

УДК 541.13

## КОМПОЗИТНЫЕ АНОДНЫЕ ЛИТИЙ-АККУМУЛИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ, АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ УГЛЕРОДНЫМ

К.И. Придатко, А.В. Чуриков

*Саратовский государственный университет, Россия*

Поступила в редакцию 10.07.04 г.

Обзор зарубежных публикаций по перспективным анодным материалам для литий-ионных и литий-полимерных аккумуляторов. Данные относятся в основном к периоду 1998–2003 гг. Проанализированы литературные сведения по композитным литий-аккумуляторным системам, альтернативным традиционным углеродным. Обсуждаются достоинства и недостатки электродов на основе оксидов олова, интерметаллидов олова, сурьмы, меди и железа, а также бор-, азот- и кремнийсодержащих анодных материалов.

It is a review of foreign periodical literature on perspective anode materials for lithium-ion and lithium-polymer batteries. The submitted data concern mainly to the period 1998–2003. The published data on lithium-accumulating composites alternative to traditional carbon systems are analyzed. Merits and demerits of electrodes made of tin oxides, tin, antimony, copper and iron intermetallides, as well as boron-, nitrogen- and silicon - containing anode materials are discussed.

### ВВЕДЕНИЕ

Повысить количество энергии, запасаемой литий-ионным аккумулятором (ЛИА), и при этом не проиграть в надежности – в последнее десятилетие XX века эти работы активно велись в мире по двум основным направлениям: поиск новых природных и синтетических углеродных материалов [1, 2] и модификация известных [2, 3]. Одновременно, несмотря на очевидный коммерческий успех ЛИА с углеродным анодом, ведутся исследования и разработки по замене углерода на более энергоемкие материалы, способные разряжаться с большими скоростями. На роль таких новых альтернативных электродов претендуют металлические композиты, состоящие из нескольких компонентов, удачно дополняющих друг друга по электрохимическим и механическим свойствам. Исключительная роль отводится уменьшению размеров частиц активной массы до уровня микро- и нанометров, для чего используются новые электрохимические высокоточные технологии [4].

Новым этапом в развитии концепции литий-ионного аккумулятора можно считать создание композитного электрода на основе оксида олова сотрудниками компаний Fujifilm Celltec и Fuji Photo Film [5]. Преимущества использования олова очевидны: теоретическая полезная емкость составляет 990 мА·ч/г против 372 мА·ч/г для графита, а скорость диффузии лития в олове на порядок выше, чем в литий-углеродных интеркалятах. Хорошей работы электрода на протяжении сотен циклов японским исследователям удалось добиться, реализовав два важных условия: 1) формирование стеклообразного аморфного композита, состоящего из оксидов олова, бора и фосфора; 2) уменьшение частиц активной массы до сверхмалых размеров. Полученные для этой системы высокие значения обратимой емкости

и в целом хорошая работа системы привлекли внимание многих ученых к исследованиям и разработкам альтернативных неуглеродных материалов. Идея создания композитных анодов получила дальнейшее развитие сразу по нескольким направлениям.

Настоящий обзор посвящен перспективным композитным анодным материалам для литий-ионных и литий-полимерных аккумуляторов. Данные относятся в основном к периоду 1998–2003 гг. В этом отношении он дополняет ранее опубликованные обзоры [6–8]. Проанализированы литературные сведения по литий-аккумуляторным системам, альтернативным чисто углеродным и построенным на основе оксидов олова, интерметаллидов олова, сурьмы, меди и железа, а также бор-, азот- и кремнийсодержащих анодных материалов.

### КОМПОЗИТНЫЕ АНОДЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ОЛОВА

Пионерские разработки Идота с соавторами [5] во многом определили выбор материалов и методик, применяющихся при изготовлении интеркаляционных анодов литиевых перезаряжаемых батарей. Это относится, прежде всего, к расширению роли металлических и оксидных структур и бурному внедрению технологий синтеза частиц размером на уровне единиц микро- и даже нанометров. Удачная практическая реализация сразу нескольких новых технологических подходов позволила японским специалистам достичь емкостных характеристик как у лучших металл-гидридных источников тока, а также решить традиционные для лития проблемы дендритообразования. Значения удельной емкости составили около 600 мА·ч/г или 2200 мА·ч/см<sup>3</sup>; последнее значение вдвое выше показателя практических углеродных материалов, используемых в настоящее время.

