

# Оксидные материалы положительного электрода литий-ионных аккумуляторов

Е.В.Махонина, В.С.Первов, В.С.Дубасова

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095)952–2062*

*Московский государственный университет инженерной экологии*

*105066 Москва, ул. Ст. Басманная, 21/4, факс (095)261–4961*

*ФГУП «Научно-исследовательский и проектно-технологический институт  
электроугольных изделий»*

*142490 Электроугли Московской области*

Систематизированы литературные данные об оксидных материалах положительного электрода литий-ионных аккумуляторов. Обсуждены механизмы структурных превращений катодных материалов в процессе работы литий-ионных аккумуляторов и проблемы, возникающие при их подборе. Проанализированы современные тенденции в усовершенствовании катодных материалов и литий-ионных аккумуляторов в целом.  
Библиография — 167 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	1075
II. Кобальтат лития и материалы на его основе	1076
III. Никелат лития и материалы на его основе	1079
IV. Литий-марганцевая шпинель и материалы на основе шпинели	1081
V. Другие материалы с номинальным напряжением 4 В	1083
VI. Возможность использования метастабильных супраструктур	1084
VII. Заключение	1084

## I. Введение

Впервые возможность использования процесса электрохимического интеркалирования лития в структуру материала положительного электрода для перезаряжаемых источников тока с литиевым анодом была, по-видимому, показана Вайтингемом на примере  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$ .<sup>1</sup> Он сообщил о проведении обратимой топотактической реакции внедрения лития в мат-

рицу дисульфида титана в области составов  $0 \leq x \leq 1$  с плато при напряжении 2 В (относительно металлического лития) и плотности тока  $1-10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . В последующие несколько лет им же и другими авторами был исследован целый ряд материалов с точки зрения возможности их использования в качестве положительного электрода во вторичных литиевых источниках тока: сульфиды  $\text{MoS}_2$  и  $\text{NiPS}_3$ , оксиды  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{MoO}_3$ ,<sup>2</sup> оксигалогенид  $\text{FeOCl}$ ,<sup>2,3</sup> оксид  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ,<sup>4</sup> сульфиды  $\text{Ti}_{1+x}\text{S}_2$  и  $\text{TiS}_3$ ,<sup>5</sup> слоистые оксиды  $\text{MO}_2$  ( $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}, \text{Ru}, \text{Ir}, \text{Os}$ ),<sup>6</sup> кобальтат лития  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ .<sup>7</sup> В дальнейшем тормозом на пути разработки литиевых аккумуляторов стали трудности практической реализации обратимой работы отрицательного электрода из металлического лития и подбор электролитов. В начале 1980-х гг. рядом авторов<sup>7-9</sup> было предложено использовать принцип электрохимического интеркалирования лития и для отрицательного электрода. Замена металлического лития на соединения, способные к его обратимому внедрению, привела к созданию нового поколения литиевых аккумуляторов.

В 1990 г. фирмой «Sony Energetic Inc.»<sup>10</sup> а в 1991 г. фирмами «Moli Energy Ltd.»<sup>11</sup> и «Bell Communications Research»<sup>12</sup> было объявлено о создании литиевого аккумулятора нового типа. В основу разработки легли результаты исследований японских ученых,<sup>13,14</sup> установивших, что некоторые формы углерода способны к обратимому интеркалированию лития и могут быть использованы как материал отрицательного электрода.

**Е.В.Махонина.** Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии фторидов ИОНХ РАН.

Телефон: (095)952–2062, e-mail: evma@igic.ras.ru

**В.С.Первов.** Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и физической химии МГУИЭ.

Телефон: (095)267–1947, e-mail: pervov@igic.ras.ru

Область научных интересов авторов: электрохимическое интеркалирование, супраструктуры, интеркалаты — теория, синтез, свойства, электронное строение, фазовая устойчивость.

**В.С.Дубасова.** Кандидат химических наук, старший научный сотрудник, руководитель лаборатории ФГУП «Научно-исследовательский и проектно-технологический институт электроугольных изделий».

Область научных интересов: химические источники тока, аккумуляторы, литий, углерод, электрохимические исследования.

Дата поступления 16 марта 2004 г.

В этих аккумуляторах фирма «Sony» использовала в качестве положительного электрода литированный оксид кобальта (кобальтат лития)  $\text{LiCoO}_2$ , фирма «Moli» — литированный оксид никеля (никелат лития)  $\text{LiNiO}_2$ , а фирма «Bellcore» — литий-марганцевую шпинель  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Первоначально аккумуляторы такого типа назывались «кресло-качалка» (rocking chair), что отражало процесс перехода лития от положительного электрода к отрицательному (заряд) и обратно (разряд); в настоящее время стало общепринятым название литий-ионный аккумулятор (ЛИА).

Промышленный выпуск литий-ионных аккумуляторов с катодом из  $\text{LiCoO}_2$  (интервал напряжений 2.5–4.2 В, номинальное напряжение 3.6 В) впервые был осуществлен фирмой «Sony» в 1991 г. Аккумуляторы обладали высоким уровнем напряжений и самой высокой удельной энергией (как весовой, так и объемной) среди существующих в то время вторичных элементов. Коммерциализация ЛИА дала мощный толчок исследованиям в этой области, в том числе поиску новых катодных материалов. Количество статей, опубликованных по этой тематике за последнее десятилетие, исчисляется тысячами.<sup>15</sup> Причина в том, что при всех положительных качествах кобальтата лития (высокое номинальное напряжение и большая удельная энергия, низкий саморазряд (уменьшение емкости в разряженном состоянии при разомкнутой цепи), простота получения в промышленных условиях, хорошая циклируемость) почти сразу стали очевидны и его недостатки. К последним прежде всего относятся высокая цена и токсичность. Учитывая объем продаж (40 млрд. долларов ежегодно) и структуру потребления ЛИА (мобильные телефоны, видеокамеры, портативные компьютеры), эти проблемы, безусловно, чрезвычайно серьезны. Кроме того, при высокой теоретической емкости кобальтата лития ( $274 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ) его практическая емкость не превышает  $150 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ , так как при разряде  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  при  $x \approx 0.5$  происходит фазовый переход гексагональной фазы кобальтата лития в моноклинную, и устойчивое циклирование возможно только в области составов  $0.5 < x < 1$ . Хотя в настоящее время в большей части выпускаемых промышленностью ЛИА по-прежнему катодным материалом служит кобальтат лития, попытки улучшить этот материал или найти другой, более дешевый и менее токсичный, не прекращаются. По прогнозам LIBES (Ассоциации по исследованию технологии литиевых батарей — Lithium Energy Storage Technology Research Association)<sup>16</sup> и таких компаний, как SAFT,<sup>17</sup> производство ЛИА будет неизменно увеличиваться, но структура рынка при этом изменится (так, например, рынок мобильных телефонов, основного сектора рыночных продаж ЛИА, по некоторым оценкам близок к насыщению), а соответственно изменятся и требования, предъявляемые к ЛИА. Использование ЛИА в медицине и космической технике (например, для работы на спутниках) предполагает значительно более продолжительный реальный срок службы (не менее 15 лет вместо обычных 3–5 лет в настоящее время). Для их применения в военной технике потребуется не только увеличение срока службы, но и расширение диапазона рабочих температур (в настоящее время он составляет  $-20 \div 60^\circ\text{C}$ ), а также возможность работы при высоких токовых нагрузках. Использование ЛИА в качестве резервных источников питания автономных энергоемких объектов (в том числе подводных лодок и самолетов) и в электромобилях и автомобилях с так называемым гибридным источником питания (двигатель внутреннего сгорания в сочетании с мощными аккумуляторами) требует как увеличения их мощности, так и снижения цены. Для всех областей применения критическими параметрами являются стоимость и снижение емкости в процессе эксплуатации (последнее должно быть не более 20% за 10 лет). Все эти проблемы обсуждаются

в многочисленных публикациях, посвященных материалу для положительного электрода ЛИА.

Среди возможных кандидатов на роль катодных материалов для ЛИА с напряжением 4 В помимо уже упомянутого кобальтата лития следует отметить никелат лития  $\text{LiNiO}_2$  и литий-марганцевую шпинель  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Анализ, проведенный авторами работы<sup>18</sup>, показал, что именно для этих оксидов потенциалы интеркалирования лития попадают в необходимый интервал напряжений, поэтому указанные соединения и их производные изучены наиболее подробно. Таким образом, при анализе литературных данных целесообразно эти три группы материалов рассматривать отдельно, а катодные материалы на основе других соединений выделить в особую группу.

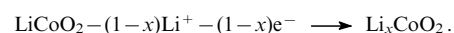
Следует подчеркнуть, что катод по существу представляет собой композит, в состав которого входит та или иная форма углерода (как правило, сажа), необходимая для увеличения его электропроводности, и связующее вещество, в качестве которого чаще всего используют поливинилиден-формид. Содержание этих компонентов в материале, его морфология, размер частиц входящих веществ, а также метод изготовления катода (химический способ, холодное прессование или формирование пленок в случае полимерных ЛИА) оказывают значительное влияние на электрохимические характеристики готового катода, однако эти вопросы заслуживают отдельного рассмотрения и в настоящем обзоре не обсуждаются.

## II. Кобальтат лития и материалы на его основе

В зависимости от метода синтеза могут быть получены две формы  $\text{LiCoO}_2$ . Соединение, синтезированное при высокой температуре, имеет слоистую структуру; синтезированное при низкой температуре — структуру шпинели. В абсолютном большинстве коммерческих ЛИА используется высокотемпературная форма стехиометрического кобальтата лития, который циклируется в диапазоне напряжений 2.5–4.3 В в интервале составов  $0.5 < x < 1$  с обратимой емкостью 135–150  $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ . Верхний предел напряжений ( $\sim 4.3$  В) выбран по ряду причин, в том числе из соображений безопасности и из-за возможности образования газообразных продуктов, однако в первую очередь необходимо учитывать, что при  $x \approx 0.5$  происходит фазовый переход  $\text{LiCoO}_2$  из слоистой гексагональной структуры ромбоэдрической симметрии (пространственная группа  $R3m$ ) в моноклинную.

Структура гексагонального  $\text{LiCoO}_2$  (тип  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , рис. 1) состоит из слоев  $\text{CoO}_2$ , которые образованы связанными между собой октаэдрами  $\text{CoO}_6$  и разделены слоями ионов лития с октаэдрической координацией. Слои катионов находятся в пустотах почти идеальной гранецентрированной кубической подрешетки из ионов кислорода (последовательность чередования слоев ABC, структура O3). Другие синтезированные формы кобальтата лития отличаются расположением катионов (также октаэдрически координированных) в плотнейшей упаковке ионов кислорода. Так, при низкотемпературном синтезе получают кобальтат лития со структурой шпинели.

При заряде происходит удаление лития из решетки кобальтата лития по реакции



При этом электростатическое отталкивание слоев  $\text{CoO}_2$  должно возрасти, а расстояние между слоями (параметр решетки  $c$ ) увеличиваться. При разряде протекает обратная реакция. Достаточно долго считалось, что обратимое циклирование до более высокого напряжения, чем 4.3 В, т.е. до полного удаления лития и образования  $\text{CoO}_2$ , невозможно, так как удаление лития должно привести к увеличению

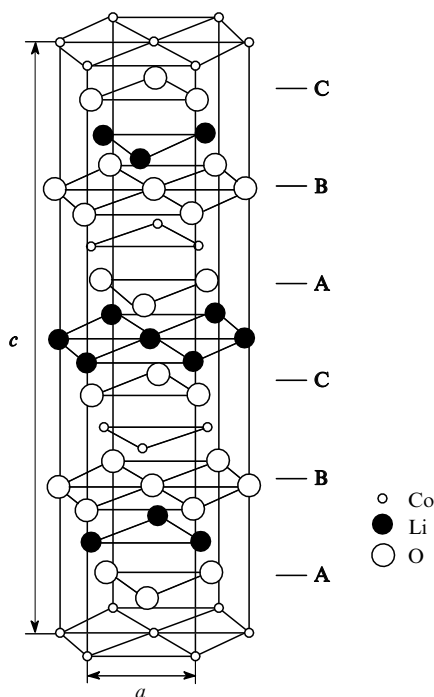


Рис. 1. Кристаллическая структура кобальтата лития с последовательностью слоев ABC.

