

УДК 541.136.2

## ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ: ПРОБЛЕМЫ, НАПРАВЛЕНИЯ ВЫБОРА

Л.Н.Ольшанская

*Технологический институт  
Саратовского государственного технического университета, Энгельс, Россия*

Поступила в редакцию 20.02.02 г.

Представлен обзор литературы за последние 25 лет по катодным материалам, используемым в литиевых аккумуляторах. Рассмотрены способы активации электродов, проанализированы взаимосвязь и взаимозависимость кинетических, термодинамических характеристик и структурных превращений в процессах интеркаляции-деинтеркаляции лития.

Review of literature for 25 years on cathode materials for lithium batteries is presented. Activation methods of electrodes are considered; interconnection and interdependence of kinetic, thermodynamic characteristics and structural transformations in processes of lithium intercalation-deintercalation into electrodes are analysed.

В литиевых аккумуляторах (ЛИА) в качестве активного материала положительного электрода могут использоваться любые вещества, способные к обратимой интеркаляции лития (катодные интеркалируемые материалы (КИМ) [1, 2]) и отвечающие следующим требованиям: высокий положительный потенциал, низкий эквивалентный вес, стабильность в растворе электролита, высокая электрохимическая активность при циклировании, отсутствие побочных реакций, приемлемая электропроводность, доступность и дешевизна, нетоксичность. К таким соединениям в первую очередь следует отнести халькогениды переходных металлов, характеризующиеся переменной степенью окисления и имеющие слоистую, канальную, туннельную или смешанную структуру.

Наиболее изученными являются сульфиды титана  $TiS_2$  [3–17];  $TiS_3$  [6, 9, 18, 19]; ванадия  $VS_2$  [4, 10–12]; ниобия  $NbS_2$  [11, 12],  $NbS_3$  [6, 20]; молибдена  $MoS_2$  [11, 21, 22]; селениды ванадия  $VSe_2$  [4, 11, 23]; ниобия  $NbSe_2$  [11, 19, 24],  $NbSe_3$  [6, 9, 10, 18, 24, 25] и другие. Наряду с бинарными используются и многокомпонентные халькогениды переходных металлов [26–28].

Существенным недостатком сульфидов и селенидов является то, что процесс внедрения лития в них происходит при потенциалах порядка 1.5...2.5 В (относительно литиевого электрода), что обуславливает относительно невысокое напряжение при разряде. Дисульфид титана, самый легкий из всех дихалькогенов, характеризуется высоким коэффициентом диффузии лития, что позволяет разряжать его высокими плотностями тока до 10  $mA/cm^2$  при комнатной температуре [6, 13]. Однако электрические характеристики  $TiS_2$ -электродов сильно зависят от их стехиометрии.

Установлено [3], что приемлемое напряжение (~2.5 В) можно получить при внедрении одного иона лития в  $TiS_2$  с хорошей обратимостью. Отдавая

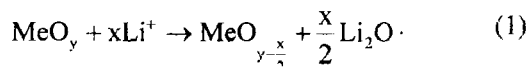
мая при этом аккумулятором емкость снижается лишь на первых 7–10 циклах по сравнению с первоначальной, а затем остается практически неизменной вплоть до 120...150-го цикла. При большем количестве внедренного лития происходит значительное изменение параметров решетки  $TiS_2$  вплоть до ее разрушения. Работоспособность  $TiS_2$ -электрода в значительной мере зависит от природы растворителя, электролита и концентрации последнего [3]. Диселенид ванадия  $VSe_2$  может присоединять более одного эквивалента лития на молекулу селенида [4]. В отличие от других халькогенидов, дающих падающую кривую восстановления с образованием непрерывного ряда твердых растворов интеркалатов, диселенид ванадия имеет две площадки стабильного напряжения при 2 и 1 В. Разрядные емкости при потенциалах обеих площадок примерно одинаковы. Согласно [4], первая площадка отвечает образованию  $LiVSe_2$ , вторая площадка – образованию  $Li_2VSe_2$ . Система обратима во всем диапазоне составов от  $VSe_2$  до  $Li_2VSe_2$ . Напротив, на катоде из сульфида ванадия присоединение даже одного иона лития протекает необратимо, а внедрение второго приводит к разрушению структуры  $VS_2$ . Диселенид ванадия не дает других промежуточных соединений кроме  $VSe_2$ ,  $LiVSe_2$  и  $Li_2VSe_2$ , что подтверждено результатами рентгеновского анализа [4]. Кристаллическая решетка  $VSe_2$  не претерпевает таких изменений, как  $TiS_2$ , а скорость катодного восстановления несколько выше. Если не считать  $TiS_2$ , диселенид ванадия является единственным дихалькогенидом, способным разряжаться токами ~10  $mA/cm^2$ . Причину такого поведения авторы [23] усматривают в особенностях его структуры.

Трихалькогениды переходных металлов также могут образовывать интеркалаты вплоть до внедрения в них трех ионов лития, но при этом, как правило, происходит структурная реорганизация с разры-

вом химических связей в решетке халькогенида, что препятствует использованию этих соединений в качестве электродов вторичных ЛИТ. Наилучшими по теоретической удельной энергии являются трисульфиды титана и ниобия, которые восстанавливаются с потреблением трех ионов лития [5]. При этом в  $TiS_3$  только один катион лития внедряется обратимо, включение двух других катионов приводит к необратимому изменению структуры  $TiS_3$  (происходит изменение координационной геометрии  $Ti^{4+}$  от тригональной призматической до октаэдрической [6]). В трисульфид ниобия внедряются обратимо два катиона лития. В отличие от триселенида ниобия, обладающего электронной проводимостью,  $NbS_3$  является полупроводником, и использование его в качестве положительного электрода возможно лишь в смеси с электропроводящим наполнителем. Поэтому, несмотря на хорошие удельные характеристики  $NbS_3$ , целесообразнее использовать  $NbSe_3$  [5], единственным недостатком которого является уменьшение его проводимости по мере внедрения лития.

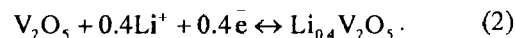
В последние годы ведущую роль в качестве положительных электродов при разработках ЛА занимают оксиды переходных металлов. Большинство изученных оксидов уступают сульфидам и селенидам по электронной проводимости, и для улучшения их работоспособности необходимо введение в катодную массу электропроводных добавок и связующего. Однако оксиды металлов считаются более перспективными по сравнению с халькогенидами, поскольку они позволяют создавать ЛА с более высокой плотностью энергии. Кроме того, оксиды металлов менее токсичны, более технологичны и охранный потенциал их производства намного проще и доступнее.

Наиболее часто в качестве активных материалов катодов используются оксиды ванадия  $V_mO_n$  ( $V_2O_5$ ,  $V_6O_{13}$ ,  $V_6O_{14}$  и др.) [10, 17, 29–44], марганца  $MnO_2$  [12, 45–56], молибдена  $MoO_3$  [17, 24, 50, 57–61], в меньшей мере исследованы оксиды хрома  $Cr_mO_n$  ( $Cr_2O_3$ ,  $Cr_2O_5$ ,  $Cr_3O_8$ ,  $CrO_3$ ) [62–69] и никеля  $NiO_n$  [17, 70, 71]. Измерения потенциалов ряда оксидов ( $MeO_y$ ) в неводных средах [33, 45, 48, 61, 72] показали, что их значения не совпадают со значениями ЭДС, рассчитанными для реакций типа



Это позволило обосновать более сложный механизм процесса восстановления, включающий стадию внедрения и образования интеркалатов в случае оксидных катодов. В неводных растворах электролитов процесс катодного восстановления оксидов ванадия, молибдена и марганца протекает по твердофазному механизму с образованием соединений внедрения типа металл-оксидных бронз  $KtMeO_y$  ( $MeO_y$  – оксид металла,  $Kt$  – катион электролита  $Li$ ,  $Na$ ,  $K$ ...). В кристаллах  $V_2O_5$  атомы ванадия располагаются в

сильно искаженных кислородных октаэдрах ближе к одному из атомов кислорода со связью  $V=O$  [43, 73], что приводит к образованию системы каналов, по которым могут сравнительно легко диффундировать катионы щелочных металлов. Такая структура сохраняется при внедрении небольших количеств ионов лития, отвечающих  $x \leq 0.15$ . При достижении  $x > 0.15$  происходит искажение структуры  $V_2O_5$ , но оксидов низшей валентности в его составе не обнаружено [33, 37, 43]. Рассмотренные экспериментальные данные позволили авторам принять, что процесс включает как обязательные стадии перенос заряженной частицы (катион  $Li^+$ ) через границу раздела электролит – твердая фаза; диффузию катиона в кристаллическую решетку оксида и химическую реакцию продукта восстановления  $V_2O_5$  с катионом щелочного металла. Реакция на  $V_2O_5$ -катоде протекает с переносом электрона на ион металла оксида и одновременным переносом катиона электролита в электрод:



Коэффициент диффузии лития в оксиде  $V_2O_5$  имеет порядок  $10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с. На процесс катодного восстановления  $V_2O_5$ -электрода не влияет анионный состав электролита, зато природа катиона оказывает существенное влияние. При увеличении радиусов катионов в ряду  $Li^+ < Na^+ < K^+ < Cs^+$  (которые соответственно равны 0.068, 0.098, 0.133, 0.165 по Боккию и по [35]) скорость катодного процесса на  $V_2O_5$ -электроде снижается, а потенциал его сдвигается в положительную сторону [33, 35, 37, 43]. Обнаружено, что, в отличие от  $V_2O_5$ , при перезаряде которого зачастую наблюдается окисление электролита [33, 37, 40], стехиометрический оксид  $V_6O_{13}$ , обладающий открытой структурой канального типа, может служить отличным активным материалом катода аккумулятора [29, 30, 36, 39, 41]. Степень интеркаляции лития  $x$  в  $V_6O_{13}$  может достигать 1...4 [36, 39].