В основе материала, который получил устойчивую в иностранной литературе аббревиатуру TCO (tin composite oxide), лежит оксид олова (II). По замыслу авторов, конечный продукт должен представлять собой стеклообразное вещество, поэтому в состав композита вводятся стеклообразующие компоненты, такие как бор, фосфор и алюминий. Оксиды перечисленных элементов образуют пространственную сетку, в которой делокализованы активные центры оксида олова. При изготовлении электродов стеклообразная масса перемалывается до образования зерен диаметром 5–10 микрон, в состав порошкового электрода вводятся связующее и электропроводная добавка.

Чрезвычайная практическая ценность находок японских специалистов была удачно дополнена работами Кортни и Дена, установившими механизм внедрения лития в различные оксидные оловянные структуры [9–12]. Общепринятая в настоящее время модель химической реакции, предложенная в их работах, базируется на следующих положениях:

1) во время первого катодного процесса происходит полное восстановление литием оксидных структур композита с образованием оксида  $\text{Li}_2\text{O}$  и небольших зерен олова;

2) на второй стадии происходит внедрение лития в зерна олова с образованием литий-оловянных сплавов;

3) образовавшаяся на первой стадии матрица оксида лития обеспечивает изначально высокое распределение оловянных частиц, а в дальнейшем препятствует их агломерации и обеспечивает проводимость по катионам лития. Вопреки работам Кортни с соавторами, в патентах самих японских авторов указывается на интеркаляционный механизм внедрения лития в TCO, а возможность образования чистого олова не учитывается.

Образование сначала чистого олова, а впоследствии литий-оловянного сплава подтверждено многими авторами с использованием самых различных методов: просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения [13, 14], спектроскопии Мёссбауэра [11, 15], ядерного магнитного резонанса [16], а также комплекса электрохимических и физических методов [17]. Представление о многообразии методов, применяемых при изучении композитных анодных материалов для ЛИА, дает таблица в конце обзора.

В цикле работ Кортни и Дена указано на основной недостаток оловянных оксидных систем: значительные необратимые потери емкости на первом цикле работы. Литий необратимо взаимодействует с оксидами (оловянными или примесными), выпадая из дальнейшего циклического процесса заряда-разряда.

Основным фактором, определяющим работу электрода, авторы [9] считают необходимость ограничения верхнего предела напряжения. Протекание

процесса при потенциалах, более положительных, чем 0.8 В, приводит к образованию чистого олова, которое способно в дальнейшем агломерироваться. Литий-оловянные фазы и чистое олово весьма различаются по своим физическим характеристикам. Так, олово – ковкий, тягучий металл с низкой температурой плавления, тогда как литий-оловянные фазы отличаются хрупкостью и имеют относительно высокие температуры плавления. Поэтому рост агрегатов Sn способен приводить к возникновению двухфазных областей и резким перепадам объема, что приводит к постепенному спаду емкостных характеристик. Проведение глубокого разряда (потенциал выше 1.3 В) может привести к разрушению матрицы  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Пристальному вниманию заслуживает исследование тех же авторов, направленное на установление основных причин и механизма агломерации оловянных частиц в стеклообразном продукте [12]. При восстановлении оксида изначально образуются зерна олова чрезвычайно малых размеров (всего несколько атомов), не способные к образованию двухфазных областей. Происходящий в дальнейшем рост частиц считается основной причиной разрушения электродов. Эта особенность оловянных оксидных электродов отличает их от других интеркаляционных электродов, например графита или  $\text{LiCoO}_2$ . По мнению авторов, начальный и конечный размер кластеров олова будут определяться атомным соотношением «олово/инертные элементы». С увеличением доли «посторонних» атомов уменьшается конечный размер кластера.