оттапливания между слоями  $\text{CoO}_2$  и к разрушению структуры (гексагональная форма O3 оксида кобальта нестабильна). Позднее в работе Аматачи с соавт.<sup>19</sup> было показано, что возможно полное электрохимическое деинтеркалирование лития при заряде до 5.2 В. С использованием специально разработанной ячейки для проведения рентгенофазового анализа *in situ* было установлено, что после полного удаления лития вместо ожидаемого разрушения первоначальной ромбоэдрической структуры наблюдается переход к более организованной истинной гексагональной структуре O1, изоструктурной  $\text{CdI}_2$ . Внедрение лития приводит к немедленному обратному фазовому переходу.

В целом изменения, происходящие в течение одного цикла заряда–разряда стехиометрического кобальтата лития, изучены достаточно хорошо (см., например, работы<sup>19–21</sup>). В области  $x$  от 1 (по другим данным<sup>19</sup> — от 0.9<sup>†</sup>) до  $\sim 0.75–0.78$  сосуществуют две гексагональные фазы (область протяженного плато при 3.9 В на зарядно-разрядной кривой), а при  $x$  от 0.75–0.78 до 0.22–0.25 снова присутствует одна гексагональная фаза. В очень узком интервале  $x = 0.44–0.49$  (см.<sup>20,21</sup>) (0.46–0.51 по данным авторов работы<sup>19</sup>) наблюдается изменение симметрии решетки на моноклинную; появление этой фазы связано с упорядочением ионов в литиевых слоях. Фазовые переходы к моноклинной структуре и вновь к гексагональной приводят к появлению двух небольших плато приблизительно при 4.08 и 4.15 В. Существенные изменения происходят при достижении напряжения 4.2 В. При этом напряжении параметр  $c$  резко уменьшается, и наблюдается постепенный переход к моноклинной симметрии при напряжении 4.5 В и  $x = 0.22–0.25$ .<sup>19,20</sup> Образование этой второй моноклинной фазы объясняется<sup>20</sup> эффектом Яна–Теллера вследствие появления низкоспинового иона кобальта ( $d^5$ ). При дальнейшем деинтеркалировании ионов лития сначала сосуществуют

гексагональная и моноклинная фазы, а после ряда фазовых переходов<sup>19</sup> процесс заканчивается при 5.2 В, как уже отмечалось выше, образованием хорошо закристаллизованной гексагональной фазы. Следует отметить, что 95% от первоначального количества лития может быть вновь внедрено в структуру оксида кобальта, полученного электрохимическим путем.<sup>19</sup>

Сравнительно небольшое число исследований посвящено изменениям кристаллической структуры  $\text{LiCoO}_2$  после длительного электрохимического циклирования. Методами рентгенофазового анализа, электронной дифракции и трансмиссионной электронной спектроскопии показано,<sup>22,23</sup> что после большого числа циклов заряда–разряда ( $\sim 300$ ) в интервале 3.0–4.3 В слоистая структура кобальтата лития постепенно переходит в структуру шпинели (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ). Пониженная электрохимическая активность последней частично ответственна за снижение емкости при длительном циклировании. Другой причиной уменьшения емкости кобальтата лития в процессе циклирования является изменение поверхности частиц, которое уменьшает объем катода и нарушает электрический контакт с частицами активного вещества. Наибольший вклад в потери емкости в процессе циклирования в интервале 2.5–4.3 В вносит уже упоминавшийся фазовый переход при  $x = 0.5$ . Кобальтат лития очень чувствителен к перезаряду. Теоретических ограничений для дальнейшей поляризации отрицательного электрода после достижения им потенциала литиевого электрода нет, и это делает возможным катодное выделение на поверхности углерода слоя металлического лития, обладающего высокой реакционной способностью по отношению к электролиту.<sup>24</sup> Этому способствует и низкая термическая стабильность кобальтата лития.<sup>25</sup> Поэтому ЛИА на основе литированного оксида кобальта снабжаются электронной аппаратурой слежения, которая снижает удельные характеристики ЛИА и повышает стоимость готового изделия.

Саморазряд в ЛИА с катодом из литированного оксида кобальта может быть обусловлен протеканием различных процессов, среди которых основным, по-видимому, является взаимодействие материала электродов с растворителем. Хотя напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) ЛИА достаточно высоко ( $\sim 4.2$  В), их саморазряд весьма невелик. По данным авторов работы<sup>26</sup> важную роль в процессе саморазряда играет формирование пленки на отрицательном электроде. Результаты работы<sup>27</sup> с использованием методики отдельного определения роли катода и анода<sup>28</sup> в процессе саморазряда показали, что нельзя исключить потерю емкости за счет перехода гексагональной структуры в шпинель на поверхности зерен под воздействием увеличивающихся внутренних напряжений.

Значительная часть публикуемых работ посвящена изучению связи структурных и электрохимических характеристик катодного материала с методом его синтеза.<sup>20, 21, 29–35</sup> Как уже отмечалось выше, в выпускаемых промышленностью ЛИА в основном используется высокотемпературная (НТ) форма  $\text{LiCoO}_2$ . Как правило, ее получают методом твердофазного синтеза из карбоната или оксида кобальта и оксида или гидроксида лития высокотемпературным отжигом ( $700–850^\circ\text{C}$ ) на воздухе или в атмосфере кислорода. Такой способ имеет ряд недостатков, среди которых продолжительное время синтеза, большие затраты энергии и уменьшение содержания лития (при длительном синтезе он испаряется). В качестве альтернативы разработан способ получения кобальтата лития по золь–гель-технологии;<sup>29,30,33</sup> этот метод позволяет достичь большей гомогенности исходных веществ, а следовательно, и большей однородности состава получаемого оксида, сокращает время тепловой обработки и требует значительно более низких температур для получения той же НТ-формы

† По данным авторов работы<sup>19</sup> в области  $x$  от 1 до  $\sim 0.9$  сохраняется исходная гексагональная фаза.

$\text{LiCoO}_2$ . Как правило, используют соли низших карбоновых кислот, и синтез проводится в присутствии хелатирующего агента (лимонной, щавелевой, малоновой или другой кислоты) и спирта (например, этиленгликоля). Отжиг образовавшегося геля дает конечный продукт высокого качества при температуре  $\sim 550^\circ\text{C}$ .<sup>29,33</sup> Согласно литературным данным НТ-форма  $\text{LiCoO}_2$ , полученная при более низкой температуре золь-гель-методом, обладает несколько лучшими электрохимическими характеристиками: при разряде до 2.8 В ее емкость достигает  $150 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ; кроме того, напряжение заряда-разряда немного ниже, что важно для уменьшения разложения электролита.<sup>30</sup>

Среди других способов получения кобальтата лития следует отметить синтез с применением механохимической обработки, который также позволяет снизить температуру конечного отжига,<sup>31,32</sup> метод, использующий криохимическую кристаллизацию,<sup>34</sup> метод распыления,<sup>35</sup> синтез в микроволновой печи.<sup>36</sup> Процесс механохимического синтеза кристаллического  $\text{LiCoO}_2$  осложнен его неустойчивостью к механохимической обработке и процессами окисления-восстановления с участием газовой фазы.<sup>31</sup> Показано, что процесс образования НТ-модификации  $\text{LiCoO}_2$  происходит уже при  $400^\circ\text{C}$ .<sup>31</sup> Для получаемого катодного материала очень важна однородность по составу, морфология, размер частиц, текстура, которые оказывают большое влияние на электрохимические характеристики формируемого положительного электрода. Все перечисленные выше методы обеспечивают большую (по сравнению с твердофазным синтезом) однородность при смешении исходных веществ и однородность конечного продукта по составу и по размеру частиц, субмикронный размер частиц, что приводит к повышению емкости образцов, улучшению процесса циклирования и увеличивает возможности циклирования при высокой скорости заряда-разряда.<sup>29-34</sup> Среди достоинств синтеза в микроволновой печи следует отметить значительное сокращение времени синтеза и, как следствие, уменьшение потерь лития в этом процессе.<sup>36</sup>

В ряде работ<sup>37,38</sup> сообщалось о невозможности получить нестехиометрический состав кобальтата лития. Однако по данным других исследователей<sup>39-41</sup> такие соединения были получены. Впоследствии авторы работ<sup>37,38</sup> также сообщили о своих исследованиях нестехиометрического  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ .<sup>42,43</sup> Предел существования твердых растворов с избытком лития соответствует  $x = 1.15$ . Иодометрическим титрованием было определено, что валентность кобальта в соединениях  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  до  $x = 1.15$  равна 3.0, и только при более высоких значениях  $x$  уменьшается до 2.9. Электронейтральность соединения в области значений  $1 < x < 1.15$  достигается за счет уменьшения содержания кобальта.<sup>42</sup> Авторы работ<sup>42,43</sup> установили, что избыток лития приводит к возникновению вакансий как кобальта, так и кислорода, и влияет на электрохимические характеристики материала. Небольшой избыток лития (до  $x = 1.1$ ) повышает емкость и улучшает циклируемость материала, снижает необратимые потери в первом цикле заряда-разряда; при больших значениях  $x$  начинается снижение емкости за счет уменьшения количества кобальта.<sup>42</sup> В отличие от стехиометрического  $\text{LiCoO}_2$  нестехиометрические образцы остаются структурно гомогенными, перехода в моноклинную фазу не происходит,<sup>41</sup> и ступеньки на кривой заряда-разряда при 4.08 и 4.15 В ( $x = 0.5$ ) исчезают.<sup>42,43</sup> Данные исследований<sup>41-43</sup> подтверждают довольно неожиданные результаты расчетных работ<sup>44-48</sup>, которые показали, что решающую роль в процессе окисления-восстановления при электрохимическом интеркалировании-деинтеркалировании лития играют ионы кислорода, тогда как в соответствии с представлениями классической неорганической химии при деинтеркалировании лития должен происходить процесс окисления кобальта до четырехвалентного

состояния. Согласно расчетам при экстракции лития существенная электронная плотность переносится на ионы кислорода, гибридизация орбиталей кислорода и кобальта изменяется, и заряд кобальта остается удивительно постоянным. Наблюдается так называемый «саморегулируемый отклик» — минимизация эффекта внешних воздействий путем регибридизации. Избыток лития в  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  приводит не к окислению кобальта, а к появлению новых состояний ионов кислорода и образованию статистически распределенных вакансий в слоях кобальта и кислорода.<sup>41</sup>

В процитированных теоретических работах с помощью расчетов неэмпирическими методами определено среднее напряжение интеркалирования лития в слоистые матрицы одинаковой структуры  $\text{MO}_2$  до соединения  $\text{LiMO}_2$  для разных атомов металла ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cu}$ ), а также для одного химического состава при различном упорядочении катионов, в том числе в различных структурах (кобальтат лития: ромбоэдрическая слоистая структура и шпинель<sup>47</sup>). Соединение  $\text{LiCoO}_2$  было детально изучено теоретически в работе<sup>49</sup>. Результаты этих исследований хорошо согласуются с обсуждавшимися выше экспериментальными наблюдениями.<sup>19-21</sup>