При этом электроды работают стабильно и обратимо. В случае более высокого содержания лития [36] емкость и удельная энергия заметно снижаются. Авторы [36] полагают, что это обусловлено изоляционными свойствами образующейся при циклировании фазы  $Li_xV_6O_{13}$  с  $x > 4$ . В [38] предполагается использование в качестве КИМ соединения  $V_6O_{14}$ , которое получали путем обработки оксида  $V_6O_{13}$  перекисью водорода. Обратимая интеркаляция лития достигает  $6.4Li/V_6O_{14}$ . При этом реализуется стабильная емкость до ~260 мА·ч/г в течение 130 циклов (циклирование продолжалось).

Оксид марганца  $MnO_2$  достаточно хорошо изучен как катод традиционных марганцево-цинковых ХИТ и первичных ЛИТ. Имеется достаточно много сведений [45–56] о возможности применения его в качестве КИМ для перезаряжаемых ЛА.  $MnO_2$  является полиморфным оксидом [1, 47, 53, 55]:  $\gamma$ - $MnO_2$

имеет туннельную структуру,  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  – канальную шпинельную, а  $\sigma$ - $\text{MnO}_2$  – слоистую структуру. Литиевые аккумуляторы на основе системы  $\text{Li-MnO}_2$  имеют разрядное напряжение  $\sim 3.0$  В, их емкостные и энергетические характеристики зависят от состава электролита, типа и структурных особенностей  $\text{MnO}_2$  и добавок графита, величины разрядного тока и колеблются от 130 до 200  $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$  по емкости и от  $\sim 390$  до 600  $\text{Вт}\cdot\text{ч/г}$  по энергии [47, 49, 53, 55, 56].

Электрохимические и структурные исследования оксида молибдена  $\text{MoO}_3$  показали, что окислительно-восстановительный процесс  $\text{MoO}_3$ -электрода сопровождается фазовыми переходами и структурными превращениями [57, 59, 61]. Внедрение лития без разрушения структуры происходит до  $x \approx 0.5$  [57].

Наряду с процессом внедрения, вследствие атомной перегруппировки, связанной с изменениями соотношения  $\text{Mo:O}$ , возможен процесс образования оксидов меньшей валентности ( $\text{MoO}_2$ ) [57, 59].  $\text{MoO}_3$ -электроды имеют устойчивую слоистую структуру, отличаются высокой энергоемкостью и обратимостью при циклировании [58, 61].

Если механизм процессов на оксидах ванадия, марганца и молибдена достаточно хорошо изучен, то о восстановлении оксидов хрома известно очень немного. Между тем сравнительно низкий молекулярный вес  $\text{CrO}_3$  и высокий окислительный потенциал [62–65], а также способность образовывать слоистые соединения внедрения с графитом [64, 66–69] позволяют рассматривать  $\text{CrO}_3$  как один из перспективных катодных материалов среди высших оксидов переходных металлов. Однако применение  $\text{CrO}_3$  в чистом виде осложнено тем, что он способен растворяться в органических донорных растворителях типа льюисовских кислот с образованием салъватоккомплексов  $\text{CrO}_3$ -растворитель [66–68]. При этом на первом цикле появляется необратимая емкость.

Авторами [66–69] показана возможность использования соединения внедрения оксида хрома (VI) с графитом типа  $\text{C}_x\text{CrO}_3$  в качестве положительного электрода литиевых аккумуляторов. Наиболее высокие удельные показатели по емкости и энергии имеет соединение состава  $\text{C}_8\text{CrO}_3$  [67, 69]. Модель укладки молекул  $\text{CrO}_3$  в межслоевых пространствах кристаллитов графита при  $\alpha = 8$  приведена в [67]. Образующееся соединение ведет себя как электроотрицательный элемент с делокализованными дырками и является поглотителем ионов лития, степень внедрения которых  $x$  в соединении  $\text{Li}_x\text{C}_8\text{CrO}_3$  может достигать примерно 4 [67, 69]. Соединения внедрения типа  $\text{C}_8\text{CrO}_3$  могут быть получены прямым синтезом из графита и хромового ангидрида (термолиз) [67] или из раствора [64, 68]. О составе образующихся продуктов нет единого мнения.

Согласно [64, 68], нагревание смеси  $\text{CrO}_3$  и графита приводит к образованию не фазы внедре-

ния, а смеси продуктов термолитиза (в основном  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) и непрореагировавшего графита. Авторы [64] считают, что в чистом виде фазы внедрения образуются при обработке графита раствором  $\text{CrO}_3$  в ледяной уксусной кислоте. По данным [64] эти соединения не поддаются восстановлению в органическом электролите, в то время как продукты термолитиза ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) разряжаются при потенциале  $\sim 3.0$  В (отн.  $\text{Li/Li}^+$ ), причем в растворе  $\text{LiClO}_4$  в ДМЭ скорость катодной реакции на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -электроде выше по абсолютной величине, чем плотность тока при анодном направлении развертки (рис. 1).

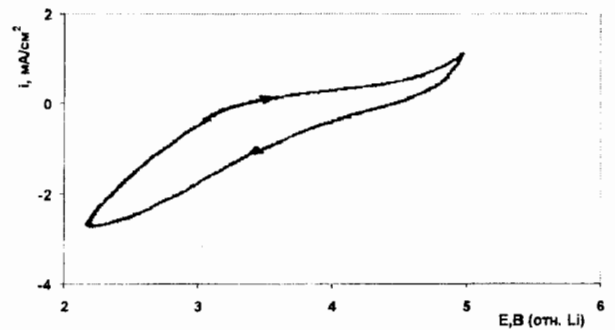


Рис. 1. Циклическая ( $V_p = 0.005$  В/с) вольтамперограмма порошкового прессованного  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -электрода в растворе  $1\text{M LiClO}_4$  в ДМЭ [64],  $\text{cm}^2$

По данным [64], природа и кинетика процессов в источниках тока не зависит от природы растворителя и анионного состава электролита, но зависит от природы катиона (рис. 2).

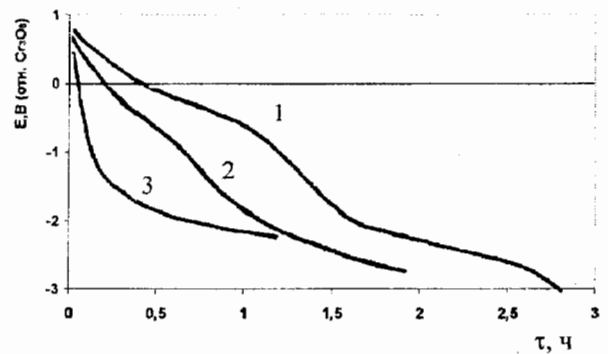


Рис. 2. Гальваностатические кривые катодного восстановления порошкового прессованного  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -электрода в  $1\text{M}$  растворах  $\text{LiClO}_4$  (1),  $\text{NaClO}_4$  (2) и  $\text{KClO}_4$  (3) в ДМЭ при  $i = 0.2$   $\text{mA/cm}^2$  [64]

Система  $\text{Li/Cr}_2\text{O}_3$  более перспективна по сравнению с системами  $\text{Li/V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li/MnO}_2$  и  $\text{Li/MoO}_3$ . В случае  $\text{Li/MoO}_3$ , например, удельная энергия равна  $650$   $\text{Вт}\cdot\text{ч/кг}$ , среднее разрядное напряжение  $U_{\text{cp}}^p \approx 2.5$  В и степень литизации  $x \approx 0.5$  [57], в то время как для системы  $\text{Li/Cr}_2\text{O}_3$  удельная энергия достигает  $1080$   $\text{Вт}\cdot\text{ч/кг}$ ,  $U_{\text{cp}}^p \approx 3.0$  В, степень литизации  $x \approx 1.4$  [64].

Последние разработки [65] позволили реализовать химически модифицированный оксид  $m\text{-CrO}_x$  путем автоклавной обработки  $\text{CrO}_3$  в среде кислорода в присутствии 2 мол.%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ( $t = 210^\circ\text{C}$ ,  $P = 500$  Па). Это соединение негигроскопично, не реагирует с водой и растворителями, нетоксично и отличается высокими удельными и разрядными характеристиками: удельная емкость от первого к пятидесятому циклу изменяется от 255 до 210 мА·ч/г при среднем напряжении разряда  $U_{\text{cp}}^p \approx 2.8$  В (рис.3). Кроме того, полученное соединение  $m\text{-CrO}_x$  имеет наиболее высокую эффективность при циклировании в сравнении с серией электродов на основе литированных оксидов различных переходных металлов (см. рис.3) [65].

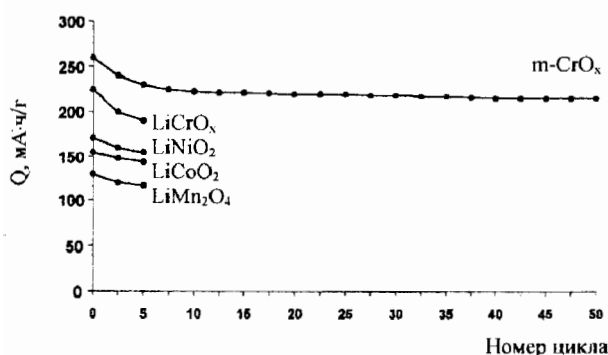


Рис.3. Сравнительные ёмкостные характеристики различных катодов при циклировании в 1М  $\text{LiPF}_6$  в смеси ЭК:ПК:ДМК (1:1:3), (этилен: пропилен: диметилкарбонат) [65]

### СПОСОБЫ АКТИВАЦИИ КАТОДОВ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Для повышения удельных характеристик положительных электродов на основе простых и нестехиометрических оксидов предлагаются различные способы: 1) введение модифицирующих добавок в активную массу, улучшающих свойства электродов; 2) использование в качестве положительного электрода смесей различных активных веществ: оксидов металлов [27, 50, 74–76], оксидов металлов и неметаллов [50, 77–79] и др. Применение смешанных соединений позволяет нивелировать недостатки одного материала достоинствами другого: при этом увеличивается кулоновская эффективность катодной массы, повышается, как правило, среднее напряжение разряда источника тока, отдаваемая емкость, что в целом ведет к увеличению реальной удельной энергии ЛА.

