // Electrochim. Acta. 2001. V.47. P.489.
46. Thomas K.E., Newman J. // Abstr. 200th ISE Meet. USA, San-Francisco, 2001. Abstr.254.

47. Brousse T. et al. // J. Electrochem. Soc. 1998. V.145. P.1.
48. Liu W. et al. // J. Electrochem. Soc. 1998. V.145. P.59.
49. Nam S.C. et al. // Electrochem. Solid-State Lett. 1999. V.2. P.9.
50. Ayouchi R. et al. // J. Power Sources. 2000. V.87. P.106.
51. Mochamed M. et al. // Electrochim. Acta. 2001. V.46. P.2477.
52. Волгин А.М. и др. // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Материалы VII Междунар. конф. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2002. С.33.
53. Yang J., Winter M., Besenhard J.O. // Solid State Ionics. 1996. V.90. P.281.
54. Beattie S., Dahn J.R. // Abstr. 200th ISE Meet. USA, San-Francisco, 2001. Abstr.275.
55. Kim W.-S. et al. // Abstr. 200th ISE Meet. USA, San-Francisco, 2001. Abstr.288.
56. Chen M.-H. et al. // Abstr. 200th ISE Meet. USA, San-Francisco, 2001. Abstr.282.
57. Brousse T. et al. // Solid State Ionics. 1998. V.115, № SI. P.51.
58. Ullis A., Rosenberg Y., Burstein L., Peled E. // Abstr. 200th ISE Meet. USA, San-Francisco, 2001. Abstr.225.
59. Jim J.L., Zhang R., Liu Z.L. // Abstr. 200th ISE Meet. USA, San-Francisco, 2001. Abstr.238.
60. Huang H., Nazar L.F. // Abstr. 200th ISE Meet. USA, San-Francisco, 2001. Abstr.243.
61. Wan K.B., Li S.F.Y., Gao Z.Q., Siow K.S. // J. Power Sources. 1998. V.75, №1. P.9.
62. Elidrissi M.M.L. et al. // Abstr. 200th ISE Meet. USA, San-Francisco, 2001. Abstr.246.
63. Dahn J.R. et al. // Abstr. 200th ISE Meet. USA, San-Francisco, 2001. Abstr.256.
64. Turner R.L. et al. // Abstr. 200th ISE Meet. USA, San-Francisco, 2001. Abstr.257.
65. Belliard F., Connor P.A., Irvine J.T.S. // Solid State Ionics. 2000. V.135, №1-4. P.163.
66. Kim J.Y., King D.E., Kumta P.N., Blomgren G.E. // J. Electrochem. Soc. 2000. V.147, №12. P.4411.
67. Kepler K.D., Vaughney J.T., Thackeray M.M. // J. Power Sources. 1999. V.81-82. P.383.
68. Yang J., Takeda Y., Imanishi N., Yamamoto O. // Electrochim. Acta. 2001. V.46, №17. P.2659.
69. Bourderiau S., Brousse T., Schleich D.M. // J. Power Sources. 1999. V.81-82. P.233.
70. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия / Под ред. А.В.Рубина. М.: Химия, 1970.
71. Christensen L., Turner R.L. // PCT Int. Appl. 2000. P.31.
72. Li H. et al. // Electrochem. Solid-State Lett. 1999. V.2, №11. P.547.
73. Пат. 2001210319 Япония. Domoto Yoichi, Yagi Hiromasa, Tarui Haruki, Ikeda Hiroaki, Fujimoto Masahisa, Fujitani Nobu, Kurokawa Hiroshi (Japan). Sanyo Electric Co., Ltd. (Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho. 2001.
74. Yoshio M. et al. // Abstr. 200th ISE Meet. USA, San-Francisco, 2001. Abstr.248.
75. Umeno T. et al. // Chem. Lett. 2001. V.11. P.1186.
76. Пат. 2001266878 Япония. Shoji Hiromasa, Hamada Takeshi, Sugiura Tsutomu, Kono Taro (Japan); Nippon Steel Corp. (Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho. 2001. P.8.
77. Kim I.-S., Kumta P.N., Blomberg G.E. // Proc. - Electrochem. Soc. V.36. 2001. P.185.
78. Kim I.-S., Kumta P.N., Blomgren G.E. // Electrochem. Solid-State Lett. 2000. V.3, №11. P.493.
79. Santos-Pena J., Brousse T., Schleich D.M. // Ionics. 2000. V.6, №1-2. P.133.
80. Kim H., Choi J., Sohn H.-J., Kang T. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146, №12. P.4401.
81. Negi N., Uenaka S., Abe S., Asabe K. // Jpn. Kokai Tokkyo Koho. 1998. P.14.
82. Striebel K.A., Song S.W., Cairns E.J. // Abstr. 200th ISE Meet. USA, San-Francisco, 2001. Abstr.259.
83. Mahmud K., Belmont J.A., Adams C.E., Foster J.K. // PCT Int. Appl. 1997. P.30.
84. Larcher D. et al. // Solid State Ionics. 1999. V.122, №1-4. P.71.
85. Пат. 2001118568 Япония. Naga Hiroyuki, Mitsunaga Toshikatsu, Yamazaki Yoshiteru (Japan). Denki Kagaku Kogyo K. K. (Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho. 2001.