Большое число работ посвящено изучению свойств кобальтата лития, допированного другими металлами ( $\text{LiCo}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ) для улучшения электрохимических характеристик и одновременного удешевления (см., например, работы<sup>50-52</sup>). Введение таких допантов, как никель, железо или марганец, несколько улучшает циклирование  $\text{LiCoO}_2$  за счет стабилизации структуры и уменьшения вероятности фазовых переходов. Рассмотрено также допирование такими металлами, как алюминий и магний. Авторы работ<sup>53,54</sup> на основе уже приведенных выше соображений о значительном участии ионов кислорода в окислительно-восстановительном процессе предсказали и затем подтвердили экспериментально, что введение алюминия повышает напряжение заряда-разряда. Данные работы<sup>30</sup>, в которой исследовали электрохимические характеристики  $\text{LiCo}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$  ( $y = 0.05-0.25$ ), показывают, что введение алюминия, несколько уменьшая теоретическую и практическую удельную емкость (для оптимального состава  $\text{LiCo}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$  — около  $120 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ), значительно повышает обратимость циклирования за счет образования однофазного образца (ступеньки на кривой заряда-разряда исчезают). Подтверждены данные<sup>53,54</sup> о повышении среднего напряжения заряда-разряда. Хотя для реализации высокой энергетической плотности ЛИА высокое напряжение желательнее, напряжение выше 4.2–4.5 В вызывает серьезные трудности в подборе электролита и широкой практической реализации таких аккумуляторов. Из рассмотренных материалов при выпуске ЛИА в ограниченном количестве используется только  $\text{LiCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ .<sup>55</sup>

Усилия исследователей, работающих в области промышленного производства катодных материалов на основе кобальтата лития, в настоящее время главным образом сосредоточены на изучении их морфологических свойств и текстуры, связи электрохимических характеристик с размером частиц и их распределением по размерам, а также на совершенствовании композиций и методов формирования катодной массы.<sup>25</sup> Установлено, что меньший размер частиц порошка, более равномерное распределение их по размеру<sup>29-34,55</sup> и образование небольших по размеру агломератов из мелких частиц сферической формы<sup>55</sup> способствуют улучшению электрохимических характеристик катодного материала. Как уже отмечалось выше, физические характеристики кристаллических материалов очень сильно зависят от метода синтеза, выбранного температурного режима, длительности тепловой обработки, используемых исходных веществ и предьстории образца.

Мы намеренно не останавливаемся в этом обзоре на вопросах, связанных с полимерными ЛИА, поскольку основные взаимосвязи и закономерности, установленные для катодных материалов, действительны и для соединений, используемых в этих аккумуляторах. Однако очевидно, что их характеристики еще сильнее зависят от морфологии материала, размеров частиц и распределения частиц по размерам; для пленок очень важны также текстура, ориентационное предпочтение при нанесении на подложку, способ их нанесения и т.п. Необходимо учитывать, что обычные полимерные электролиты, используемые в таких ЛИА, разлагаются уже при 3.8 В, что накладывает соответствующее ограничение на применяемые катодные материалы. Все эти вопросы требуют отдельного обсуждения.

### III. Никелат лития и материалы на его основе

Никелат лития был предложен в качестве катодного материала почти одновременно с кобальтатом лития,<sup>11</sup> его стоимость и токсичность существенно ниже, чем у кобальтата, а практическая удельная емкость, по-видимому, одна из наибольших из известных в настоящее время для этого класса литированных оксидов  $\text{LiMO}_2$  (185 и 210  $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  при заряде до 4.1 и 4.2 В соответственно).<sup>25</sup> Однако  $\text{LiNiO}_2$  в промышленных ЛИА пока не используется. Это обусловлено в первую очередь трудностью получения этого соединения со стехиометрическим и просто воспроизводимым составом. На практике получаемое соединение имеет состав  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ , причем  $z$  зависит от условий получения и в среднем находится в интервале от 0.05 до 0.20.<sup>56</sup> Оптимизация процесса синтеза уменьшает  $z$ , но до сегодняшнего дня величин меньших 0.01–0.02 достичь не удалось.<sup>25, 56</sup> Уменьшение количества лития в соединении приводит к снижению удельной емкости образца. Нестехиометрия возникает вследствие нестабильности никеля в трехвалентном состоянии при высокой температуре. «Избыточные» ионы никеля в двухвалентном состоянии занимают позиции лития. Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют в пользу упорядоченного расположения катионов лития и никеля в литиевых слоях,<sup>56</sup> и более корректно формула никелата лития с указанием занимаемых позиций может быть записана как  $[\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z^{2+}]_{3a}[\text{Ni}_{1-z}^{3+}\text{Ni}_z^{2+}]_{3b}[\text{O}_2]_{6c}$  (ромбоэдрическая структура  $R3m$ ).<sup>57</sup> Присутствие ионов никеля в позициях лития препятствует свободному передвижению ионов лития. Кроме того, по мере деинтеркалирования наблюдается дополнительное перемещение ионов никеля на места, в которых находился литий.<sup>58</sup> Электростатическое отталкивание между ионами лития и избыточными ионами никеля и уменьшение расстояния между слоями вследствие присутствия двух- и трехвалентного никеля приводят к значительному ухудшению обратимости процесса заряда–разряда.<sup>56, 59, 60</sup> К тому же никелат лития менее стабилен при перезаряде (из-за большей глубины циклирования и структурных изменений).<sup>61</sup>

Никелат лития имеет ту же структуру типа  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ , что и кобальтат лития, а именно упорядоченную структуру каменной соли с чередующимися слоями ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Ni}^{3+}$ , которые занимают октаэдрические пустоты в кубической плотнейшей упаковке ионов кислорода. Однако для трехвалентного никеля (электронная конфигурация  $t_{2g}^6 e_g^1$ ) проявляется эффект Яна–Теллера, поэтому несмотря на идентичность структур никелат и кобальтат лития ведут себя совершенно по-разному. Искажение октаэдров  $\text{NiO}_6$  под действием эффекта Яна–Теллера (разные длины связей  $\text{Ni}-\text{O}$ ) впервые было обнаружено в работе<sup>62</sup> при анализе тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения. Эти искажения носят локальный характер и в обычном рентгенофазовом анализе не проявляются. Таким образом, наблюдается локальное понижение симметрии от ромбоэдрической

до моноклинной. Согласно результатам расчетных работ<sup>63, 64</sup> моноклинное искажение, возникающее по мере деинтеркалирования лития, обусловлено совместным действием двух факторов: кооперативного эффекта Яна–Теллера и упорядочения вакансий ионов  $\text{Li}$ . Структурные искажения в конечном итоге оказывают решающее действие на способность никелата лития к обратимому интеркалированию–деинтеркалированию лития. Рассчитанная авторами работ<sup>63, 64</sup> фазовая диаграмма  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными,<sup>65–68</sup> однако следует подчеркнуть, что последовательность фазовых переходов в  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  в зависимости от глубины интеркалирования не установлена экспериментально так же достоверно, как это было сделано для кобальтата лития, и отмечаются некоторые противоречия.<sup>65–69</sup> Число чистых фаз, фиксируемых в системе в процессе заряда–разряда, варьируется от трех<sup>67</sup> до восьми (по расчетам *ab initio*).<sup>64</sup> Согласно данным экспериментальных<sup>65–68</sup> и расчетных<sup>63, 64</sup> работ в области  $0.75 < x < 1$  существует ромбоэдрическая фаза, в диапазоне значений  $0.4 < x < 0.75$  — моноклинная фаза. В этой области никелат лития обнаруживает хорошие электрохимические характеристики (область потенциалов приблизительно от 3.6–3.65 до 3.9–4.0 В). Заряд до потенциала 4.2 В приводит к существенным изменениям в структуре  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  с большим изменением объема и потере обратимости в процессе заряда–разряда.<sup>66, 68</sup> Фаза диоксида никеля  $\square\text{NiO}_2$  (см.‡) (пр. гр.  $R3m$ ) нестабильна в неводных растворителях при комнатной температуре.<sup>66</sup> Как и в случае катодов на основе кобальтата лития, наблюдаются также изменения поверхности частиц; это приводит к образованию микротрещин и в конечном итоге к разрушению катода.<sup>70, 71</sup> Термическое поведение  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  в полностью или частично заряженном состоянии изучено методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).<sup>72</sup> Показано, что для образцов с  $x \leq 0.25$  экзотермические пики разложения деинтеркалированных фаз наблюдаются при температурах выше 180°C, однако реакция начинается уже при комнатной температуре.

В работе<sup>50</sup> установлено, что допирование кобальтом стабилизирует структуру никелата лития и уменьшает отклонение от стехиометрии. Введение 3d-металла препятствует упорядочению лития по вакансиям и способствует уменьшению моноклинного искажения, тем самым стабилизируя структуру. Кривые заряда–разряда таких образцов имеют сглаженную форму, что свидетельствует о меньшем числе фазовых переходов в процессе интеркалирования–деинтеркалирования. Поэтому основные усилия исследователей сосредоточились на данном пути улучшения электрохимических характеристик литированного оксида никеля и изучения свойств допированных никелатов лития. В качестве допирующих элементов исследовали марганец,<sup>73–80</sup> кобальт,<sup>50, 81–86</sup> железо,<sup>87, 88</sup> алюминий,<sup>72, 89</sup> титан,<sup>74, 89</sup> медь,<sup>89</sup> магний.<sup>90</sup> Изучали также многокомпонентные системы с двумя допирующими элементами, например кобальт и галлий,<sup>58</sup> кобальт и алюминий,<sup>61, 91</sup> кобальт и титан,<sup>92</sup> кобальт и магний,<sup>91</sup> марганец и алюминий, марганец и кобальт, марганец и магний, марганец и титан,<sup>80</sup> галлий и магний,<sup>93</sup> и даже системы с тремя допантами.<sup>92</sup>

По данным, полученным рентгеновской спектроскопией *in situ* с синхротронным излучением, в образцах  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  сначала происходит быстрое и почти полное окисление никеля, а кобальт медленно окисляется в конце процесса заряда.<sup>83</sup> Допированные кобальтом образцы показывают большую термическую стабильность в полностью заряженном состоянии, а следовательно, более устойчивы к перезаряду.<sup>80</sup> Для подобных систем были исследованы струк-

‡ Символ  $\square$  означает вакансию.

турные изменения, происходящие под действием температуры (в интервале 50–150°C) в зависимости от содержания кобальта. Для одной и той же глубины разряда (одинакового параметра  $x$ ) в  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  ( $y \leq 0.30$ ) в элементах монетного типа CR2032 изменение соотношения параметров гексагональной решетки  $c:a$  (отражающего степень тригонального искажения) под воздействием температуры уменьшается с увеличением содержания кобальта.<sup>86</sup> По данным работ<sup>50, 94</sup> допированные кобальтом образцы  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  при циклировании показывают наименьшие изменения объема элементарной ячейки и обратимое интеркалирование–деинтеркалирование лития при более высоких скоростях при  $0.2 \leq y \leq 0.4$ . В то же время сообщалось об очень хороших показателях составов  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ ,<sup>85</sup>  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ,<sup>95</sup>  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$  (см.<sup>83</sup>) и составов, близких к ним. Практически при всех значениях  $y$  в интервале  $0.2 \leq y \leq 0.85$  твердые растворы  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  демонстрируют хорошие электрохимические характеристики.

Исследования твердых растворов  $\text{Li}(\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_2$  ( $y \leq 0.30$ ) с ромбоэдрической структурой методами рентгенофазового анализа и мёссбауэровской спектроскопии показали,<sup>87</sup> что введение железа предотвращает фазовый переход. При деинтеркалировании до  $x = 0.12$  наблюдается только окисление  $\text{Ni}^{2+}$ , затем мёссбауэровские спектры указывают на увеличение степени окисления железа, и одновременно трехвалентный никель окисляется до четырехвалентного. Однако с увеличением концентрации вводимого железа наблюдается заметное снижение удельной емкости, которое не может быть объяснено только снижением концентрации электрохимически активного никеля. Более того, напряжение заряда–разряда таких образцов несколько повышено и свидетельствует о более трудном окислении никеля в этом соединении по сравнению с чистым никелатом лития.