Так, авторы работы [79] для улучшения электрохимических характеристик оксида хрома (VI) предлагают в состав катодного вещества вводить добавки триоксида серы  $\text{SO}_3$ . Новое соединение  $\text{CrO}_x(\text{SO}_3)$  способно к разряду большими токами, чем кристаллическое соединение  $\text{Cr}_3\text{O}_8$ . Сравнение

разрядных характеристик катодов, изготовленных из  $\text{CrO}_x(\text{SO}_3)$  и кристаллического  $\text{Cr}_3\text{O}_8$  (в обоих случаях к активному веществу добавлялось 15 мас.% графита, смесь напрессовывалась на сетку из нержавеющей стали с усилием 10 т/см<sup>2</sup> в течение 1 мин.), представлено на рис. 4, 5.

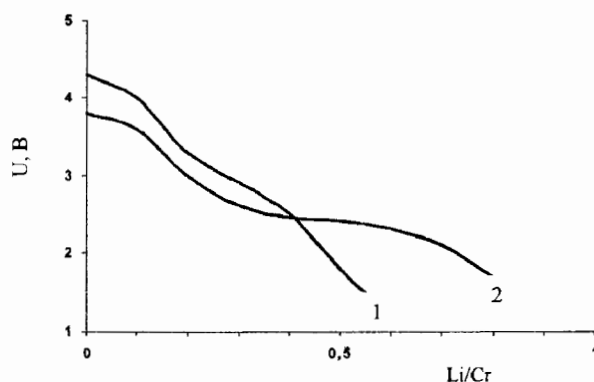


Рис.4. Зависимость разрядного напряжения электродов из  $\text{Cr}_3\text{O}_8$  (1) и  $\text{CrO}_x(\text{SO}_3)$  (2) в растворе  $\text{LiClO}_4$  1 моль/л в ПК+ДМЭ (1:1) при  $i_p = 5$  мА/см<sup>2</sup> от степени использования хрома [79]

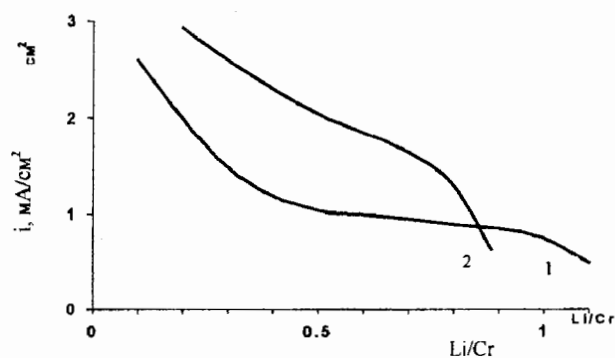


Рис.5. Зависимость степени использования оксида хрома  $\text{Li/Cr}$  от плотности тока разряда для электродов из  $\text{Cr}_3\text{O}_8$  (1) и  $\text{CrO}_x(\text{SO}_3)$  (2) [79]

Разряд в электролите 1 М  $\text{LiClO}_4$  в смеси пропиленкарбоната (ПК) и диметоксиэтана (ДМЭ) в соотношении 1:1 (по объему) током плотностью 5 мА/см<sup>2</sup> показал следующее: в случае  $\text{CrO}_x(\text{SO}_3)$ -катада достигается лучшее использование активного вещества, электрод имеет более пологую разрядную кривую, отдает большую емкость при разряде по сравнению с  $\text{Cr}_3\text{O}_8$ -катодом, но при этом обладает более низким напряжением разомкнутой цепи (см. рис.4). Эта особенность поведения  $\text{CrO}_x(\text{SO}_3)$ -катада объясняется авторами изменением структуры электродного вещества, то есть иными, чем у  $\text{Cr}_3\text{O}_8$ , размерами частиц и пористостью. Наиболее существенным преимуществом  $\text{CrO}_x(\text{SO}_3)$ -электрода перед кристаллическим  $\text{Cr}_3\text{O}_8$  является лучшая степень использования активного вещества при больших токах разряда (рис.6). Пересечение кривых показывает, что при малых токах разряда использование  $\text{Cr}_3\text{O}_8$  остается более эффективным.

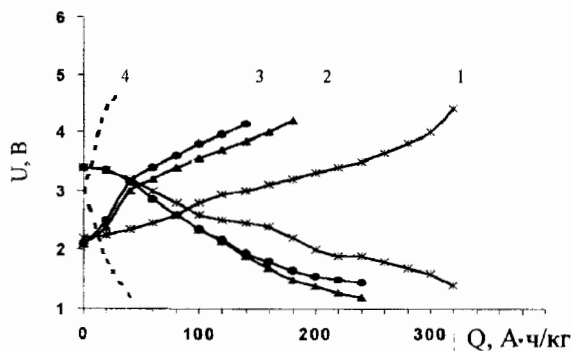


Рис. 6. Зарядно-разрядные характеристики смеси катодов  $\text{MnO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$ , полученные при различных температурах, °С: 1 – 350, 2 – 450, 3 – 500, 4 – 700 в 1М  $\text{LiClO}_4$  в ПК при  $i_p = i_s = 0.2 \text{ mA/cm}^2$

В работе [74] авторы путем термической обработки электролитического диоксида марганца (ЭДМ) и ванадата аммония, взятых в атомарном соотношении V/Mn, равном 1.0, получили новое соединение  $\text{MnO}_2 \times \text{V}_2\text{O}_5$  ( $t = 350^\circ\text{C}$ ), отличающееся высокими разрядными и удельными характеристиками. Повышение температуры до  $700^\circ\text{C}$  приводило к образованию соединения  $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$  с небольшим количеством  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , электрохимические характеристики которого заметно ухудшились (см. рис.6). Для катодов с активным веществом, полученным при  $350\dots 500^\circ\text{C}$ , разрядные кривые имеют четырехступенчатую форму. Наибольшую начальную разрядную емкость (до  $350 \text{ A}\cdot\text{ч/кг}$ ) имели катоды после термообработки активного вещества  $\text{MnO}_2 \times \text{V}_2\text{O}_5$  при  $350^\circ\text{C}$ . Эти электроды имели и наибольшую зарядно-разрядную емкость (порядка  $240 \text{ A}\cdot\text{ч/кг}$ ) после наработки, равной 5–10 циклам.

Повышение электрохимических характеристик  $\text{MnO}_2$ -катода авторам работы [78] удалось добиться путем модифицирования  $\text{MnO}_2$  поликарбофторидом  $(\text{CF})_n$ . Сравнительные испытания источников тока  $\text{Li}/(\text{CF})_n$ ,  $\text{Li}/\text{MnO}_2$  и  $\text{Li}/\text{MnO}_2 + (\text{CF})_n$  (1:1) представлены на рис. 7.

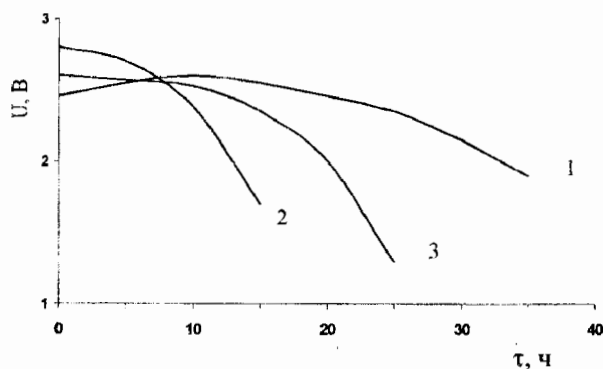


Рис. 7. Разрядные характеристики ЛИТ:  $\text{Li}/(\text{CF})_n$  (1),  $\text{Li}/\text{MnO}_2$  (2),  $\text{Li}/\text{MnO}_2 + (\text{CF})_n$  (3) при  $R_{\text{ц}} = 60 \text{ Ом}$  и температуре  $20^\circ\text{C}$

Можно считать, что разряд ЛИТ со смешанным катодом является комбинацией разрядного поведения ЛИТ с одинарным  $(\text{CF})_n$  или  $\text{MnO}_2$ -катадами. Это подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа смешанного катода в процессе разряда ЛИТ, причем снимались спектрограммы катода до разряда, после 1 и 8 часов разряда. Результаты показали, что перед разрядом на рентгеновском спектре имелись характерные для  $\text{MnO}_2$  и  $(\text{CF})_n$  пики. После разряда в течение 21 часа наблюдался смещенный к углу спектра пик, характерный для  $\text{MnO}_2$ .

После разряда в течение 8 часов одновременно с последним наблюдался пик, характерный для  $\text{LiF}$ . Проведенные исследования позволили предположить следующий механизм разряда смешанного катода:

- на первой стадии при высоком напряжении разряда преимущественно разряжается  $\text{MnO}_2$ ;  $(\text{CF})_n$  не принимает участие в разрядной реакции и  $\text{LiF}$  не образуется;

- при достижении потенциала, близкого к потенциалу разряда  $(\text{CF})_n$ , последний начинает активно разряжаться, в результате чего образуется углерод, который распределяется в структуре электрода; повышается электропроводность катодного материала. Это способствует протеканию разрядных реакций  $(\text{CF})_n$  и  $\text{MnO}_2$ , идущих плавно, при этом стабилизируется разрядное напряжение ЛИТ и увеличивается коэффициент использования  $(\text{CF})_n$  и  $\text{MnO}_2$  в смешанном катоде до значений  $74.8\dots 78.1\%$  (коэффициенты использования  $(\text{CF})_n$  и  $\text{MnO}_2$  в одинарных системах не превышают 71 и 60% соответственно). Такое повышение  $K_{\text{исп}}$  активного вещества обусловлено взаимодействием компонентов смешанного электрода и изменением их первичной структуры [79].