86. Пат. 2002042809 Япония. Naga Hiroyuki, Yamazaki Yoshiteru, Mitsunaga Toshikatsu (Japan). Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd. (Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho. 2002.
87. Ng S.B., Lee J.Y., Liu Z.L. // J. Power Sources. 2001. V.94, №1. P.63.
88. Пат. 2001216961 Япония. Fujioka Kazutoshi, Aramata Mikio, Fukuoka Hirofumi, Ueno Susumu, Fukuda Takeshi (Japan). Shin-Etsu Chemical Industry Co., Ltd. (Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho. 2001.
89. Пат. 2001266866 Япония. Shoji Hiromasa, Hamada Takeshi, Sugiura Tsutomu, Kono Taro (Japan). Nippon Steel Corp. (Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho. 2001.
90. Hwang S.-M. et al. // Electrochem. Solid-State Lett. 2001. V.4, №7. A97.
91. Пат. 19991117 Япония. Shiga Fumihide, Nakanishi Kuniyuki, Akagi Ryuichi, Isshiki Nobuyuki (Japan). Kao Corp. (Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho. 2001.
92. Пат. 2000067865 Япония. Kawamoto Koji (Japan). Toyota Motor Corp. (Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho. 2000.
93. Пат. 845828 Европа. Watanabe Shunji, Takastqi Shinichi, Sakai Tsugio, Tahara Kensuke, Sakata Akifumi, Onodera, Hideharu (Japan). Seiko Instruments Inc. (Japan). Eur. Pat. Appl. 1998. P.22.
94. Xing W. et al. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144, №7. P.2410.
95. Xing W., Wilson A.M., Zank G., Dahn J.R. // Solid State Ionics. 1997. V.93, №3-4. P.239.
96. Guidotti R.A., Johnson B.J., Even W.Jr. // Proc. 37th Power Sources Conf. 1996. P.219.
97. Hayes S.E., Eckert H., Even W.R. Jr., Guidotti R. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146, №7. P.2435.
98. Xing W. et al. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144, №7. P.2410.
99. Yamada S. et al. // Proc. 8th Sony Res. Forum. 1999. P.328.
100. Neudecker B.J., Zuhr R.A., Bates J.B. // J. Power Sources 1999. V.81-82. P.27.
101. Пат. 9847196 США. Neudecker Bernd. Lockheed Martin Energy Systems. Inc. (USA). PCT Int. Appl. 1998.
102. Kropf A.J. et al. // Abstr. 200th ISE Meet. USA, San-Francisco, 2001. Abstr.260.
103. Ohzuku T., Ueda A., Yamamoto N. // J. Electrochem. Soc. 1995. V.142. P.1431.
104. Julien C. et al. // Mater. Sci. Eng. B. 1994. V.23, №2. P.105.
105. Xing W. et al. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144, №7. P.2410.
106. Kang Y.-M. et al. // Abstr. 200th ISE Meet. USA, San-Francisco, 2001. Abstr.245.
107. Nazri G.-A., Nazri M. // Abstr. 200th ISE Meet. USA, San-Francisco, 2001. Abstr.249.
108. Limtongkul P., Jud E., Chiang Y.-M. // Abstr. 200th ISE Meet. USA, San-Francisco, 2001. Abstr.255.
109. Пат. 2001118568 Япония. Yamazaki Yoshiteru (Japan). Denki Kagaku Kogyo K. K. (Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho. 2001. P.4.
110. Dahn J.R., Larcher D., Beaulieu L.Y.J., Frederickson B.D. // PCT Int. Appl. 2001. P.34.
111. Zaghib K., Nadeau G., Guerfi A., Brochu F. // ITE Lett. Batteries. New Technol. Med. 2000. V.1, №5. P.727.
112. Пат. 19990528 США. Nazri G.-A. Delphi Technologies, Inc. (USA). 2001.
113. Herstedt M. et al. // Abstr. 200th ISE Meet. USA, San-Francisco, 2001. Abstr.222.
114. Thackeray M.M. et al. // Electrochem. Commun. 1999. V.1. P.111.
115. Ferg E., Gummow P.J., Kock A. de, Thackeray M.M. // J. Electrochem. Soc. 1994. V.141, №11. L147.
116. Iwamoto K., Takada K., Fujino M., Kondo S. // Electrochem. 1999. V.67, №2. P.151.
117. Jansen A.N. et al. // J. Power Sources. 1999. V.82. P.902.
118. Ohzuku T., Ueda A., Yamamoto N. // J. Electrochem. Soc. 1995. V.142. P.1431.
119. Dedryvere R. et al. // Electrochim. Acta. 2000. V.46. P.127.
120. Hivatani M., Miyauchi K., Kudo T. // Int. Conf. Solid State Ionics. Garmish. 1988. P.1431.
121. Zhong S. et al. // J. New Materials for Electrochem. Syst. 2000. V.3, №1. P.9.
122. Yoshio M. et al. // Abstr. 200th ISE Meet. USA, San-Francisco, 2001. Abstr.248.