В исследовании [12] широко применяют электрохимические и рентгенодифракционные методы. На основе анализа зависимости дифференциальной емкости электрода от потенциала высказывается утверждение о соответствии формы этой кривой определенному размеру оловянного кластера. Нужно отметить, что при циклировании происходят серьезные изменения в форме кривой. Зависимость приобретает постоянную форму к 30-му циклу, что соответствует равновесному состоянию в материале и установившемуся размеру кластера.

Традиционно считается, что лучшую стабильность показывают электроды, для которых характерна пологая зависимость дифференциальной емкости от потенциала без явно выраженных пиков. В проведенной работе такой характеристикой обладали электроды с максимальной долей инертных атомов. Более того, они сохраняли исходную форму кривой на протяжении 60 циклов работы. Электроды с большим содержанием олова характеризуются острыми пиками как в анодной, так и в катодной областях, представляя непригодную для практических целей серию образцов.

Большое количество последовавших затем работ, посвященных изучению электрохимического поведения порошков или тонких пленок оловянных оксидов, без сомнения, указывает на перспектив-

ность этого направления [13–29 и др.]. Применяя разные методы синтеза, такие как золь-гель метод [15, 20, 21], термическое разложение прекурсоров [22], быстрое охлаждение расплава готовых материалов [23, 24], механохимическое измельчение коммерческих реактивов на шаровой мельнице [17, 25, 26], импульсное лазерное осаждение [27], радиочастотное магнетронное нанесение [28, 29] и другие методы, исследователи стремились решить в основном одну проблему – сократить необратимые потери и сохранить при этом работоспособность электрода.

Если ориентироваться на содержание кислорода, то разумным представляется использование оксидов олова (II), а не олова (IV). Тем не менее, в периодической литературе в равной мере встречаются работы по оксидам обоих типов.

Помимо оловянных оксидов возможно использование некоторых солей олова:  $\text{SnSO}_4$  [30],  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  [31],  $\text{SnC}_2\text{O}_4$  [32],  $\text{Sn}_2\text{PO}_4\text{Cl}$  [33], а также оксида олова (IV) с покрытием  $\text{AlPO}_4$  [34]. Предложенный в [22] электродный материал со структурной формулой  $\text{SnMn}_{0,5}\text{PO}_4$  отличается хорошей обратимостью электрохимического процесса и лучшей формой зарядно-разрядной кривой. Заметное улучшение электрохимических характеристик обуславливается именно введением оксида марганца в исходное сырье. Можно отметить и первое сообщение по циклированию готовых лабораторных макетов литиевой батареи  $\text{SnO}_2(\text{LiClO}_4 + \text{этиленкарбонат} + \text{диметилкарбонат})\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  [35]. Неудачной оказалась попытка допирования оксида олова (IV) бором и индием [36] – внедрение таких элементов отрицательно сказалось на электрохимическом поведении оксидов.

Выделим несколько практически ценных результатов. В работе [37] сообщается о синтезе волокон  $\text{SnO}_2$  диаметром 110 нм по достаточно сложной технологии. Первоначально волокна находятся в поликарбонатной мембране, которая наносится на материал токосъемника. Последующий нагрев и выжигание подложки приводит к образованию «щеток» волокон, прикрепленных к коллектору тока подобно кисточкам. Для сравнения работоспособности был приготовлен  $\text{SnO}_2$  электрод в тонкопленочном варианте на платиновой подложке. Преимущества первого способа синтеза бесспорны. Так, емкость электрода на протяжении первых 50 циклов работы постепенно увеличивается с 680 до 760 мА·ч/г. Авторы сообщают о 800 достигнутых циклах работы. Разница между работой тонкопленочного и волоконного электродов становится еще наглядней при увеличении скорости разряда. Тонкопленочный электрод полностью теряет способность к обратимой реакции с литием, в то время как волокна  $\text{SnO}_2$  отдают до 500 мА·ч/г полезной емкости при скорости разряда 50С и даже 60С! Однако для обоих типов электродов наблюдаются огромные потери емкости на первом цикле (примерно 3500 мА·ч/г).