Учитывая несомненные достоинства оксидно-ванадиевых и оксидномолибденовых электродов ученые [80] предлагают нивелировать их недостатки путем компромиссного решения в виде разработки смешанного  $(\text{Mo}_{0.3}\text{V}_{0.7})_2\text{O}_5$  (МВО) электрода. Такой электрод имеет моноциклическую трехмерную слоистую структуру с очень слабой химической связью между слоями, что подтверждено электронографическим анализом, и способен к топохимическому включению ионов лития.

В отличие от  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{MoO}_3$  электродов, в которые для обеспечения приемлемой электропроводности необходимо ввести  $20\dots 30 \text{ вес.}\%$  графитосодержащих компонентов [29, 33, 62], в МВО-электрод достаточно ввести  $\sim 5 \text{ вес.}\%$  графита. При этом сопротивление катода уменьшается с  $4 \cdot 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  (без добавки графита) до  $1.3 \cdot 10^2 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ .

Электроды имеют высокие удельные характеристики по емкости и энергии, разряжаются высокими плотностями тока до  $10 \text{ mA/cm}^2$ , работоспособны в интервале температур  $-20\dots 70^\circ\text{C}$ . Коэффи-

коэффициент диффузии лития для  $\text{Li}_{1.2...1.6}(\text{Mo}_{0.3}\text{V}_{0.7})_2\text{O}_5$  составляет  $6 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$  [80]. Наиболее высокие электрические характеристики МВО-электроды имеют в пропиленкарбонатных растворах  $\text{LiClO}_4$  и  $\text{LiAsF}_6$   $\sim 190 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ . К смешанным активным веществам можно также отнести большой класс солей, в которых потенциалопределяющим катионом является многозарядный катион, способный восстанавливаться вместе с катионом соли. К соединениям такого типа прежде всего относятся хроматы переходных металлов [50, 81, 82].

Восстановление хроматов серебра происходит при непрерывном снижении потенциала электрода от  $\sim 3.5$  до  $2.0 \text{ В}$  с присоединением 3 электронов и внедрением 3 катионов лития [82].

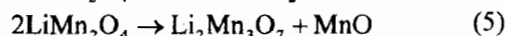
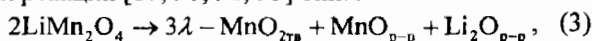
При  $E \approx 2.9 \text{ В}$  происходит восстановление  $\text{Ag}^+$  до металла, а при потенциалах ниже  $2.9 \text{ В}$  катион лития внедряется в кристаллическую решетку соли, при этом  $\text{Cr (VI)}$  восстанавливается до  $\text{Cr (III)}$ . Электроды способны к обратимой работе в интервале напряжений  $3.5...2.9 \text{ В}$ . Не менее эффективны хроматы меди, кобальта, никеля [50, 81].

Широкое применение в качестве положительных электродов ЛА нашли смешанные халькогениды со структурой слоистой шпинели общей формулы  $\text{M}_2\text{N}_6\text{Z}_x$  [83] (где  $\text{M}$ :  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Cr}$ ;  $\text{N}$ : металлы IV–VI групп таблицы Менделеева;  $\text{Z}$ :  $\text{Te}$ ,  $\text{Se}$ ,  $\text{S}$ ); сложные сульфиды  $\text{M}_x\text{N}_{1-x}\text{S}$  [84]; ( $\text{M}$ :  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mo}$ ;  $\text{N}$ :  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ); фосфортрисульфиды переходных металлов  $\text{MPS}_3$  [85] ( $\text{M}$ :  $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$ ) и другие. Смешанные халькогениды также имеют слоистую структуру, но в отличие от  $\text{TiS}_2$  и  $\text{VSe}_2$  обладают способностью захватывать в межслоевое пространство большее количество катионов лития (до  $x \approx 3$ ). Последним обусловлена более высокая удельная емкость ЛА, достигающая  $170\text{--}185 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$  [83, 84]. При циклировании в течение  $50\text{--}80$  циклов существенного ухудшения электрических характеристик электродов из смешанных халькогенидов не наблюдалось.

При использовании в качестве КИМ фосфортрисульфидов переходных металлов теоретическая удельная энергия аккумулятора с литиевым анодом достигает  $\sim 1000 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$ , то есть вдвое больше, чем для аналогичной ячейки с катодом из  $\text{TiS}_2$  ( $480 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$ ) [85]. Смешанные халькогениды переходных металлов отличаются низкой стоимостью, высокой электропроводностью и электрохимической обратимостью. Они выдерживают  $300$  [85],  $700$  [28] циклов заряд-разряд с потерей емкости не более  $\sim 30...40\%$  от первоначальной.

В последние годы в связи с разработкой литий-ионных аккумуляторов, в которых в качестве отрицательного электрода используются интеркалаты и интерметаллиды лития, имеющие потенциалы на  $0.3...0.5 \text{ В}$  положительнее потенциала металлического лития, возникла необходимость создания положительных электродов с еще более положительным

потенциалом, чем у большинства рассмотренных выше соединений переходных металлов. Этого удалось достичь путем модифицирования оксидов металлов литием и реализацией нового класса катодных материалов – литированных оксидов. Наиболее изученными к настоящему времени являются сравнительно недорогие литий-марганцевые шпинели  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  [86–98], основным недостатком которых является необратимая потеря емкости при циклировании вследствие возможности протекания побочных реакций [87, 90, 91, 95] типа:



и ряда других (рис.8).

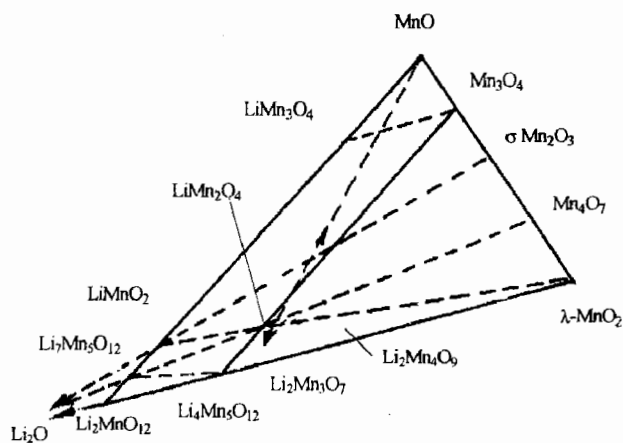


Рис.8. Схематическая иллюстрация процессов, протекающих при восстановлении  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  [91]

Авторами [87] показано, что увеличение концентрации катионов  $\text{Mn}^{2+}$  в растворе электролита растет с циклированием и зависит от природы и дисперсности электропроводной добавки графита в составе активной массы положительного электрода (рис.9).

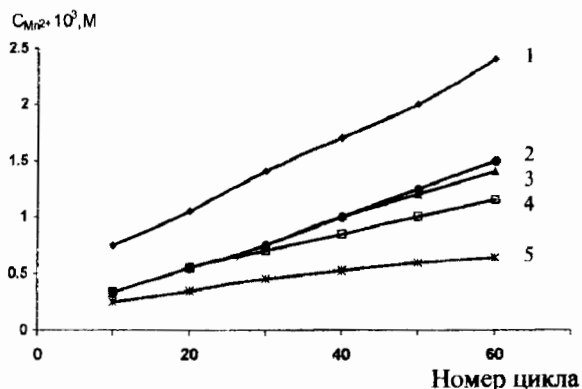


Рис.9. Влияние природы и дисперсности электропроводной добавки на накопление ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в растворе электролита: 1 – katjenblak  $\epsilon\text{C } 600 \text{ JD}$  ( $1250 \text{ м}^2/\text{г}$ ); 2 – katjenblak  $\epsilon\text{C}$  ( $750 \text{ м}^2/\text{г}$ ); 3 – vulkan XC – 72 ( $180 \text{ м}^2/\text{г}$ ); 4 – acetilene blak ( $64 \text{ м}^2/\text{г}$ ); 5 – super S blak ( $38 \text{ м}^2/\text{г}$ ) [87]

Кроме того, электрохимические характеристики шпинельных соединений во многом зависят от условий их получения (температура, давление, составы исходных компонентов – соли лития,  $\lambda$ - $\beta$ - $\gamma$ - $MnO_2$ , применяемые растворы, золь-гель метод и другие) [91–95].

Литий-марганцевые шпинели состава  $LiMn_2O_4$  позволяют реализовать достаточно высокую разрядную емкость  $\sim 125$  мА·ч/г (один цикл), которая к пятисотому циклу изменяется до  $\sim 105$  мА·ч/г [92]. Средний потенциал разряда составлял 3.85–4.10 В (отн.  $Li/Li^+$ ).

Соединение  $LiCoO_2$  в качестве катодного материала обладает рядом достоинств: большая теоретическая емкость ( $\sim 295$  мА·ч/г), среднее напряжение разряда относительно литиевого электрода составляет  $\sim 3.9$  В, синтез ее достаточно прост по сравнению с другими шпинелями и протекает с высоким выходом конечного продукта [99–108]. Поэтому литий-кобальтовые шпинели пользуются большим спросом при изготовлении литий-ионных аккумуляторов. Разрядная емкость  $LiCoO_2$  на первых циклах по данным разных авторов колеблется от 160–140 мА·ч/г, с циклированием она снижается и к 50-му циклу составляет  $\sim 100 \div 80$  мА·ч/г. Такой разброс по емкостным характеристикам электродов обусловлен природой электролита и предисторией процесса синтеза  $LiCoO_2$  [99, 105, 106]. При этом разрядная емкость  $LiCoO_2$  электродов мало зависит от величины токовой нагрузки [106].