Ким и Амин<sup>89</sup> исследовали влияние степени окисления вводимого в никелат лития допанта (двух-, трех- и четырехвалентных ионов —  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$ ) на характеристики получаемого материала. Введение меди приводит не только к значительному уменьшению удельной емкости образца (поскольку медь электрохимически неактивна в этой области), но и значительно ухудшает способность к обратимому интеркалированию–деинтеркалированию лития. Кроме того, образцы, содержащие медь, склонны к образованию кубической решетки, а не слоистой. Введение алюминия приводит к образованию устойчивых твердых растворов, однако удельная емкость соединения, содержащего алюминий, также уменьшается с увеличением концентрации Al, хотя и в меньшей степени, чем в случае меди, и несколько ухудшается обратимость циклирования. Наконец, примесь титана в количестве 10–20%, вызывая незначительное (2.5–5%) уменьшение удельной емкости (до конечной емкости 187 и 161  $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  для напряжений 2.8 и 4.3 В соответственно), значительно повышает обратимость процесса заряда–разряда (100 циклов). Полученные результаты объясняются тем, что двухвалентная медь, как и никель, может размещаться в слое лития, что ухудшает электрохимические характеристики исходного никелата. Рентгенофазовый анализ методом Ритвельда образца  $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mg}_z)\text{O}_2$  показал,<sup>91</sup> что двухзарядный ион магния занимает места двухвалентного никеля в слое лития. Введение трехвалентного алюминия приводит к замещению ионов трехвалентного никеля в слое никеля и в лучшем случае никак не влияет на миграцию ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в слой лития. И, наконец, ионы  $\text{Ti}^{4+}$  компенсируют дефицит заряда и структурную нестабильность, обусловленную присутствием ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в слое лития.

Данные о влиянии алюминия, введенного в никелат лития, на структурные и электрохимические характеристики последнего неоднозначны. В работе<sup>61</sup> показано, что

$\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y)\text{O}_2$  в отличие от никелата лития не обнаруживает фазового перехода в процессе циклирования, может быть глубоко разряжен (при напряжении ниже 2.5 В), что увеличивает удельную емкость и обеспечивает долгое хранение в разряженном состоянии (после двух лет хранения при 40°C характеристики практически не меняются). Отмечено также, что введение алюминия положительно влияет на термическую стабильность при деинтеркалировании лития.<sup>61, 92</sup> Однако результаты исследования<sup>91</sup> свидетельствуют о том, что термическая стабильность мультидопированных образцов  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ , определенная методом ДСК, не обнаруживает зависимости температуры разложения от природы и концентрации второго (дополнительно к кобальту) допанта при одной и той же степени экстракции лития. Одновременно увеличение размера кристаллов приводит к повышению термической стабильности независимо от степени экстракции лития. Авторы работы<sup>72</sup> установили, что при замещении алюминием четверти атомов Ni ( $\text{Li}(\text{Ni}_{0.75}\text{Al}_{0.25})\text{O}_2$ ) подавляется экзотермическая реакция разложения, а следовательно, получаемое соединение более устойчиво к перегрузке. Достижимая удельная емкость катода из этого материала составила 150  $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ , однако авторы полагают, что его характеристики могут быть улучшены за счет оптимизации условий синтеза и формирования массы положительного электрода.

В последние годы интенсивно исследуются смешанные литированные оксиды на основе никеля и марганца.<sup>73–80</sup> Эти соединения можно отнести как к материалам на основе никеля ( $\text{LiNiO}_2$ ), так и к материалам на основе марганца ( $\text{LiMnO}_2$ ). Вместе с тем в отличие от кобальтата и никелата лития литированный оксид марганца  $\text{LiMnO}_2$  имеет слоистую ромбическую структуру (пространственная группа  $Pnmm$ ).<sup>95</sup> Вследствие различия структур никелата и манганата лития в системе Li–Ni–Mn–O долго не удавалось получить твердые растворы со слоистой ромбоэдрической структурой. Многочисленные работы появились лишь после того, как Макимура и Озуку<sup>73</sup> предложили использовать для синтеза этих систем двойной гидроксид никеля–марганца ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$  и  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  в соотношении 1:1). Впоследствии соединение  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  активно исследовалось, в том числе и теоретически (расчеты *ab initio*).<sup>95</sup> В интервале напряжений 4.5–2.0 В его удельная емкость составила 200  $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  при достаточно хорошей циклируемости образца;<sup>78</sup> кроме того, по сравнению с никелатом лития он более устойчив термически. Были синтезированы и изучены образцы оксида марганца–никеля других составов.<sup>75–77, 79</sup> Применяли и отличные от рассмотренного выше методы синтеза (см., например, работы<sup>75, 79</sup>) с использованием золь–гель-технологии с органическими кислотами в качестве хелатирующего агента. Полученные данные (в том числе и результаты неэмпирических расчетов<sup>95</sup>) показывают, что в  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  никель находится в двухвалентном состоянии, а марганец — в четырехвалентном. При интеркалировании и деинтеркалировании лития в процессе заряда–разряда в интервале между 4.5 и 2.0 В осуществляется двухэлектронный процесс окисления–восстановления никеля. Марганец при этом не меняет степени окисления. Отсутствие ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$ , вызывающих искажение вследствие эффекта Яна–Теллера и последующие структурные перестройки, делает это соединение стабильным при циклировании. Установлено,<sup>77</sup> что в интервале напряжений от 2.0 до 1.25 В возможно внедрение еще одного атома лития на формульную единицу с образованием соединения  $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  с гексагональной симметрией (пр. гр.  $P3m1$ ). Данное соединение отлично циклируется, но неустойчиво на воздухе, однако получение композитов на его основе (например, с  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (см.<sup>77</sup>)) частично устраняет эту проблему. Авторы работы<sup>77</sup> полагают, что форму с повышенным содержанием лития

можно использовать для разработки ЛИА нового типа, в которых фаза  $\text{Li}_2\text{MO}_2$  вводится для компенсации необратимых потерь первого цикла.

Совсем недавно было получено и исследовано<sup>96</sup> интересное соединение —  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ . Синтезированный из тройного гидроксида этот смешанный оксид обладает очень хорошими характеристиками: удельная емкость  $\sim 200 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  (2.5–4.5 В) при незначительном снижении емкости на протяжении 30 циклов заряда–разряда и повышенная термическая стабильность.

Следует также отметить работы по частичному замещению аниона кислорода в кислородной подрешетке никелата лития на фторид- или сульфид-анион. Для слоистого оксид-сульфида  $\text{LiNiS}_y\text{O}_{2-y}$  (см.<sup>97</sup>) значительно улучшается обратимость процесса заряда–разряда, хотя введение сульфидного аниона понижает удельную емкость образца (тем больше, чем выше концентрация  $\text{S}^{2-}$ ). О том, что введение фторидного аниона путем добавления HF к исходному материалу также улучшает циклируемость, впервые сообщили Озуку и Уеда с соавт.<sup>98</sup> Аналогичные результаты были получены и в работе<sup>99</sup>. Синтезированные образцы  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{F}_y\text{O}_{2-y}$  ( $y = 0.015$ ,  $z = 0.06$ ) продемонстрировали лучшую обратимость при циклировании, чем незамещенные образцы. В работе<sup>99</sup> было исследовано влияние совместного допирования катиона и аниона. Лучшими характеристиками обладало соединение  $\text{Li}_{1.075}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.17}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$ , полученное твердофазным синтезом: начальная емкость  $182 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  с потерей емкости при циклировании (100 циклов) всего 2.8%. Эти результаты позволяют предположить, что и катионное, и анионное замещение вносят свой вклад в улучшение циклируемости образца.

Из всего сказанного выше очевидно, что для никелата лития метод получения имеет еще большее значение, чем для кобальтата лития. Проведенные исследования влияния природы исходных веществ, температуры синтеза, времени тепловой обработки показали, что уменьшению отклонения от стехиометрии способствует использование более реакционноспособных исходных веществ и относительно низкие (600–700°C) температуры.<sup>56</sup> При определенных условиях<sup>56, 69</sup> могут быть получены образцы, которые выдерживают большое число циклов заряда–разряда (более 50 циклов; потеря емкости менее 0.12% за цикл).<sup>69</sup> Изучение влияния размера частиц и распределения частиц по размерам в образцах  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ , полученных твердофазным синтезом, на их электрохимические характеристики<sup>82</sup> показало, что эти параметры тесно связаны. Установлено, что кулоновская эффективность первого цикла тем больше, чем меньше размер частиц; величина удельной емкости при этом почти не меняется. Так же как и в случае кобальтата лития, сравнение образцов, полученных твердофазным синтезом и золь–гель-методом, подтверждает, что большая гомогенность исходных реагентов и меньший размер частиц достигаются в золь–гель-методе. В золь–гель-методе, как правило, в качестве исходных веществ используют водные растворы солей никеля и допирующего металла, гидроксид никеля и раствор аммиака как комплексообразующий агент. По данным авторов работы<sup>84</sup> наиболее важными параметрами синтеза для получения образцов с заданными свойствами являются концентрация аммиака и pH раствора. В качестве комплексообразующего агента в синтезе по золь–гель-технологии применяют также органические кислоты.<sup>75, 79</sup>

Для повышения плотности энергии ЛИА важно использовать материалы как с высокой удельной емкостью, так и с высокой плотностью. Чем выше степень кристалличности и крупнее размеры частиц, тем больше насыпная плотность материала, но одновременно тем меньше удельная емкость образца. Насыпная плотность тесно связана с морфологией частиц, их размерами, распределением по размерам. Однако

при одной и той же степени кристалличности материала насыпной вес больше при сферической форме частиц. Так, благодаря использованию  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  с частицами сферической формы были значительно улучшены характеристики катода для никель-гидридных батарей.<sup>84</sup> Были синтезированы образцы допированного кобальтом никелата лития  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  с частицами квазисферической формы с узким диапазоном распределения по размерам.<sup>84</sup> Это позволило увеличить насыпной вес  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  до  $3.24 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  вместо обычных  $2.3 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  для промышленных образцов этого материала. Проведенное электрохимическое тестирование полученных образцов и сравнение их с промышленными образцами фирмы «Merck» (кристаллы нерегулярной формы с широким разбросом частиц по размерам) показало, что  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  с частицами сферической формы имеет не только высокий насыпной вес, но и хорошие показатели при циклировании в диапазоне 3.0–4.3 В ( $217 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  в первом цикле и разрядная емкость  $172 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  при циклировании по сравнению с 210 и  $165 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  соответственно для промышленного образца).

#### IV. Литий-марганцевая шпинель и материалы на основе шпинели

Среди рассматриваемых катодных материалов литированные оксиды марганца и их производные наиболее дешевы и доступны. К их достоинствам относятся также достаточно высокое напряжение разряда, высокая термическая устойчивость, особенно в заряженном состоянии, и нетоксичность. Поэтому соединения этого класса активно исследуются и широко обсуждаются в литературе.

Следует отметить, что система Li–Mn–O значительно сложнее, чем системы Li–Co–O и Li–Ni–O, и насчитывает более десятка стабильных соединений с различными структурой, степенью окисления марганца и дефектностью.<sup>100</sup> На рис. 2 представлено изотермическое сечение фазовой диаграммы тройной системы Li–Mn–O (см.<sup>100</sup>) с указанием «путей» электрохимического внедрения и экстракции лития (пунктирные линии; над ними отмечено соответствующее данному процессу среднее напряжение заряда–разряда) и соединений (буквами T и C обозначены тригональные и кубические структуры). Интеркалирование–деинтеркалирование лития возможно на образцах между  $\lambda\text{-MnO}_2$  ( $\square\text{Mn}_2\text{O}_4$ , устойчивое соединение) и  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (при 4 В),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и  $\text{LiMnO}_2$  ( $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ) (при 3 В),  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_7\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  (два последних соединения можно представить как  $\text{LiMn}_{1.67}\text{Li}_{0.33}\text{O}_4$  и  $\text{Li}_2\text{Mn}_{1.67}\text{Li}_{0.33}\text{O}_4$ ).