Насколько нам известно, данные о наиболее длительном циклировании оловянных оксидов приведены в работе [38]. Для электродной системы  $\text{SiTON|Lipon|LiCoO}_2$  наблюдался очень медленный спад емкости (0.001–0.002 % от начального значения за цикл), что позволило авторам провести не менее 12000 циклов работы. При этом значение удельной емкости батареи находится на приемлемом уровне 600 мА·ч/г. Lipon представляет собой аморфный электролит на основе оксинитрида фосфора. Анодным материалом являлся аморфный кремний-оловянный оксинитрид SiTON. Интересной особенностью полученной тонкопленочной батареи является устойчивость к нагреву до 250°C в течение одного часа. Более того, ее работоспособность после такой термообработки лишь улучшается.

Кремниевое допирование оксида олова (IV) успешно применено и в работе [39]. Введение небольшой доли кремния (5 мол.%) способно существенно увеличить обратимую емкость и длительность работы электрода. Кремний, участвуя в образовании стеклообразной структуры Li-Si-O, препятствует росту оловянных зерен и снижает шероховатость поверхности электрода, что подтверждается данными различных методов микроскопии. Подобно многим другим работам, в [39] также указывается на определяющую роль грамотного ограничения интервала рабочего напряжения. Для допированных образцов оптимальным можно считать диапазон от 0.1 до 0.8 В. Несмотря на достаточно средние удельные характеристики полученных в работе композитных электродов, преимущества введения кремния очевидны.

Таким образом, в настоящее время оксиды олова представляют собой наиболее активно исследуемый класс анодных материалов. Достигнуты явные практические успехи, установлен химизм взаимодействия оксидов с литием. Научные исследования и дальнейшие разработки должны быть направлены на поиск путей снижения потерь емкости в первом цикле. Возможными решениями проблемы может быть введение допантов, создание композитных электродов с оксидами различных литий-аккумулирующих элементов (Si, Pb, Zn, Sb и др.). Образование стеклообразной аморфной структуры и сохранение ее в процессе длительного функционирования источника тока является одним из наиболее успешных подходов к созданию композитного оксидного электрода.

#### ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ ОЛОВА И СУРЬМЫ

Композит олово-сурьма является в настоящее время одной из наиболее привлекательных и перспективных анодных систем и, как следствие, одной из наиболее хорошо изученных [40–52]. Сурьма способна образовывать высокеемкие литиевые сплавы при более положительных по сравнению с

оловом потенциалах. Это обуславливает возможность создания композита на их основе, в котором оба компонента будут активными. Наиболее глубокое исследование данной системы выполнено группами Безенхарда [40–46] и Янга [46–50].

Для синтеза олово-сурьмяных порошков применялся метод химического осаждения с боргидридом натрия в водных и органических растворах [41]. Размеры частиц и морфология осадка во многом определяются условиями осаждения (концентрация реагентов, температура, присутствие комплексообразователей). При наличии в исходном растворе нескольких металлов возможно образование интерметаллических соединений.

Все изученные материалы отличаются большими необратимыми потерями на первом цикле, что характерно для многих оловосодержащих систем. Тем не менее, для нанесенных электроосаждением тонких пленок удавалось добиться высокой эффективности первого цикла (около 90%). Поэтому емкостные потери не являются специфическим недостатком олова или оловосодержащих соединений. Их возникновение определяется многими факторами, в том числе присутствием оксидных примесей, отсутствием контакта между частицами в композитных электродах и др.