Аналогичные кобальтату лития характеристики имеет и литированный оксид никеля  $LiNiO_2$  [101, 103, 109–112]. Преимущества вышеперечисленных литированных оксидов могут быть еще более усилены при использовании смешанных литий-никель-кобальтовых [115–117] и литий-марганцево-кобальтовых шпинелей [118–121]. В работе [116] представлены сравнительные характеристики электродов из  $LiNiO_2$  и  $LiNi_{1-x}Co_xO_2$  (рис.10).

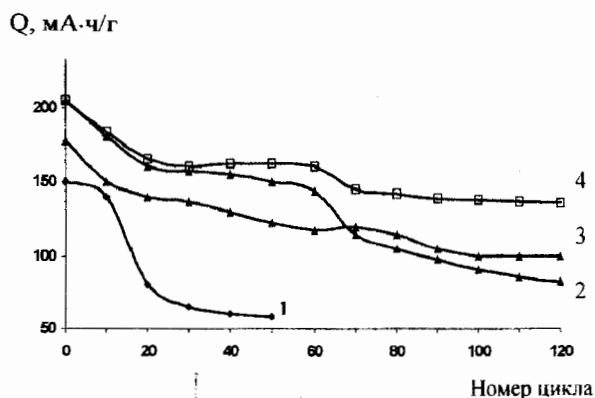


Рис.10. Зависимость разрядной емкости  $LiNi_{1-x}Co_xO_2$  электродов при циклировании в 1М  $LiPF_6$  в ЭК+ДМК (1:1) от содержания кобальта  $x$ : 1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 0.2; 4 – 0.3 [116]

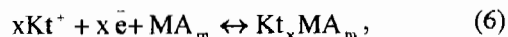
Полученные авторами результаты указывают на значительный рост и стабильность разрядной емкости  $LiNiO_2$  электродов при легировании исходной шпинели кобальтом. При этом с ростом концентрации кобальта в составе активной массы шпинели (например  $LiNi_{0.7}Co_{0.3}O_2$ ) отдаваемая электродами емкость с циклированием снижается значительно меньше, чем для электродов с более низким содержанием кобальта ( $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ ) или без кобальта ( $LiNiO_2$ ). Повышение удельных и разрядных характеристик литированных шпинелей при введении в качестве легирующих компонентов кобальта отмечено и авторами [118, 121]. Ведутся исследования по модифицированию оксидов металлов интерметаллидами лития. В качестве интеркалируемых катодов предлагаются соединения состава  $LiAl_yCo_{1-y}O_2$  [122],  $Li_{1.02}Al_{0.25}Mn_{1.75}O_{3.97}S_{0.03}$  [123].

В доступной научно-технической и патентной литературе представлены данные об исследованиях соединений еще более сложного состава. Но все эти вещества, объединенные в класс катодных интеркалируемых материалов, имеют одинаковый механизм процессов интеркаляции-деинтеркаляции лития, который и определяет электрохимические свойства, а также емкостные и удельные характеристики как отдельных электродов, так и литиевых аккумуляторов в целом.

#### МЕХАНИЗМ ИНТЕРКАЛЯЦИИ-ДЕИНТЕРКАЛЯЦИИ ЛИТИЯ В КАТОДНЫХ ИНТЕРКАЛИРУЕМЫХ МАТЕРИАЛАХ

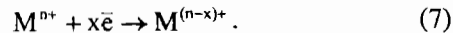
Механизм процессов интеркаляции ионов щелочных металлов, и в частности лития, прекрасно описан в работах Н.В.Коровина [1, 2].

Если обозначить КИМ через  $MA_m$ , а катионы щелочных металлов через  $Kt$ , то реакцию интеркаляции можно представить уравнением



где  $Kt$  – катион щелочного металла,  $M$  – металл с переменной степенью окисления,  $A$  – халькоген (O, S, Se, Te),  $x$  – степень интеркаляции (литизации, внедрения лития).

В ходе этого процесса одновременно происходит окислительно-восстановительная реакция иона переходного металла  $M$  в твердой фазе:



При  $x = 1$  уравнение (6) принимает вид



где  $\square$  – вакансия. Процесс протекает по механизму топоэлектрохимической реакции. В роли  $M$  могут также выступать сложные литированные оксиды [122, 123], твердые растворы металлов  $(M_1)_a(M_2)_b(M_3)_d$  (например  $Na_{0.33}V_2$ ,  $Ni_{0.5}Co_{0.5}$ ) [1] и другие соединения [124].

Отличительными особенностями процесса интеркаляции являются [1, 2]: твердофазный характер процесса; сочетание внедрения с окислительно-восстановительной реакцией в твердой фазе; изменение кристаллической структуры металла  $M$  при интеркалировании катионом щелочного металла и влияние структуры на характеристики электрохимических реакций; изменение термодинамических и энергетических характеристик системы; взаимодействие  $Kt$  друг с другом и с анионами; распределенная система параметров процесса, включая параметры переноса массы и заряда.

### ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТОДНЫХ ИНТЕРКАЛИРУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВНЕДРЕНИИ КАТИОНОВ ЛИТИЯ

В процессе интеркаляции происходит изменение параметров кристаллической решетки иона переходного металла  $M$ , или фазового состава, так как вследствие уменьшения степени окисления (реакция (7)) за счет присоединения электронов происходит, как правило, увеличение радиусов ионов металлов с меньшей валентностью, наиболее значительное у  $3d$ -элементов и особенно у марганца [1, 125, 126].

Кроме того, одновременное внедрение лития, радиус которого, как правило, больше или сравним с радиусами большинства переходных металлов, также способствует структурным изменениям. При этом в ряде работ показано, что если изменение радиуса иона переходного металла незначительно, то можно ожидать при внедрении лития незначительного изменения параметров кристаллической решетки. У сульфидов и селенидов титана, ниобия, ванадия, имеющих большой молярный объем ( $V \geq 30 \text{ см}^3/\text{моль}$ ), при интеркаляции лития незначительно увеличивается параметр  $c$  гексагональной решетки без изменения типа решетки. Изменение постоянной  $a$  не превышает  $\sim 2\%$  [4, 13, 18, 20, 104].

Для оксидов переходных металлов, например ванадия и вольфрама [27, 43, 84], изменение постоянной  $c$  при увеличении  $x$  от 0 до 1 не превышает  $9 \pm 1\%$  и составляет:  $\sim 8\%$  для  $V_2O_5$  [43];  $8.8\%$  для  $WO_3$  [27] и  $9.7\%$  для смешанного оксида  $WV_2O_{7.5}$  [27].

Изменение структуры в процессе интеркаляции-деинтеркаляции лития наблюдается и для литированных оксидов кобальта и никеля [86, 89, 90–92, 99, 104, 111]. При внедрении лития в  $LiCoO_2$  параметр  $a$  практически не изменяется, а параметр  $c$  и объем элементарной ячейки  $V$  имеют максимум в области  $0.5 < x < 0.8$  (рис.11).

В ряде работ отмечается, что процессы, протекающие при литировании  $LiCoO_2$ ,  $LiNiO_2$ , не сопровождаются фазовыми превращениями [99, 104, 111], а перестройка кристаллической структуры

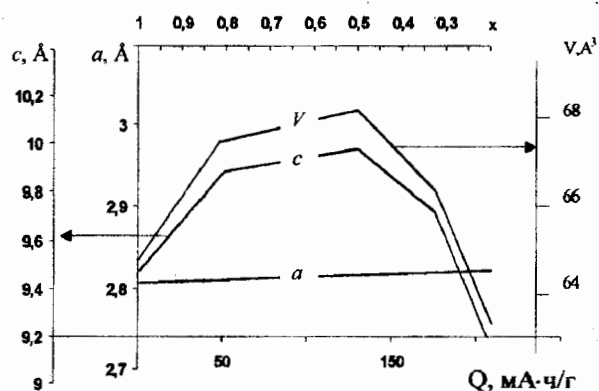


Рис.11. Изменение постоянных  $a$ ,  $c$  и элементарного объема  $V$  ячейки  $Li_xCoO_2$  в зависимости от степени деинтеркаляции  $x$  и емкости электрода [104]

происходит с изменением параметров решетки при сохранении гомогенной системы. Другие авторы [127], исследуя изменение энтропии аккумуляторов системы  $Li_xC_6/LiCoO_2$  (четырёх разных фирм Японии), обнаружили, что для системы фирмы Panasonic в начале и в конце разряда (заряда) наблюдаются экзо- (эндо-) термический эффект, который авторы связывают с фазовыми переходами гексагональной структуры  $LiCoO_2$  в моноклинную область  $0.1 < x < 0.3$  и  $0.85 < x < 1.0$  и наоборот [127].

Более сложные изменения кристаллической решетки, сопровождаемые фазовыми переходами, наблюдаются для шпинелей  $Li_xMn_2O_4$ ,  $Li_xMnO_2$  и  $Li_xV_mO_n$  [1, 43, 86, 89, 95, 114], для которых характерно значительное изменение радиусов ионов потенциопределяющих металлов в окислительно-восстановительных процессах [1, 125, 126]. При интеркаляции-деинтеркаляции лития в системе  $Li_xMn_2O_4$  образуются различные фазы с собственной кристаллической структурой (рис.12): фаза I ( $0.9 < x < 1.0$ ), фаза II ( $x \approx 0.7$ ), фаза III ( $x \approx 0.5$ ) и фаза IV ( $x < 0.2$ ). Кроме того, между фазами имеются плато, характерные для смесей фаз I + II, II + III, III + IV. Фаза IV ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) является слоистой шпинелью  $Li_xMn_2O_4$ , которая имеет кубические решетки с параметрами  $0.804$  и  $0.814$  нм, в области III + IV ( $0.2 < x < 0.5$ ) система гетерогенна, фаза III сохраняет структуру кубической шпинели, но параметр решетки возрастает на  $\sim 12\%$  и составляет  $0.824$  нм. При переходе от фазы II к фазе I возникает шпинельная гетерогенная система, состоящая из фазы II с кубической решеткой ( $c_k \sim 0.825$ ) и фазы I с тетрагональной решеткой ( $c_t \sim 0.925$  нм и  $0.565$  нм) [1, 89]. При более глубокой литизации возможно формирование ромбической шпинели (при  $x > 1$ ) [1]. Резкое изменение структуры при  $x = 1$  получило название искажения Яна-Теллера, оно обусловлено перестройкой электронной структуры при переходе от  $Mn^{4+}$  к  $Mn^{3+}$ .