Среди перечисленных выше соединений наибольшее внимание исследователей привлекает литий-марганцевая шпинель

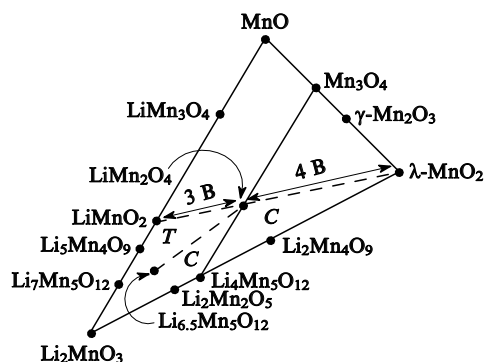


Рис. 2. Изотермическое сечение фазовой диаграммы тройной системы Li–Mn–O.<sup>100</sup>

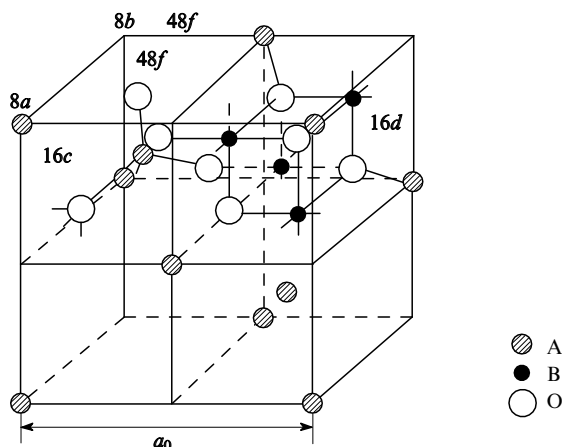


Рис. 3. Схематическое изображение структуры шпинели типа  $A[B_2]O_4$ .

нель  $LiMn_2O_4$ . Шпинель кристаллизуется в кубической сингонии (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ). Кристаллическая структура нормальной шпинели  $A[B_2]O_4$  представлена на рис. 3. Анионы кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку, а катионы локализованы в тетраэдрических и октаэдрических пустотах. Возможны два предельных типа размещения катионов. В нормальных шпинелях атомы А занимают тетраэдрические позиции (8a), а катионы В — октаэдрические (16d). В обратных шпинелях атомы А и половина атомов В находятся в октаэдрических позициях, остальные атомы В — в тетраэдрических. Между этими двумя вариантами может существовать непрерывный ряд промежуточных структур. Именно возможность различных вариантов размещения катионов и образования вакансий (дефектные структуры) обуславливает способность шпинельных структур сохранять устойчивость для различных катионов с переменной валентностью. По этой же причине шпинельная структура  $LiMn_2O_4$  способна принимать ионы лития как в октаэдрические, так и в тетраэдрические позиции.<sup>101</sup> При этом в структуре шпинели существует «иерархия» пустот, что предполагает немонокотное изменение разрядных характеристик катодов на их основе при отсутствии кинетических затруднений.<sup>102</sup>

Действительно, электрод с рабочим напряжением 4 В образуется при электрохимическом интеркалировании — деинтеркалировании лития в тетраэдрические позиции 8a шпинели  $Li_xMn_2O_4$  (в случае нормальной шпинели).<sup>103</sup> При  $x > 1$  (по данным авторов работы<sup>100</sup> при  $x > 1.08$ ) начинается перемещение лития в октаэдрические позиции. Процесс проходит при напряжении 3 В и приводит к образованию слоистой ромбической фазы  $LiMnO_2$ . В принципе, если рассматривать процесс в целом от  $\lambda$ - $MnO_2$  до  $LiMnO_2$ , то последнее соединение теоретически могло бы быть отличным катодным материалом с расчетной емкостью  $285 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ . Однако два различных электрохимических механизма обуславливают два плато при 3 и 4 В с очень большой разницей напряжений. С практической точки зрения материал с такими характеристиками интереса не представляет.<sup>25</sup> Отмеченный фазовый переход первого рода обусловлен увеличением концентрации ионов  $Mn^{3+}$ , при этом кооперативный эффект Яна — Теллера увеличивается и приводит к тетрагональному искажению и последующим структурным изменениям.

В целом в процессе заряда — разряда материала со стехиометрическим составом  $LiMn_2O_4$  в области 3.5–4.5 В фиксируются следующие изменения.<sup>104</sup> Литий электрохимически экстрагируется и внедряется при  $\sim 4$  В в две стадии, разделенные небольшой ступенью в 0.1 В при  $x = 0.45$ –0.6 (соот-

ветственно 4.05 и 4.15 В). Наличие этой ступени на кривой заряда — разряда объясняется упорядочением половины оставшихся ионов лития по тетраэдрическим позициям,<sup>105</sup> что вносит вклад в постепенное снижение удельной емкости шпинели. В области  $x$  между 1 и 0.5 сосуществуют две фазы, и в области  $x$  меньше  $\sim 0.5$  также сосуществуют две кубические фазы  $Li_xMn_2O_4$  с  $x$  равным 0.15 и 0.4.<sup>104</sup>

Структурные и фазовые переходы, происходящие в процессе циклирования, особенно в области высокого напряжения, сопровождаются большими изменениями в объеме катодного материала и в конечном итоге приводят к необратимым изменениям катода. Среди недостатков шпинели  $Li_xMn_2O_4$  следует отметить также ее более низкую теоретическую удельную емкость ( $148 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ), снижение емкости при хранении, особенно при повышенных температурах, и возможное растворение в неорганическом растворителе в присутствии влаги.

Шпинель нестехиометрического состава  $Li_{1+x}Mn_2O_4$  демонстрирует значительно лучшую обратимость процесса циклирования.<sup>106</sup> Ступенька на кривой циклирования исчезает, что свидетельствует о гомогенности структуры нестехиометрической шпинели и объясняется тем, что увеличение вакансий марганца приводит к некоторому увеличению прочности связи  $Mn-O$ , и окружение ионов лития в тетраэдрических позициях изменяется.

Следует заметить, что свойства литий-марганцевой шпинели очень сильно зависят от способа получения.<sup>18, 103, 106–111</sup> Однофазные образцы получают в диапазоне  $0.9 < x < 1.15$ .<sup>18</sup> Чем выше температура синтеза или (при получении образцов методом закалки) чем выше температура, от которой проводится закалка, а также чем быстрее проводится охлаждение, тем больше параметр  $a$  кубической решетки шпинели и больше дефицит ионов кислорода. Потеря кислорода ведет к тетрагональному искажению решетки шпинели. С повышением температуры закалки шпинели  $LiMn_2O_4$  сначала появляется область, в которой сосуществуют две фазы (840–890°C), затем область существования одной тетрагональной фазы (895–910°C) и, наконец, при температуре выше 910°C — область смеси фаз (основная — ромбический  $LiMnO_2$ ). Переход из шпинельной фазы в тетрагональную обратим. В шпинелях, синтезированных при низкой температуре, больше содержание кислорода и меньше концентрация трехвалентного марганца, что несколько уменьшает удельную емкость образца, но улучшает его циклируемость за счет уменьшения искажения, вызванного эффектом Яна — Теллера.<sup>107, 108</sup> Показано также, что и анионная, и катионная нестехиометрия зависит не только от температуры синтеза, но и природы используемых исходных веществ.<sup>109, 110</sup> Анионная нестехиометрия влияет на свойства  $LiMn_2O_4$  больше, чем катионная нестехиометрия (отношение  $Li/Mn$ ).<sup>111</sup> Имеются данные<sup>108, 112</sup> о хорошей циклируемости образцов разупорядоченных дефектных шпинелей с нестехиометрией  $Li/Mn < 1$  (со средней удельной емкостью при циклировании  $120 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ).

Для получения литий-марганцевой шпинели используются разнообразные методы синтеза: различные варианты твердофазного синтеза,<sup>103, 106, 109, 111</sup> в том числе с применением механохимической обработки,<sup>113–115</sup> синтез в микроволновой печи,<sup>116</sup> золь — гель-метод с разными исходными веществами и хелатирующими агентами (например, лимонная, полиакриловая и стеариновая кислоты),<sup>107, 110, 117, 118</sup> метод получения с использованием исходного реагента в виде масляной эмульсии.<sup>119</sup> Разработка методов синтеза в основном направлена на получение более однородной по составу и по размеру частиц, нестехиометрической по литию и кислороду шпинельной фазы.

Для устранения перечисленных выше недостатков литий-марганцевой шпинели применяют методы модификации



состава (катионное и анионное допирование, как в рассмотренных выше кобальтате и никелате лития) и поверхности, а также используют нестехиометрические составы.

Модификацию поверхности проводят как с целью формирования защитной пленки, препятствующей растворению катодного материала в электролите, например путем инкапсулирования поверхности частиц  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  боратом лития, так и для непосредственного воздействия на активные центры поверхности литий-марганцевой шпинели, например обработкой поверхности ацетилацетоном.<sup>120</sup> Кроме того, модификацию поверхности  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  проводят также для компенсации потерь в первом цикле заряда–разряда. Так, по данным авторов работы<sup>121</sup> нанесение на поверхность  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  кобальтата лития путем использования его в виде микроэмульсии привело к уменьшению потерь удельной емкости с 12 до 5% за 100 циклов. В работе<sup>122</sup> предложено использовать для компенсации потерь первого цикла добавки (в объеме)  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , обладающего необратимой, но высокой удельной емкостью ( $320\text{--}340 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ).

Многочисленные работы посвящены модификации литий-марганцевой шпинели путем допирования. В качестве допирующих элементов изучены  $\text{Co}$ ,<sup>108, 123–127</sup>  $\text{Ni}$ ,<sup>81, 123, 124, 127–130</sup>  $\text{Cr}$ ,<sup>124, 127, 129, 131–136</sup>  $\text{Fe}$ ,<sup>123, 137</sup>  $\text{Al}$ ,<sup>137, 138</sup>  $\text{Mg}$ ,<sup>137, 139</sup>  $\text{Cu}$  (см.<sup>137</sup>) и другие элементы; допирование двумя элементами рассмотрено в работах<sup>137, 139, 140</sup>. Исследования проводили методами рентгенографии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ЭПР, ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием, рентгеновской спектроскопии с исследованием тонкой структуры, электронной микроскопии, нейтрографии, ДСК, циклической вольтамперометрии; проводили также электрохимические испытания.

В перечисленных работах влияние вводимого металла  $\text{M}$  в  $\text{Li}[\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x]\text{O}_4$  изучено в областях существования однофазных продуктов со структурой шпинели во всем ряду концентраций. Результаты большинства работ свидетельствуют о том, что частичное замещение марганца в позициях  $16d$  приводит к уменьшению искажения, вызванного эффектом Яна–Теллера, и стабилизации структуры шпинели, а также уменьшает снижение удельной емкости образцов при высоком напряжении ( $>4 \text{ В}$ ). Кроме того, ступенька на кривой заряда–разряда при  $x \approx 0.5$ , как правило, «сглаживается», что, по-видимому, можно объяснить, как и в случае нестехиометрических образцов шпинели (последние можно рассматривать как допированные литием), изменением прочности связи  $\text{Mn}–\text{O}$  и окружения ионов лития в тетраэдрических позициях. При высоких концентрациях вводимого заместителя ионы допантов могут частично занимать позиции  $8a$  лития<sup>123, 137</sup> (частично обращенная шпинель). Увеличение степени замещения позиций  $8a$  с увеличением концентрации допанта препятствует миграции ионов лития и понижает удельную емкость катодного материала.<sup>137</sup>

Допирование (например, хромом) приводит также к повышению коэффициента диффузии лития,<sup>136</sup> позволяя увеличить плотность тока, при котором проводится заряд–разряд. Следует отметить, что в интервале напряжений  $2.5\text{--}4.5 \text{ В}$  происходит процесс окисления–восстановления марганца. Вводимый допант при этом «не работает», поэтому при улучшении обратимости процесса электрохимического интеркалирования–деинтеркалирования лития удельная емкость материала тем меньше, чем больше концентрация вводимого металла (см., например, работы<sup>125, 126, 134, 136</sup>).