Авторами [41] выделены следующие четыре причины низкой обратимости первого зарядного цикла:

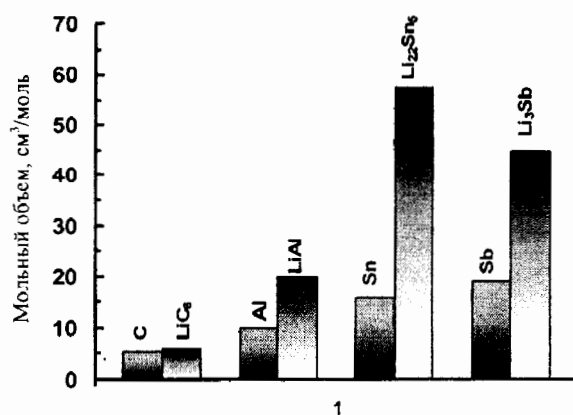
1) разложение электролита на границе электрод/электролит и образование защитной пленки;

2) восстановление оксидных примесей. Метод приготовления порошков сплавов (особенно оловянных) обуславливает присутствие некоторого количества оксидных примесей, которые необратимо восстанавливаются до соответствующих металлов и  $\text{Li}_2\text{O}$ . Показано, что эти оксиды могут быть частично удалены промыванием свежизготовленных порошков в щелочном растворе или растворах, содержащих комплексообразователи;

3) потеря контакта между частицами. Значительные изменения объема, которые претерпевает частица активного материала при чередующихся актах внедрения/растворения лития, являются причиной сильных механических напряжений, приводящих к растрескиванию и разделению частей активного материала, которые затем исключаются из процесса циклирования. Наличие в композитном электроде связующего компонента может приводить к возникновению дополнительных натяжений в электроде [42];

4) удерживание лития. Можно выделить ряд термодинамических и кинетических причин, по которым не весь запасенный при заряде литий будет освобождаться при разряде электрода. К ним относятся иммобилизация лития в структурных или электронных дефектах, наличие кинетических барьеров, низкие скорости диффузии и т.д. Для олова

ситуация усугубляется наличием большого количества интерметаллических фаз  $\text{Li}_x\text{Sn}$ , последовательно образующихся при заряде/разряде. Поэтому в электроде протекает друг за другом множество реакций (или, другими словами, многие реакционные зоны продвигаются через активный материал), в то время как в алюминии или сурьме имеет место всего одна реакция. С другой стороны, переход между двумя ближайшими по составу фазами  $\text{Li}_x\text{Sn}$  с малым изменением  $x$  будет соответствовать и малому объемному изменению, в отличие, например, от перехода  $\text{Sb} \rightarrow \text{Li}_3\text{Sb}$ . Изменение величины мольного объема при внедрении максимального количества лития для различных аккумулялирующих материалов представлено на рисунке (по данным работы [49]).



Изменения мольного объема различных анодных материалов при внедрении лития [49]

Эффективным способом повысить полезную емкость электрода на основе SnSb является введение добавки  $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$  [49–51]. Соединение  $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$  является анодным материалом с высокой емкостью. Принимая во внимание высокую реакционную способность  $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$ , композитный электрод готовится методом прямого смешения порошков с последующим прессованием. Обладая низкой первичной зарядной емкостью (<100 мА·ч/г) и высокой разрядной (>800 мА·ч/г),  $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$  может выступать в роли эффективной электродной добавки и повышать эффективность первого цикла.

В [40] приводятся данные о скорости диффузии лития в олово-сурьмяные сплавы. Коэффициент химической диффузии лития  $D$  рассчитывался обработкой транзитов в области малых времен с использованием равновесных данных, полученных методом кулонометрического титрования. Значения  $D$  для поликристаллических сплавов  $\text{Li}_8\text{SnSb}$ , измеренные при 25°C, имеют порядок  $10^{-10}$  см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>. Для тонких пленок нанокристаллического сплава SnSb применен альтернативный метод расчета  $D$  аппроксимацией поляризационных кривых при малых и больших временах без учета наклона кривой кулонометрического титрования. Для нанокристалличе-

ского SnSb-сплава получены низкие значения коэффициента диффузии ( $D < 4 \times 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ). Для объяснения этого явления были проведены эксперименты с  $\text{Li}_x\text{Sn}$ , которые показали, что значения коэффициента химической диффузии лития в олово значительно ниже, чем в поликристаллический SnSb-сплав. Поэтому снижение скорости диффузии может быть отнесено как к сложной морфологии, так и к существованию дополнительных областей олова, выступающих в роли диффузионных барьеров и приводящих к увеличению диффузионного пути лития в нанокристаллическом электроде.