Для системы  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  [45] и  $\text{Li}_{1-x}\text{V}_3\text{O}_8$  [114] также существуют гомогенные и гетерогенные области (рис. 13, 14) [43], различающиеся содержанием  $x$  лития.

Анализ полученных данных показывает, что при  $0 < x \leq 0.15$  параметры орторомбической структуры  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  изменяются незначительно. При  $0.2 < x < 0.3$  и  $0.7 < x < 0.9$  наблюдались изменения параметров  $a$  и  $c$  орторомбической решетки  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  (см. рис.13). При этом на графике зависимости  $\Delta H_{\text{Li}}$  от состава бронзы (см. рис.14) наблюдается минимум при  $x \sim 0.22$  и два участка значительного увеличения значений  $\Delta H_{\text{Li}}$  при  $x \sim 0.45 \dots 0.50$  и  $x \sim 0.95 \dots 1.0$ . Для них на графике  $\Delta S-x$  (см. рис.14) можно выделить три слабо выраженных минимума при  $x \sim 0.25$ ,  $\sim 0.47$  и  $1.0$ , что, по мнению авторов [43], связано с процессами упорядочения. Структурные и термодинамические изменения обусловлены тем, что при внедрении ионов лития и электронов в структуру оксида происходит деформация решетки  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ , которая перестраивается таким образом, чтобы общая свободная энергия системы была минимальной [43]. При  $0 < x < 0.15$ , поскольку иону лития энергетически выгоднее быть окруженным вакантными междоузлиями, а не другими внедренными ионами, деформационное взаимодействие между ионами лития приводит к уменьшению вероятности заселения междоузлий, соседних с занятыми, и вследствие этого, к появлению в системе ближнего порядка.

При увеличении  $x > 0.2$  происходит деформация решетки и переход от  $\alpha$ - к  $\epsilon$ -фазе  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ . При  $0.45 < x < 0.5$   $\Delta H_{\text{Li}}$  резко возрастает при увеличении  $x$  (см. рис.14). Такое поведение является характерным для упорядочения ионов лития на двух типах междоузлий, различающихся энергией, причем количество междоузлий каждого типа составляет приблизительно половину от общего числа междоузлий в решетке оксида [43]. Усиление зависимости  $\Delta H_{\text{Li}}$  от  $x$  при  $0.45 < x < 0.5$  обусловлено переходом при увеличении  $x$  от преимущественного заполнения ионами лития междоузлий с меньшей энергией к преимущественному заполнению междоузлий с большей энергией.

В исходном оксиде все междоузлия энергетически эквивалентны, и выделение двух типов междоузлий, различающихся энергией, происходит вследствие деформации решетки при  $0.2 < x < 0.3$ . Значительное изменение параметров  $a$  и  $c$  при  $0.7 < x < 0.9$  (см. рис.13) является следствием деформации оксидованадиевой подрешетки, перестраивающейся для уменьшения свободной энергии системы при размещении ионов лития в междоузлиях второго типа. Отсутствие минимума на кривой  $\Delta S(x)$  при  $x \sim 0.75$ , вероятно, связано с упорядочением структуры бронзы, протекающим при этих составах, что проявляется в уменьшении интенсивности и уширении пиков на рентгеновской дифрак-

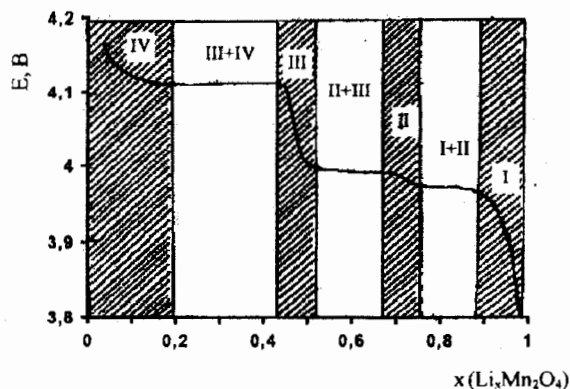


Рис.12. Кривая потенциал – состав для  $\text{Li}_3\text{Mn}_2\text{O}_4$ , полученная при 263 К, и вероятные фазовые переходы [89]

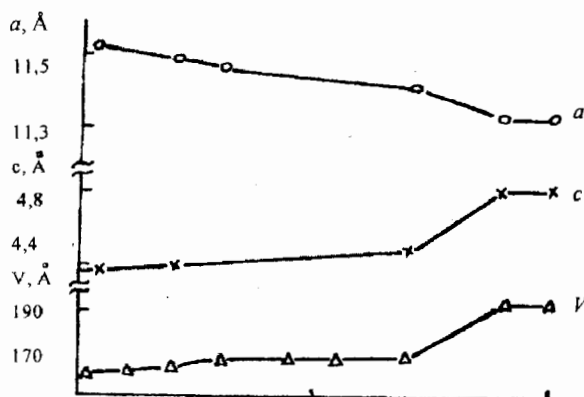


Рис.13. Зависимость параметров  $a$ ,  $c$  и объема  $V$  элементарной ячейки  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  от состава  $x$  бронзы

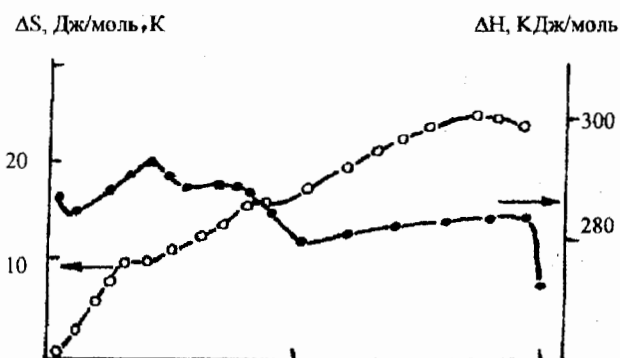


Рис.14. Зависимость парциальной мольной энтальпии ( $\Delta H$ -1) и интегральной энтропии ( $\Delta S$ -2) образования  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  при 298 К от состава  $x$  бронзы

тограмме бронзы [1, 17, 37, 43]. Проведенные в [43] расчеты показали, что на начальной стадии реакции (при  $0 < x < 0.2$ ) доминирующую роль при размещении ионов лития в междоузлиях играет энергия деформационного взаимодействия между внедренными ионами лития ( $\sim 9.7$  кДж/моль), а также электронов между собой и с ионами лития ( $\sim 7.5$  кДж/моль), а при  $x > 0.3$  определяющим становится различие

в энергиях двух типов междоузлий (~ 28 кДж/моль), образовавшихся вследствие деформации решетки оксида при  $0.2 < x < 0.3$  [43].

Процесс интеркаляции лития в структуру КИМ и образование соединений состава  $Li_xMA_m$  сопровождается изменением потенциала (E). Зависимость E от x определяется уравнением [2, 100]

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{x}{1-x}, \quad (9)$$

в котором для простоты не учитывается взаимодействие между катионами ( $Kt^+$  и  $M^{n+}$ ) и предполагается, что все вакансии для внедряемых ионов энергетически равноценны. При этом стандартный потенциал КИМ  $E^\circ = E$  при  $x = 0.5$ . Если же в решетке исходного интеркалируемого материала  $MA_m$  имеются два или более видов вакансий с разными уровнями энергий, то  $E = f(x)$  будет иметь два или более участка; потенциал на каждом участке j определяется уравнением [2]

$$E_j = E_j^\circ - \left( \frac{RT}{F} \right) \ln \left[ \frac{(x - x_{min,j})}{(x_{max,j} - x)} \right], \quad (10)$$

где  $x_{min,j}$  и  $x_{max,j}$  – минимальные и максимальные значения степеней интеркаляции на участке j с вакансиями, имеющими энтальпию интеркаляции  $\Delta H_j$ . В этом случае

$$E_j^\circ = E_j \text{ при } x = (x_{max} + x_{min})/2.$$

К наиболее вероятным взаимодействиям между ионами относится отталкивание ионов с одинаковыми знаками зарядов.

Если принять, что характер взаимодействия аналогичен взаимодействию, учитываемому в изотерме сорбции Фрумкина [128], то зависимость потенциала от степени интеркаляции выражается уравнением [2, 100]

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{x}{1-x} - \frac{RT}{F} g, \quad (11)$$

где g – параметр взаимодействия.

Если имеются вакансии с различными энергиями, то уравнение (11) принимает следующий вид:

$$E_j = E_j^\circ - \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{(x_j - x_{min,j})}{(x_{max,j} - x_j)} \right] + \frac{RT}{F} g_j \left[ \frac{(x_{max,j} + x_{min,j})}{(x_{max,j} - x_{min,j})} \right] - x_j \left[ \frac{(x_{max,j} - x_{min,j})}{(x_{max,j} - x_{min,j})} \right]. \quad (12)$$

Предложены и другие уравнения для описания изменения потенциалов КИМ в процессе интеркаляции лития [2, 100], но и они не могут достаточно точно описать зависимость E–x, так как в системе происходит целый ряд структурных, энергетических, термодинамических, фазовых и других изменений, о которых говорилось выше. При их анализе появляется необходимость вводить ряд допущений и ограничений (так, например, они недействительны при  $x = 1$ ,  $x = 0$  и другие).