Одновременное введение анионных ( $\text{S}^{2-}$ ) и катионных ( $\text{Mg}^{2+}$ ) заместителей приводит к очень хорошим результатам с точки зрения обратимости процесса, но значительно (до  $85 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ) снижает удельную емкость образца.<sup>139</sup>

Следует отметить еще одну не упомянутую ранее особенность литий-марганцевой шпинели — низкотемпературный

фазовый переход в ромбическую фазу при  $280\text{--}285 \text{ К}$ .<sup>140, 141</sup> Посредством мультидопирования (кобальтом и никелем) удается подавить этот фазовый переход,<sup>141</sup> поскольку он также обусловлен искажениями, вызванными эффектом Яна–Теллера; таким образом можно обеспечить использование ЛИА при низких температурах.

После того как появились электролиты, устойчивые при высоких напряжениях, было установлено, что при циклировании допированных образцов до  $5.1\text{--}5.2 \text{ В}$  на кривой циклирования появляется второе протяженное плато (при  $\sim 4.7\text{--}4.8 \text{ В}$ ).<sup>81, 123, 127, 137</sup> Его появление связывают с процессом окисления–восстановления металла-допанта,<sup>123, 127</sup> что установлено в том числе с использованием анализа тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения.<sup>127</sup> Обратимость этого процесса при  $\sim 4.7\text{--}4.8 \text{ В}$  сильно зависит от степени кристалличности и морфологии частиц и максимальна для частиц квазисферической формы.<sup>123</sup>

Данные о влиянии морфологии, размеров и распределения по размерам частиц катодного вещества обсуждались в предыдущих разделах, посвященных кобальтату и никелату лития. Необходимо упомянуть еще одну работу,<sup>142</sup> в которой эти вопросы исследованы очень подробно. В ней показано, что при высокой скорости циклирования литий-марганцевой шпинели решающее значение имеет не столько размер частиц, сколько их морфология, и более крупные, но пористые частицы с большой поверхностью обладают лучшими электрохимическими характеристиками, не растрескиваются в процессе циклирования и не приводят к большому изменению объема катода.

## V. Другие материалы с номинальным напряжением 4 В

Несмотря на то что главная цель настоящего обзора состоит в обсуждении катодных материалов на основе кобальтата и никелата лития и литий-марганцевой шпинели — соединений, признанных в настоящее время основными кандидатами для использования в литий-ионных аккумуляторах,<sup>143</sup> — полезно рассмотреть немногочисленную группу других материалов для ЛИА с напряжением 4 В.

Следует отметить, что продолжают попытки использовать материалы на основе слоистых соединений марганца, которые часто получают искусственным путем (например, с помощью ионного обмена), чтобы их структура была максимально близка к хорошо циклирующимся структурам кобальтата и никелата лития.<sup>73–80, 144–148</sup> Все они, как правило, стабилизированы допированием различными металлами, например алюминием,<sup>145</sup> железом, магнием, кобальтом,<sup>146</sup> хромом,<sup>147, 148</sup> но чаще всего никелем.<sup>73–80</sup> Свойства таких систем подробно рассмотрены в разделе III на примере соединений с никелем.

Предпринимались попытки создания катода на основе слоистой ромбической фазы  $\text{LiFeO}_2$ . Однако процесс заряда–разряда в этих соединениях не является обратимым в силу нестабильности  $\text{Fe}^{4+}$  в  $\text{Li}_x\text{FeO}_2$  по отношению к электролиту.<sup>25</sup>

Недавно в работе<sup>149</sup> сообщалось о новом катодном материале в системе  $\text{Li}–\text{Cr}–\text{Ti}–\text{O}$ . Полученный слоистый материал имеет структуру, подобную структурам  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , и представляет собой твердый раствор между  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  и  $\text{LiCrO}_2$  общего состава  $\text{Li}_3\text{CrTiO}_5$  ( $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2]$ ). Образцы были индицированы в моноклинной сингонии (пространственная группа  $C2/m$ ). Исследования показали, что в этом соединении проходит окислительно-восстановительный процесс с участием хрома ( $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ ) в интервале напряжений  $2.0\text{--}4.8 \text{ В}$  при очень хорошей обратимости процесса циклирования. Такие же

результаты (с электрохимически активным хромом) были получены в работе<sup>148</sup> для соединения  $\text{LiMn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_2$ .

В последнее время появились работы, в которых активно обсуждаются перспективы применения соединения  $\text{LiFePO}_4$ .<sup>150–153</sup> Этот материал дешев, безопасен, имеет высокую плотность энергии и достаточно привлекателен с точки зрения рабочего напряжения (3.5 В), но обладает исключительно низкой электронной проводимостью. Однако было показано,<sup>151</sup> что введение в очень небольшом количестве (не более 1%) допирующего металла (Zn, Nb, Mg) и нестехиометрия по литию приводят к увеличению электронной проводимости в  $10^8$  раз.

## VI. Возможность использования метастабильных супраструктур

Анализ литературных данных показывает, что большинство исследователей стремится к получению материала положительного электрода на основе однофазных систем или твердых растворов. Однако, как уже было отмечено в предыдущем разделе обзора (см., например, работу<sup>77</sup>), изучается также возможность использования в качестве катодного материала сложных многофазных систем на основе оксидов кобальта, никеля и марганца, в том числе систем с мультидопированием. Так, авторы работы<sup>77</sup> исследовали электрохимическое поведение композитов  $\text{LiMO}_2 \cdot \text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Co, Ni, Mn; M}' = \text{Ti, Zr, Mn}$ )<sup>77, 154, 155</sup> и установили, что добавка  $\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$  повышает стабильность материала положительного электрода. Показано,<sup>156</sup> что добавление  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  к литий-марганцевой шпинели  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  уменьшает растворение шпинели в электролите и потери емкости при хранении при повышенных температурах. Имеется также ряд патентов, в которых разработаны материалы положительного электрода для литий-ионных аккумуляторов на основе смеси литированных оксидов. Так, в патенте<sup>157</sup> для повышения стабильности емкостных характеристик при циклировании и устойчивости в условиях перезаряда предлагается использовать смесь  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{M}_r\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Al, Ti, W, Cr, Mo, Mg, Ta, Si}$  или их комбинации) с литий-марганцевой шпинелью  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{M}'_r\text{O}_4$  ( $\text{M}' = \text{Cr, Ti, W, Ni, Co, Fe, Sn, Zn, Zr, Si}$  или их комбинации). В патенте японской фирмы «Fujii Photo Film»<sup>158</sup> также предлагается использовать смесь двух литированных оксидов: кобальтата лития  $\text{Li}_{1-y}\text{CoO}_2$  ( $0.1 \leq y \leq 1$ ) и шпинели  $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0.1 \leq x \leq 1$ ). Материалы одновременно наносятся на алюминиевую фольгу; один из слоев расширяется при разряде, а второй сжимается. Материал обеспечивает высокую начальную емкость, стабильные характеристики при циклировании и исключает течи электролита. Многофазные системы, состоящие из литий-марганцевой шпинели и литированных оксидов  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{O}_4$  и  $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Co, Mn, Al}$ ), предложены исследователями из японской фирмы «NEC Corporation»<sup>159</sup> для улучшения циклируемости, стабильности при хранении и безопасности литий-ионных аккумуляторов. Авторы патента<sup>160</sup> для повышения стабильности при повышенных температурах при разряде и перезаряде с сохранением высоких энергетических характеристик предложили в качестве материала положительного электрода композит из двух соединений:  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$  ( $0 < x < 2$ ;  $0.8 < y < 1.2$ ;  $\text{M} = \text{Fe}$  или  $\text{Fe}_2\text{Mn}_{1-x}$ ) и одного из литированных оксидов  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  или  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  с более положительным потенциалом интеркалирования – деинтеркалирования лития, чем у  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{PO}_4$ .

С нашей точки зрения, наряду с анализом всех возможных практических подходов к созданию таких многофазных систем (и твердых растворов) полезно попытаться осмыслить механизмы, по которым формируются эти композиции, и проанализировать процессы, происходящие при формиро-

вании смесей эвтектических составов и твердых растворов. Следует отметить, что согласно литературным данным эвтектические составы пока не исследовались в качестве возможных катодных материалов, хотя они представляют несомненный интерес. В последние годы коллектив, в который входят авторы данного обзора, выполнил ряд работ, направленных на выяснение механизмов самоорганизации структур типа супрамолекулярных ансамблей в ряде двухфазных оксидных и селенидных систем. В обзоре<sup>161</sup> было предложено рассматривать структуру сформированных эвтектик и твердых растворов как супрамолекулярную структуру, образовавшуюся в результате самоорганизации несоответственных (что относится к рассмотренным многофазным композициям материала положительного электрода) взаимодействующих структур компонентов. Экспериментальные исследования некоторых эвтектических оксидных ( $\text{PbO} - \text{ZnO}$ ,  $\text{PbO} - \text{Mo}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO} - \text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO} - \text{V}_2\text{O}_5$ )<sup>162</sup> и селенидных ( $\text{GaSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3$ ) (см.<sup>163</sup>) систем показали возможность такой самоорганизации и формирования аномальных фаз за счет взаимодействия их компонентов. Работа включала также теоретическую часть, в которой процесс формирования супрамолекулярных ансамблей был рассмотрен в рамках статического варианта модели Френкеля – Конторовой для конечных систем.<sup>164–166</sup> В этой модели абстрактные термодинамические критерии, такие как поверхностная энергия или поверхностное натяжение, заменены реальными параметрами взаимодействующих структур — несоответственностью, жесткостью и потенциалом взаимодействия. Результаты аналитического и численного моделирования в рамках этого подхода позволили сделать некоторые весьма существенные выводы, касающиеся механизмов механохимических воздействий на взаимодействующие субструктуры, проследить за изменениями параметров модели в зависимости от температуры, установить характеристики возбужденных состояний системы, а следовательно, зависимость от условий синтеза. Было показано, что в таких системах при определенных условиях наблюдается целый ряд очень устойчивых метастабильных состояний. Исследование было проведено для случая одномерной несоответственности, но его результаты могут быть использованы для объяснения некоторых феноменов, наблюдаемых при исследовании эвтектических составов и твердых растворов.

С нашей точки зрения предложенный подход к проблеме формирования самоорганизующихся несоответственных взаимодействующих структур эвтектических композиций может быть распространен и на многофазные оксидные материалы положительного электрода литий-ионных аккумуляторов. Задача заключается в том, чтобы подобрать многофазную композицию, которая в процессе циклирования обратимо переходила бы из одной метастабильной структуры в другую без существенных кинетических барьеров и значительных изменений объема кристаллической решетки этих метастабильных структур. Понимание механизмов самоорганизации таких многофазных композиций (в том числе в рамках модели Френкеля – Конторовой) открывает возможности для оптимизации путей формирования рассматриваемых супраструктур и подбора входящих в их состав компонентов.

## VII. Заключение

Интенсивность исследований, направленных на улучшение эксплуатационных характеристик литий-ионных аккумуляторов, постоянно возрастает. Как уже отмечалось выше, количество публикаций достигает нескольких тысяч.<sup>15</sup> Следует отметить также большое число патентов, посвященных этой тематике. Несмотря на неполный объем отобранной информации, проведенный анализ позволяет проследить современные направления усовершенствования литий-ионных аккумуля-

муляторов. Оптимизация ЛИА касается всей реакторной части, а также материалов для изготовления анода и катода, причем в большей степени это относится к материалу положительного электрода. Можно отметить относительное уменьшение в последние 3–4 года числа работ по изучению материала отрицательного электрода, тогда как количество работ, посвященных катодному материалу, последние 5–7 лет остается приблизительно постоянным.

Основным направлением исследований в области катодных материалов является разработка соединений или композиций, способных заменить дорогой, дефицитный и канцерогенный кобальтат лития на более дешевые, доступные и безопасные материалы. Ставятся также задачи улучшения зарядно-разрядных характеристик материала катода (емкостных и энергетических); повышения обратимости зарядно-разрядного процесса; улучшения циклируемости и стабильности (структурной и при повышенных температурах); повышения скорости заряда или разряда; возможности эксплуатации при пониженных температурах; технологичности изготовления электрода; повышения безопасности работы.