Стандартный электродный потенциал и его зависимость от степени интеркаляции можно рассчитать, если известны термодинамические характеристики системы: стандартная энергия Гиббса реакции ( $\Delta G^\circ$ ), стандартные величины парциальной молярной энтальпии ( $\Delta H$ ) или энтропии ( $\Delta S$ ) реакции [2, 26, 43, 129]. Так, если известна энергия Гиббса, то в соответствии с [2, 129]

$$\Delta G^\circ = -F \int_0^x E_x dx. \quad (13)$$

Откуда

$$E^\circ = -\Delta G^\circ / xF = \frac{1}{x} \int_0^x E_x dx. \quad (14)$$

В случае, если процесс протекает в пределах от  $x_{min}$  до  $x_{max}$ , уравнение для  $E^\circ$  имеет вид

$$E^\circ = \frac{1}{\Delta x} \int_{x_{min}}^{x_{max}} E_x dx. \quad (15)$$

Если известна парциальная молярная энтальпия, тогда [26]

$$\Delta H_x(x, T) = F \left[ T \left( \frac{\Delta E}{\Delta T} \right)_x - E \right]. \quad (16)$$

Откуда

$$E = -\frac{\Delta H_x}{F} + T \left( \frac{\Delta E}{\Delta T} \right)_x. \quad (17)$$

В процессе интеркаляции-деинтеркаляции лития в КИМ изменение потенциала соединения  $Li_xMA_m$  с увеличением-уменьшением степени интеркаляции x может происходить монотонно; независимо от x; или имеет сложный характер с появлением площадок и резких скачков потенциала на кривых E–x (рис.15) [26, 89, 95, 104, 122].

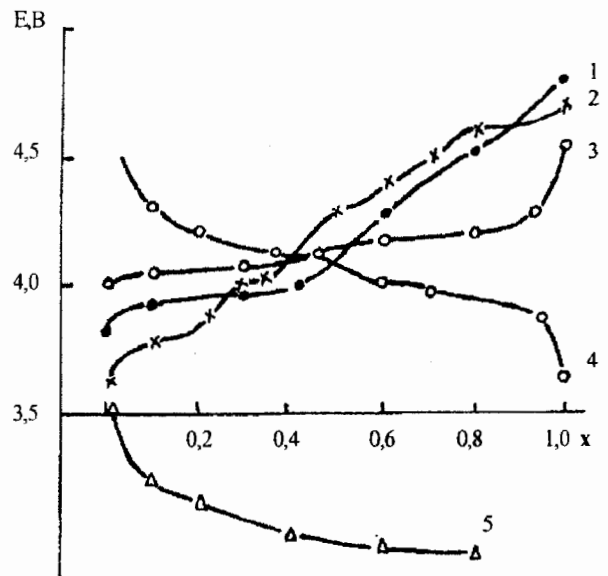


Рис.15. Зависимость E – x для различных электродов: 1 – commercial  $LiCoO_2$  [104], 2 –  $O_2 LiCoO_2$  [104], 3 –  $Li_xMn_2O_4$  [86], 4 –  $Li_xMn_2O_4$  [95], 5 –  $Mn_{2.15}Co_{0.37}O_4$  [26]

По мнению некоторых авторов [1, 2, 26, 43], такой характер зависимости потенциала от  $x$  определяется природой КИМ, размерами вакансий для внедрения ионов лития, расстоянием между слоями, а также сложными структурными преобразованиями, происходящими в КИМ при интеркаляции-деинтеркаляции лития.

### ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенный анализ научнотехнической и патентной литературы за последние 25 лет показал, что в качестве положительных электродов литиевых аккумуляторов с неводными органическими электролитами широко применяются индивидуальные и композитные соединения переходных металлов, имеющих туннельную, канальную, шпинельную, слоистую или смешанную структуру.

В такие материалы внедрение лития протекает обратимо с большой скоростью. Процесс интеркаляции сопровождается изменением электрических (сопротивление, потенциал), структурных (изменение параметров решетки, изменение расстояния между слоями графита), химических (скорость диффузии лития, валентность переходного металла), термодинамических (энтропия, энтальпия, энергия Гиббса) и других характеристик катодного материала. Все эти параметры взаимосвязаны и взаимозависимы и определяются степенью интеркаляции лития в соединении.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин Н.В. // Электрохимия. 1998. Т.34, №7. С.741.
2. Коровин Н.В. // Электрохимия. 1998. Т.34, №7. С.748.
3. Holleck G.Z., Driscoll J.R. // *Electrochim. Acta*. 1977. V.22, №8. P.647.
4. Murphy D.W., Carides J.N. // *J. Electrochem. Soc.* 1979. V.126, №3. P.349.
5. Trumbore F.A. // *J. Pure and Appl. Chem.* 1980. V.52, №1. P.119.
6. Murphy D.W., Trumbore F.A. // *J. Electrochem. Soc.* 1976. V.123, №7. P.960.
7. Abraham P. // *J. Electrochem. Soc.* 1980. V.127, №12. P.2545.
8. Frezer E.J., Phang S. // *J. Power Sources*. 1983. V.10, №1. P.2.
9. Jacobson A.I. // *Solid State Ionics*. 1981. V.5, №1. P.67.
10. Pat. 4423125 USA, МКИ<sup>6</sup> Н01М 6/14, НКИ 429/194. Ambient temperature rechargeable battery / Basu Samar // *РЖ Энергетика*. 1985. №8. 8Ф 95П.
11. Липкин М.С., Таланов В.М., Душейко В.А. // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы IV Междунар. конф. Саратов, 1999. С.68.
12. Frezer E.J., Phang S. // *J. Power Sources*. 1981. V.6, №3. P.307.
13. Whittingham M.S. // *Science*. 1976. V.192, №4244. P.1126.
14. Lazzari M., Scrosati B. // *J. Electrochem. Soc.* 1980. V.127, №3. P.773.
15. Dominey J.A., Goldman L.L. // *Power Sources: Extend. Abstr. 34-th Int. Simp.* N.Y., 1990. P.84.
16. Скундин А.М., Стефановская Е.Б., Егоркина О.Ю., Хрущева Е.И. // II совещание по литиевым источникам тока: Тез. докл. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1992. С.48.
17. Murphy D.W., Christian P.A. // *Science*. 1979. V.205, №4407. P.651.
18. Narayan S.R. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 1993. V.140, №7. P.1854.
19. Murphy D.W., Trumbore F.A. // *Cryst. Growth*. 1977. V.39, №1. P.185.
20. Kymagai N., Tanno K. // *Electrochim. Acta*. 1982. V.27, №8. P.1087.
21. Jacobson A.J., Chionelli R.R., Whittingham M.S. // *J. Electrochem. Soc.* 1979. V.126, №12. P.2277.
22. Marmaduke B.A., Donaghey L.F. // *Energy Convers: Extend. Abstr. 11th Intercos. Eng. Conf.* N.Y., 1976. V.1. P.467.
23. Whittingham M.S. // *Mater. Res. Bull.* 1978. V.13, №9. P.959.
24. Besenhard J.O., Schöllhorn R. // *Extend. Abstr. 17th Hauptversamml. Ges. Dtsch. Chem. Frankfurt/M.*, 1977. S.a.292.
25. Pat. 4086403 USA, НКИ 429/194 H01 M 6/14. Alkali metal/niobium triselenide cell having a dioxolane-based electrolyte / Whittingham M.S., Newman C.H. // *РЖ Химия*. 1979. №4. 4Л 248П.
26. Sanchez L., Farcy J., Pereira-Ramas J.-P. // *Electrochim. Acta*. 1998. V.43, №8. P.935.
27. Calva R.J., Murphy D.W., Zahurak S.M. // *J. Electrochem. Soc.* 1983. V.130, №1. P.243.
28. Pat. 4143213 USA, НКИ 429/112 H 01 M 3/36. Cells having cathodes containing chalcogenide compounds of the formula  $M_nFeX_n$ , and species there of exhibiting alkali metal incorporation / Jacobson A.J., Whittingham M.S. // *РЖ Энергетика*. 1980. № 10. 10Ф 1111П.
29. Juca S.-N., Phang S. // *J. Power Sources*. 1983. V.10, №3. P.279.
30. Frazer E.J., Phang S. // *J. Power Sources*. 1983. V.10, №1. P.33.
31. Park H.-K. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 1991. V.138, №2. P.627.
32. Anaissi F.J., Demets G.J., Toma H.E. // *J. Electrochem. Com.* 1999. V.1, №8. P.332.
33. Птицин М.В., Тихонов К.И., Ротинян А.П. // *Электрохимия*. 1986. Т.16, №5. С.740.
34. Волков В.Л., Лазарев В.Ф., Захарова Г.С. // Литиевые источники тока: Материалы VI Междунар. конф. Новочеркасск: Набл., 2000. С.59.
35. Nemby R.P., Scott A.B. // *J. Electrochem. Soc.* 1970. V.117, №2. P.152.
36. Abraham K.M., Goldman J.L., Dempsey M.D. // *J. Electrochem. Soc.* 1981. V.128, №12. P.2493.
37. Птицин М.В., Рахмилевич Я.Р., Тихонов К.И. // *Электрохимия*. 1980. Т.16, №5. С.740.
38. Soudi M.Y. et al. // *Electrochim. Acta*. 1997. V.42, №8. P.1181.
39. Steel B.C.-H. // *Superionic conductors: Proc. Conf. Schenestady, N.Y.*, 1976. P.47.
40. Sato Yuichi // *J. Electrochem. Soc.* 1991. V.138, №9. P.37.
41. Barker J., Koksang R. // *Solid State Ionics*. 1995. V.78, №1-2. P.161.
42. Pui S.-L., Bae J.-S. // *Electrochim. Acta*. 1996. V.41, №6. P.919.
43. Гаврилюк В.И., Плехотник В.Н. // *Журн. физ. химии*. 1994. Т.68, №8. С.1373.
44. Prouzet E. et al. // *Chem. Soc. Faraday. Trans.* 1996. V.92, №1. P.103.
45. Vondrak L., Jakubek J., Bludska J. // *Lithium Batteries: Extend. Abstr. 2nd Int. Meet. Paris*, 1984. S.a.84.
46. Furukawa N. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 1987. V.134, № 8. P.406.
47. Тихонов К.И., Цанях С.Л., Михайлова К.А. // *Электрохимия*. 1980. Т.16, №2. С.147.
48. Ходарев О.Н. и др. // II совещ. по литиевым источникам тока: Тез. докл. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1992. С.53.
49. Кедринский И.А., Дмитриенко В.Е., Поваров Ю.М., Грудянов И.И. Химические источники тока с литиевым электродом. Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1983.