Большинство ведущих исследовательских лабораторий и фирм идут при этом по пути усложнения материала положительного электрода. В частности, много работ посвящено мультидопированию, когда рассматриваются одновременное введение двух или более допантов, в том числе в сочетании с анионным замещением. Это относится прежде всего к литий-марганцевой шпинели, причем многие образцы замещенной шпинели рассматриваются с точки зрения возможности использовать их в качестве катодов в области напряжения 5 В. Много внимания уделяется никель-марганцевым оксидам, в том числе с добавлением других элементов  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{M}_y\text{O}_2$  ( $M = \text{Al, Ti, W, Cr, Mo, Mg, Ta}$  и др.), и смешанным тройным оксидам  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ , иногда также мультидопированным.

Помимо соединений, представляющих собой твердые растворы, например системы  $x\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3(1-x)\text{LiMO}_2$  ( $M' = \text{Mn, Ti, Zr, Ru}$  и  $M = \text{Mn, Ni, Co}$ ), в работах лаборатории Текерея<sup>154, 155, 167</sup> рассматриваются многофазные композиции, представляющие собой смесь различных оксидов. И, наконец, во многих лабораториях мира в настоящее время активно проводятся исследования  $\text{LiFePO}_4$ ,<sup>167</sup> в том числе как компонента многофазных систем.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 03-03-32467 и 02-03-32135).

## Литература

1. M.S. Whittingham. *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 315 (1976)
2. M.S. Whittingham. *Prog. Solid State Chem.*, **12**, 1 (1978)
3. P.Palvadeau, L.Coic, J.Rouxel, J.Portier. *Mater. Res. Bull.*, **13**, 221 (1978)
4. D.W.Murphy, P.A.Christian, F.J.DiSalvo, J.N.Carides. *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 497 (1979)
5. G.L.Holleck, J.R.Driscoll. *Electrochim. Acta*, **22**, 647 (1977)
6. D.W.Murphy, F.J.DiSalvo, J.N.Carides, J.V.Waszczak. *Mater. Res. Bull.*, **13**, 1395 (1978)
7. K.Mizushima, P.C.Jones, P.J.Wiseman, J.B.Goodenough. *Mater. Res. Bull.*, **15**, 783 (1980)
8. M.Lazzari, B.Scrosati. *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 773 (1980)
9. J.M.Tarascon. *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2089 (1985)
10. T.Nagaura, K.Tozawa. *Prog. Batteries Solar Cells*, **9**, 209 (1990)
11. R.Fong, U.Von Sacken, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2009 (1990)
12. J.M.Tarascon, D.Guyomard. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2864 (1991)
13. R.Kanno, Y.Takeda, T.Ichikawa, K.Nakanishi, O.Yamamoto. *J. Power Sources*, **26**, 535 (1989)
14. M.Mohri, N.Yanagisawa, Y.Tajima, H.Tanaka, T.Mitate, S.Nakajima, M.Yosida, Y.Yoshimoto, T.Suzuki, H.Wada. *J. Power Sources*, **26**, 545 (1989)
15. R.N.Kostoff, R.Tshiteya, K.M.Pfeil, J.A.Humenik. *J. Power Sources*, **110**, 163 (2002)
16. T.Iwahori, Y.Ozaki, A.Funahashi, H.Momose, I.Mitsuishi, S.Shiraga, S.Yoshitake, H.Awata. *J. Power Sources*, **81–82**, 872 (1999)
17. M.Broussely. In *Proceedings of the 5th China International Battery Fair (CIBF2001)*. Beijing, China, 2001. P. 113
18. D.Guyomard, J.M.Tarascon. *Solid State Ionics*, **69**, 222 (1994)
19. G.G.Amatucci, J.M.Tarascon, L.C.Klein. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1114 (1996)
20. J.N.Reimers, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2091 (1992)
21. T.Ohzu, A.Ueda. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2972 (1994)
22. H.Wang, B.Huang, D.R.Sadoway, Y.-M.Chiang. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 473 (1999)
23. H.Gabrisch, R.Yazami, B.Fultz. *J. Power Sources*, **119–121**, 674 (2003)
24. И.А.Кедринский, В.Г.Яковлев. *Li-ионные аккумуляторы*. ИПК «Платина», Красноярск, 2002
25. M.Broussely, P.Biensan, B.Simon. *Electrochim. Acta*, **45**, 3 (1999)
26. M.Broussely, S.Herreyre, P.Biensan, P.Kasztejna, K.Nechev, R.J.Staniewicz. *J. Power Sources*, **97–98**, 13 (2001)
27. Y.Ozawa, R.Yazami, B.Fultz. *J. Power Sources*, **119–121**, 918 (2003)
28. R.Yazami, Y.F.Reynier. *Electrochim. Acta*, **47**, 1217 (2002)
29. Z.S.Peng, C.R.Wan, C.Y.Jiang. *J. Power Sources*, **72**, 215 (1998)
30. C.Julien, S.Gastro-Garsia. *J. Power Sources*, **97–98**, 290 (2001)
31. Н.В.Косова, В.Ф.Ануфриенко, Т.В.Ларина, Е.Т.Девяткина. *Химия в интересах устойчивого развития*, **9**, 235 (2001)
32. S.-W.Jang, H.-Y.Lee, S.-J.Lee, H.-K.Baik, S.-M.Lee. *Mater. Res. Bull.*, **38**, 1 (2003)
33. C.Julien, S.S.Michael, S.Ziolkiewicz. *Int. J. Inorg. Mater.*, **1**, 29 (1999)
34. О.А.Брылев, О.А.Шляхтин, И.В.Архангельский. В кн. *Доклады Всероссийской конференции «Химия твердого тела и новые материалы»*. Екатеринбург, 1996. С. 149
35. Пат. 6383235 США (2002)
36. H.Yan, X.Huang, Z.Lu, H.Huang, R.Xue, L.Chen. *J. Power Sources*, **68**, 530 (1997)
37. M.Menetrier, I.Saadoune, S.Levasseur, C.Delmas. *J. Mater. Chem.*, **9**, 1135 (1999)
38. N.Imanishi, M.Fujiyoshi, Y.Takeda, O.Yamamoto, M.Tabuchi. *Solid State Ionics*, **118**, 121 (1999)
39. M.Carewska, S.Scaccia, F.Croce, S.Arumugam, Y.Wang, S.Greenbaum. *Solid State Ionics*, **93**, 227 (1997)
40. M.P.J.Peeters, M.J.Van Bommel, P.M.C.Neilten-ten Wolde, H.A.M.Van Hal, W.C.Keur, A.P.M.Kentgens. *Solid State Ionics*, **112**, 41 (1998)
41. N.V.Kosova, V.V.Kaichev, V.I.Bukhtiyarov, D.G.Kellerman, E.T.Devyatkina, T.V.Larina. *J. Power Sources*, **119–121**, 669 (2003)
42. N.Imanishi, M.Fujii, A.Hirano, Y.Takeda. *J. Power Sources*, **97–98**, 287 (2001)
43. S.Levasseur, M.Menetrier, I.Suard, C.Delmas. *Solid State Ionics*, **128**, 11 (2000)
44. G.Ceder, M.K.Aydinol, A.F.Kohan. *Comput. Mater. Sci.*, **8**, 161 (1997)
45. M.K.Aydinol, A.F.Kohan, G.Ceder. *J. Power Sources*, **68**, 664 (1997)
46. C.Wolverton, A.Zunger. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **57**, 2242 (1998)
47. C.Wolverton, A.Zunger. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2424 (1998)
48. C.Wolverton, A.Zunger. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 606 (1998)
49. A.Van der Ven, M.K.Aydinol, G.Ceder, G.Kresse, J.Hafner. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **58**, 2975 (1998)
50. C.Delmas, I.Saadoune. *Solid State Ionics*, **53–56**, 370 (1992)
51. R.J.Gummow, M.M.Thackeray. *Solid State Ionics*, **53–56**, 681 (1992)