50. Глоба Н.И. и др. // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы IV Междунар. конф. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1999. С.22.
51. Иванов В.В. // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы IV Междунар. конф. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1999. С.43.
52. Качибая Э.И. и др. // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы IV Междунар. конф. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1999. С.55.
53. Слободчикова Н.В. и др. // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы IV Междунар. конф. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1999. С.114.
54. Глоба Н.И. и др. // Литиевые источники тока: Материалы VI Междунар. конф. Новочеркасск: Набла, 2000. С.82.
55. Kim S.H., Im W.M., Hong J.K., Oh S.M. // J. Electrochem. Soc. 2000. V.147, №2. P.413.
56. Pang S.-C., Anderson M.A., Chapman T.W. // J. Electrochem. Soc. 2000. V.147, №2. P.444.
57. Besenhard J.O., Shöllhorn R.J. // Power Sources. 1977. V.1, №3. P.267.
58. Campanella L., Pistoia G. // J. Electrochem. Soc. 1971. V.118, №12. P.1905.
59. Ротинян А.И. и др. // Электрохимия. 1975. Т.11, №10. С.1493.
60. Dempfer F.W. // J. Electrochem. Soc. 1974. V.121, №5. P.656.
61. Shöllhorn R.J., Kegelmann M.R., Besenhard J.O. // Mater. Res. Bull. 1976. V.11, №1. P.83.
62. Yamamoto O. et al. // Lithium Batteries: Extend. Abstr. 3th Int. Meet. Kyoto, 1986. S.1. P.340.
63. Alpen V. // Lithium Batteries: Extend. Abstr. 3th Int. Meet. Kyoto, 1986. S.1. P.87.
64. Besenhard J.O., Shöllhorn R.J. // J. Electrochem. Soc. 1977. V.124, №7. P.968.
65. Arora P. et al. // Electrochem. and Solid-State Lett. 1998. V.1, №6. P.249.
66. Scowron S. // Chem. Inz. Chem. 1986. V.16, №2. P.107.
67. Armand M.B. Fast ion transport in solids // Solid State Batteries and Devices. Amsterdam, 1973. P.665.
68. Ebert L.B., Haggins B.A., Brauman J.I. // Carbon. 1974. V.12, №2. P.199.
69. Ольшанская Л.Н. Электродные процессы в электрохимической системе LiAl/C<sub>6</sub>CrO<sub>3</sub> с аprotонным электролитом: Дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1984.
70. Srinivasan V., Weldher J.W. // J. Electrochem. Soc. 2000. V.147, №3. P.880.
71. Takehara Z. // Kagaki koge. Chem. Ind. (Japan). 1979. V.30, №4. P.357.
72. Поваров Ю.М. // V Всесоюз. совещ. по электрохимии: Тез. докл. М., 1975. Т.2. С.477.
73. Реми Г. Курс неорганической химии: В 2 т. Т.2. М.: Мир, 1965. С.207.
74. Kumagai N., Tanifujis S., Tanno K. // Lithium Batteries: Extend. Abstr. 5th Int. Meet. Beijing, 1990. P.235.
75. Kumagai N., Tanno K. // J. Power Sources. 1991. V.35, №2. P.313.
76. Kumagai N., Fujiwara T., Tanno K. // Lithium Batteries: Extend. Abstr. 6th Int. Meet. Munster, 1992. P.371.
77. Toshiro H. et al. // J. Electrochem. Soc. 1989. V.136, №11. P.3169.
78. He Xianghue et al. // Lithium Batteries: Extend. Abstr. 5th Int. Meet. Beijing, 1990. P.70.
79. Besenhard J.O., Shawaker M., Misailidis N. // J. Power Sources. 1989. V.26, №3. P.409.
80. Fiordiponti P. et al. // J. Power Sources. 1982. V.7, №2. P.133.
81. Pat. 451987 Austral., МКИ<sup>6</sup> H01 M 6/14 (кл. 07.1). Lithium metal chromate organic electrolyte cell / Dey A.N. // РЖ Химия. 1976. №8. 7J1 28511.
82. Sarrdin J., Messina R., Perichon J. // J. Power Sources. 1983. V.10, №1. P.63.
83. Pat. 4136233 USA, МКИ<sup>6</sup> H01M 6/36 (кл. 529/112). Chalcogenide battery / Eisenberg M. // РЖ Энергетика. 1979. №10. 10Ф 128П.
84. Pat. 4125687 USA, МКИ<sup>6</sup> H01 M 6/14 (кл. 429/194, 429/191). Electrochemical cell with nonaqueous electrolyte and chalcogenide cathode / Di Salvo F.J., Murphi D.W. // РЖ Энергетика. 1979. №8. 8Ф143П.
85. Tompson A.H., Whittingham M.S. // Mater. Res. Bull. 1977. V.12, №7. P.741.
86. Yang X.J. et al. // Electrochem. and Solid-State Letters. 1999. V.2, №4. P.157.
87. Dong H. // Electrochim. Acta. 1998. V.43, №9. P.1023.
88. Sconocchia S. et al. // Electrochem. and Solid-State Lett. 1998. V.1, №4. P.159.
89. Ebico H., Hibino M., Kudo T. // Electrochem. and Solid-State Lett. 1998. V.1, №3. P.114.
90. Du Pasquier A. et al. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146, №2. P.428.
91. Cho J., Thackeray M.M. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146, №10. P.3577.
92. Paulsen J.M., Thomas C.L., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146, №10. P.3560.
93. Кулова Т.Л. и др. // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Тез. докл. V Междунар. сателлит. конф. XVI Менделеевского съезда по общ. и прикл. химии, СПб., 1998. С.50.
94. Levi M.D. et al. // J. Electrochem. Soc. 2000. V.147, №1. P.25.
95. Zhang D., Popov B.N., White R.E. // J. Electrochem. Soc. 2000. V.147, №3. P.831.
96. Иванов В.В. // Литиевые источники тока: Матер. VI Междунар. конф. Новочеркасск: Набла, 2000. С.24.
97. Uchiyama T., Nishizawa M., Iton T., Uchida I. // J. Electrochem. Soc. 2000. V.147, №6. P.2057.
98. Смирнов С.Е. и др. // Литиевые источники тока: Материалы VI Междунар. конф. Новочеркасск: Набла, 2000. С.64.
99. Wang H. et al. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146, №2. P.473.
100. Levi M.D. et al. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146, №4. P.1279.
101. Краснобрыжий А.В., Жданов В.В., Кожевников А.Н. // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Тез. докл. V Междунар. сателлит. конф. XVI Менделеевского съезда по общ. и прикл. химии, СПб., 1998. С.67.
102. Кулова Т.Л. и др. // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Матер. IV Междунар. конф. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1999. С.63.
103. Овсянников В.М. и др. // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы IV Междунар. конф. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1999. С.74.
104. Paulsen J.M., Mueller-Neuhaus J.R., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 2000. V.147, №2. P.508.
105. Сухова Г.И., Теплов П.В., Пашнина Е.В. // Литиевые источники тока: Материалы VI Междунар. конф. Новочеркасск: Набла, 2000. С.88.
106. Каневский Л.С. и др. // Литиевые источники тока: Материалы VI Междунар. конф. Новочеркасск: Набла, 2000. С.94.
107. Петропавловский М.Е., Желнин Б.И., Жданов В.В. // Литиевые источники тока: Материалы VI Междунар. конф. Новочеркасск, 2000. С.96.
108. Lee J.-K. et al. // Electrochem. and Solid-State Lett. 1999. V.2, №10. P.512.
109. Mansour A.N., Mc Breen J., Melendres C.A. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146, №8. P.2799.
110. Aurbach D. et al. // J. Electrochem. Soc. 2000. V.147, №4. P.1322.
111. Yang X.J., Sun X., Mc Breen J. // Electrochem. Commun. 1999. V.1, №6. P.227.
112. Mansour A.N. et al. // J. Electrochem. Soc. 2000. V.147, №6. P.2104.

113. Кичеев А.Г., Смирнов С.Б., Комков В.А. // Литиевые источники тока: Материалы VI Междунар. конф. Новочеркасск: Набл., 2000. С.61.
114. Zhang X., Frech R. // *Electrochim. Acta*. 1998. V.43, №8. P.861.
115. Montoro L.A., Afbate M., Rosolen J.M. // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147, №5. P.1651.
116. Cho J. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147, №1. P.15.
117. Lee K.-K., Kim K.-B. // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147, №5. P.1709.
118. Сухова Г.И. и др. // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Тез. докл. V Междунар. сателлит. конф. XVI Менделеевского съезда по общ. и прикл. химии. СПб., 1998. С.53.
119. Махонина Е.В. и др. // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: Тез. докл. V Междунар. сателлит. конф. XVI Менделеевского съезда по общ. и прикл. химии. СПб., 1998. С.69.
120. Сухова Г.И. и др. // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы IV Междунар. конф. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1999. С.123.
121. Карсеева Е.И. и др. // Литиевые источники тока: Материалы VI Междунар. конф. Новочеркасск: Набл., 2000. С.68.
122. Jang Y.-I. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 1999. V.146, №3. P.857.
123. Park S.H. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147, №6. P.2116.
124. Jao Y., Yakovleva M.V., Ebner W.B. // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1998. V.1, №3. P.117.
125. Рабинович В.А., Хазин В.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978.
126. Ohzuku T. *Lithium batteries* / Ed. G.Pistoia. Amsterdam: Elsevier, 1994.
127. Al Hallaj S. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147, №7. P.2432.
128. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1979.