52. R.Alcantara, P.Lavela, J.L.Tirado, R.Stoyanova, E.Zhecheva. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 730 (1998)
53. G.Ceder, Y.M.Chiang, D.R.Sadoway, M.K.Aydinol, Y.I.Jang, B.Huang. *Nature (London)*, **392**, 694 (1998)
54. Y.I.Jang, B.Y.Huang, H.F.Wang, G.R.Maskaly, G.Ceder, D.R.Sadoway, J.M.Chiang, H.Liu, H.Tamura. *J. Power Sources*, **81**, 589 (1999)
55. G.M.Ehrlich, F.J.Puglia, R.Gizendanner, B.Hellen, C.Marsh. *J. Power Sources*, **81–82**, 863 (1999)
56. A.Rougier, P.Gravereau, C.Delmas. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1168 (1996)
57. J.Morales, C.Perez-Vicente, J.L.Tirado. *Mater. Res. Bull.*, **25**, 623 (1990)
58. M.Balasubramanian, J.McBreen. *NSLS Activity Report*. Brookhaven National Laboratory, 2001
59. H.Arai, S.Okada, H.Ohtsuka, M.Ichimira, J.Yamaki. *Solid State Ionics*, **80**, 261 (1995)
60. A.Hirano, R.Kanno, Y.Kawamoto, K.Oikawa, T.Kamiyama, F.Izumi. *Solid State Ionics*, **86–88**, 791 (1996)
61. M.Broussely, Ph.Blanchard, P.Biensan, J.P.Planchat, K.Nechev, R.J.Staniewicz. *J. Power Sources*, **119–121**, 859 (2003)
62. T.Ohzuoku, T.Yanagawa, M.Kouguchi, A.Ueda. *J. Power Sources*, **68**, 131 (1997)
63. A.Rougier, C.Delmas, A.V.Chadwick. *Solid State Commun.*, **94**, 123 (1995)
64. M.E.Arroyo y de Dompablo, G.Ceder. *Chem. Mater.*, **15**, 63 (2003)
65. M.E.Arroyo y de Dompablo, G.Ceder. *J. Power Sources*, **119–121**, 654 (2003)
66. L.Croguennec, C.Pouillierie, C.Delmas. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1314 (2000)
67. T.Ohzuoku, A.Ueda, M.Nagayama. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1862 (1993)
68. W.Li, J.N.Reimers, J.R.Dahn. *Solid State Ionics*, **67**, 123 (1993)
69. R.V.Moshtev, P.Zlatilova, V.Manev, A.Sato. *J. Power Sources*, **54**, 329 (1995)
70. X.Q.Yang, X.Sun, J.McBreen. *Electrochem. Commun.*, **1**, 227 (1999)
71. Z.Zhang, D.Fouchard, J.R.Rea. *J. Power Sources*, **70**, 16 (1998)
72. J.R.Dahn, E.W.Fuller, M.Obrovac, U.Von Sacken. *Solid State Ionics*, **69**, 265 (1994)
73. T.Ohzuoku, Y.Makimura. *Chem. Lett.*, **8**, 744 (2001)
74. H.Arai, S.Okada, Y.Sakurai, J.Yamaki. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 4160 (1998)
75. S.H.Park, Y.-K.Sun. *J. Power Sources*, **119–121**, 161 (2003)
76. L.Zhang, H.Noguchi, M.Yoshio. *J. Power Sources*, **110**, 57 (2002)
77. C.S.Johnson, J.-S.Kim, A.J.Kropf, A.J.Kahaian, J.T.Vaughey, M.M.Thackeray. *J. Power Sources*, **119–121**, 139 (2003)
78. Y.Makimura, T.Ohzuoku. *J. Power Sources*, **119–121**, 156 (2003)
79. J.-H.Kim, Y.-K.Sun. *J. Power Sources*, **119–121**, 166 (2003)
80. S.-H.Kang, K.Amine. *J. Power Sources*, **119–121**, 150 (2003)
81. A.Ueda, T.Ohzuoku. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2010 (1994)
82. W.Li, J.C.Currie. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2773 (1997)
83. M.Balasubramanian, X.Sun, X.Q.Yang, J.McBreen. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2903 (2000)
84. J.Ying, C.Wan, C.Jiang, Y.Li. *J. Power Sources*, **99**, 78 (2001)
85. I.Belharouak, H.Tsukamoto, K.Amine. *J. Power Sources*, **119–121**, 175 (2003)
86. R.V.Chebiam, F.Prado, A.Manthiram. *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A49 (2001)
87. G.Prado, A.Rougier, L.Fournès, C.Delmas. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2880 (2000)
88. J.R.Mueller-Neuhaus, R.A.Dunlap, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3598 (2000)
89. J.Kim, K.Amine. *J. Power Sources*, **104**, 33 (2002)
90. A.R.Naghash, J.Y.Lee. *Electrochim. Acta*, **46**, 2293 (2001)
91. S.Albrecht, J.Kümpers, C.Kruft, S.Malcus, C.Vogler, M.Wahl, M.Wohlfahrt-Mehrens. *J. Power Sources*, **119–121**, 178 (2003)
92. G.T.K.Fey, J.G.Chen, V.Subramanian. *J. Power Sources*, **119–121**, 658 (2003)
93. A.Yu, G.V.Subba Rao, B.V.R.Chowdari. *Solid State Ionics*, **135**, 131 (2000)
94. J.Cho, H.Jung, Y.Park, G.Kim, H.S.Lim. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 15 (2000)
95. J.Reed, G.Ceder. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **5**, A145 (2002)
96. N.Yabuuchi, T.Ohzuoku. *J. Power Sources*, **119–121**, 171 (2003)
97. S.H.Park, Y.-K.Sun, R.S.Park, K.S.Nahm, Y.S.Lee, M.Yoshio. *Electrochim. Acta*, **47**, 1721 (2002)
98. T.Ohzuoku, A.Ueda, M.Kouguchi. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 4033 (1995)
99. K.Kubo, S.Arai, S.Yamada, M.Kanda. *J. Power Sources*, **81**, 599 (1999)
100. R.J.Gummow, M.M.Thackeray. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1178 (1994)
101. K.West, G.Vitins, R.Koksbang. *Electrochim. Acta*, **45**, 3141 (2000)
102. В.С.Первов, Е.В.Махонина, И.А.Кедринский. *Неорг. материалы*, **33**, 1031 (1997)
103. J.M.Tarascon, W.R.McKinnon, F.Coowar, T.N.Bowmer, G.Amatucci, D.Guyomard. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1421 (1994)
104. T.Ohzuoku, M.Kitagawa, T.Hirai. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 769 (1990)
105. A.Van der Ven, C.Marianetti, D.Morgan, G.Ceder. *Solid State Ionics*, **135**, 21 (2000)
106. Y.Xia, M.Yoshio. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 825 (1996)
107. A.R.Naghash, J.Y.Lee. *J. Power Sources*, **102**, 68 (2001)
108. Е.В.Махонина, В.С.Дубасова, В.С.Первов, А.Ф.Николенко, А.С.Филков. *Неорг. материалы*, **37**, 1259 (2001)
109. T.Nakamura, A.Kajiyama. *Solid State Ionics*, **124**, 45 (1999)
110. W.Liu, G.C.Fartington, F.Chaput, B.Dunn. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 879 (1996)
111. T.Nakamura, A.Kajiyama. *Solid State Ionics*, **133**, 195 (2000)
112. M.R.Manchini, L.Petrucci, F.Ronci, P.P.Proisini, S.Passarini. *J. Power Sources*, **76**, 91 (1998)
113. N.V.Kosova, N.F.Uvarov, E.T.Devyatkina, E.G.Avvakumov. *Solid State Ionics*, **135**, 107 (2000)
114. N.V.Kosova, E.T.Devyatkina, S.G.Kozlova. *J. Power Sources*, **97–98**, 406 (2001)
115. W.T.Jeong, J.H.Joo, K.S.Lee. *J. Power Sources*, **119–121**, 690 (2003)
116. H.Yan, X.Huang, L.Chen. *J. Power Sources*, **81–82**, 647 (1999)
117. S.H.Wu, H.-L.Chen. *J. Power Sources*, **119–121**, 134 (2003)
118. A.R.Naghash, J.Y.Lee. *J. Power Sources*, **85**, 284 (2000)
119. C.-H.Lu, S.-W.Lin. *J. Power Sources*, **93**, 14 (2001)
120. G.Amatucci, A.D.Pasquier, A.Blyr, T.Zheng, J.-M.Tarascon. *Electrochim. Acta*, **45**, 255 (1999)
121. Z.Liu, H.Wang, L.Fang, J.Y.Lee, L.M.Gan. *J. Power Sources*, **104**, 101 (2002)
122. G.Vitins, E.A.Raekelboom, M.T.Weller, J.R.Owen. *J. Power Sources*, **119–121**, 938 (2003)
123. L.Hernán, J.Morales, L.Sánchez, E.Rodríguez Castellón, M.A.G.Aranda. *J. Mater. Chem.*, **12**, 734 (2002)
124. Y.M.Todorov, Y.Hideshima, H.Noguchi, M.Yoshio. *J. Power Sources*, **77**, 198 (1999)
125. Y.-S.Hong, C.-H.Han, K.Kim, C.-W.Kwon, G.Campet, J.-H.Choy. *Solid State Ionics*, **139**, 75 (2001)
126. E.Zhecheva, R.Stoyanova, M.Gorova, P.Lavela, J.L.Tirado. *Solid State Ionics*, **140**, 19 (2001)
127. Y.Terada, K.Yasaka, F.Nishikawa, T.Konishi, M.Yoshio, I.Nakai. *J. Solid State Chem.*, **156**, 286 (2001)
128. Y.-K.Sun, D.-W.Kim, Y.-M.Choi. *J. Power Sources*, **79**, 231 (1999)
129. M.Hosoya, H.Ikuta, M.Wahira. *Solid State Ionics*, **111**, 153 (1998)
130. Q.Zhong, A.Bonakdarpour, M.Zhang, Y.Gao, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 205 (1997)
131. C.Sigala, A.Le Gal La Salle, Y.Piffard, D.Guyomard. *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A812 (2001)
132. C.Sigala, A.Le Gal La Salle, Y.Piffard, D.Guyomard. *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A819 (2001)
133. C.Sigala, A.Le Gal La Salle, Y.Piffard, D.Guyomard. *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A826 (2001)
134. K.Du, J.Xie, J.Wang, H.Zhang. *J. Power Sources*, **119–121**, 130 (2003)
135. H.-S.Moon, J.-W.Park. *J. Power Sources*, **119–121**, 717 (2003)
136. D.Zhang, B.N.Popov, R.E.White. *J. Power Sources*, **76**, 81 (1998)

137. G.T.-K.Fey, C.-Z.Lu, T.P.Kumar. *J. Power Sources*, **119**–**121**, 332 (2003)
138. Y.S.Lee, N.Kumada, M.Yoshio. *J. Power Sources*, **96**, 376 (2001)
139. S.H.Park, K.S.Park, S.S.Moon, Y.K.Sun, K.S.Nahm. *J. Power Sources*, **92**, 244 (2001)
140. Y.W.Tsai, R.Santhanam, B.J.Hwang, S.K.Hu, H.S.Sheu. *J. Power Sources*, **119**–**121**, 701 (2003)
141. K.Oikawa, T.Kamiyama, F.Izumi, B.C.Chakoumakos, H.Ikuta, M.Wakihara, J.Li, Y.Matsui. *Solid State Ionics*, **109**, 35 (1998)
142. H.Aikiyo, K.Nakane, N.Ogata, T.Ogihara. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **109**, 506 (2001)
143. А.М.Скундин, О.Н.Ефимов, О.В.Ярмоленко. *Успехи химии*, **71**, 378 (2002)
144. J.-M.Kim, H.-T.Chung. *J. Power Sources*, **115**, 125 (2003)
145. T.A.Eriksson, M.M.Doeff. *J. Power Sources*, **119**–**121**, 145 (2003)
146. J.M.Paulsen, D.Larcher, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2862 (2000)
147. C.Storey, I.Kargina, Y.Greencourt, I.J.Davidson, Y.C.Yoo, D.Y.Seung. *J. Power Sources*, **97**–**98**, 541 (2001)
148. L.Zhang, H.Noguchi. *Electrochem. Commun.*, **4**, 560 (2002)
149. S.-T.Myung, S.Komaba, N.Hirosaki, N.Kumagai. *Electrochem. Commun.*, **4**, 397 (2002)
150. M.Thackeray. *Nature Mater.*, **1**, 81 (2002)
151. S.-Y.Chung, J.T.Bloking, Y.-M.Chiang. *Nature Mater.*, **1**, 123 (2002)
152. S.Yang, Y.Song, K.Ngala, P.Y.Zavaliy, M.S.Whittingham. *J. Power Sources*, **119**–**121**, 239 (2003)
153. A.Yamada, M.Hosoya, S.-C.Chung, Y.Kudo, K.Hinokuma, K.-Y.Liu, Y.Nishi. *J. Power Sources*, **119**–**121**, 232 (2003)
154. J.-S.Kim, C.S.Johnson, M.M.Thackeray. *Electrochem. Commun.*, **4**, 205 (2002)
155. G.J.Moore, C.S.Johnson, M.M.Thackeray. *J. Power Sources*, **119**–**121**, 216 (2003)
156. T.Numata, C.Amemiya, T.Kumeuchi, N.Shirakata, M.Yonezawa. *J. Power Sources*, **97**–**98**, 358 (2001)
157. Пат. 6379842 США (2002)
158. Пат. 5677083 США; *Chem. Abstr.*, **127**, 150991 (1997)
159. Пат. 1117145 Европа; *Chem. Abstr.*, **132**, 196732 (2000)
160. Пат. 1150368 Европа; *Chem. Abstr.*, **135**, 346864 (2001)
161. В.С.Первов, И.Д.Михейкин, Е.В.Махонина, В.Д.Буцкий. *Успехи химии*, **72**, 852 (2003)
162. В.С.Первов, Е.В.Махонина. *Успехи химии*, **69**, 528 (2000)
163. А.Ю.Завражнов, Д.Н.Турчен, Ж.В.Доброхотова, В.В.Волков, Е.В.Махонина, В.С.Первов. *Неорг. материалы*, **39**, 149 (2004)
164. И.Д.Михейкин, М.Ю.Кузнецов, Е.В.Махонина, В.С.Первов. *Докл. АН*, **376**, 785 (2001)
165. I.D.Mikheikin, M.Yu.Kuznetsov, E.V.Makhonina, V.S.Pervov. *J. Mater. Synth. Process.*, **10**, 51 (2002)
166. И.Д.Михейкин, М.Ю.Кузнецов, Е.В.Махонина, В.П.Сагун, В.С.Первов. *Докл. АН*, **388**, 501 (2003)
167. *First-quarter FY 2003. Report for the Batteries for Advanced Transportation Technologies (BATT) Program*; <http://berc.lbl.gov/BATT/BATT.html>

## OXIDE MATERIALS AS POSITIVE ELECTRODES FOR LITHIUM-ION BATTERIES

**E.V.Makhonina, V.S.Pervov, V.S.Dubasova**

*N.S.Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences*

*31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)952–2062*

*Moscow State University of Engineering Ecology*

*21/4, Ul. Staraya Basmannaya, 105066 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)261–4961*

*Federal State Company «Scientific Research Institute of Electrical Carbon Products»*

*142490 Electrougli, Moscow Region, Russian Federation*

The published data on oxide materials as positive electrodes for lithium-ion batteries are described systematically. The mechanisms of structural changes in cathode materials occurring during the operation of the batteries and the problems concerning their selection are discussed. The modern trends in the optimisation of cathode materials and lithium-ion batteries are considered.

Bibliography — 167 references.

*Received 16th March 2004*