Среди изученных сплавов (в том числе и тройных Sn-Sb-Ag) наилучшие результаты показали  $\text{Sn}|\text{Sn-Sb}$  и Sn-Sb [41]. Полученные стабильные значения емкости на протяжении 30 циклов составили для этих сплавов соответственно 600 и 500 мА·ч/г. Более длительное циклирование электродов состава  $\text{SnSb}_{0.14}$  осуществлено в [47]. Наблюдается плавное снижение полезной емкости от 400 до 200 мА·ч/г за 110 циклов работы. Заслуживают внимания работы по исследованию электрохимического поведения литированных оловянных и олово-сурьмяных сплавов в полимерных электролитах [50], а также композитов, состоящих из углеродных нанотрубок и частиц сильно диспергированного сплава  $\text{Sn}_2\text{Sb}$  [53].

Удачным подходом может оказаться добавка сурьмы к менее активным анодным материалам, например к углероду. Так, в работах [54–56] введение сурьмы в состав графитового электрода позволило увеличить емкость композита на 60%. Материал был синтезирован по оригинальной методике восстановлением графитового соединения, интеркалируемого пентахлоридом сурьмы. Новый активный материал представляет собой смесь частиц графита и сурьмы, фиксированных в органической матрице. При этом литий будет внедряться в Ван-дер-ваальсовы зоны в графите и обратимо сплавляться с сурьмой. Проведенные исследования указывают не только на ключевую роль размеров активных частиц, но и на влияние органической матрицы. Авторы считают, что сурьма не может интеркалировать в графит, но после сплавления с подходящим тяжелым щелочным металлом такое внедрение возможно. Содержание сурьмы в бинарной смеси цезий-сурьма находится в интервале 25–59%.

Оценивая современное состояние работ в этой новой области, достигнутые результаты можно назвать первыми исследовательскими наработками. Успехом следует считать продление до уровня 100–200 циклов работоспособности композитов, состоящих из бинарных сплавов Sn-Sb, и систем с большим числом компонентов. Реально полученные значения емкости электродов со стабильным циклическим поведением не превышают теоретического предела графита. Материалы, демонстрирующие более высокие объемные плотности заряда, как правило, имеют тенденцию к разрушению. Поскольку

исследователями еще не достигнут теоретический рубеж по энергоемкости, а, скорее, показана принципиальная работоспособность материалов, систему Sn-Sb следует считать одной из возможных альтернативных анодных систем, находящейся в стадии исследований и разработок.

## ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ ОЛОВА И МЕДИ

В цикле работ [57–60] исследована интерметаллическая система на основе олова и меди. Выбор такой матрицы объясняется инертностью меди по отношению к литию, ее хорошей электропроводностью, а также легкостью получения и стабильностью соединений на воздухе. Сплавы состава  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_4$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_6$  были получены прямым сплавлением порошков простых веществ. При этом состав  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  является отдельной фазой,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_4$  представляет собой смесь  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  и меди, а состав  $\text{Cu}_6\text{Sn}_6$  состоит из  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  и олова. Теоретические емкости равны соответственно 551, 605 и 647 мА·ч/г. Однако экспериментально получены гораздо более низкие значения: при достижении 20-го цикла происходит снижение удельной емкости до уровня 100–200 мА·ч/г. При этом самые высокие характеристики оказались у сплава  $\text{Cu}_6\text{Sn}_4$ , т.е. у состава с самым большим содержанием инертного компонента. Такой довольно неожиданный и противоречивый результат может быть объяснен тем, что в сплаве с недостатком олова активные частицы прорабатываются лучше. Приготовленный тем же способом сплав  $\text{Li}_2\text{CuSn}$  также не показал высоких удельных характеристик: полезная емкость за двадцать циклов работы уменьшилась со 150 до 80 мА·ч/г [58]. В то же время контрольные электроды из чистого олова продемонстрировали емкость почти 700 мА·ч/г на первом разряде с быстрым спадом за 10 циклов до общего невысокого уровня. Столь низкие значения удельных энергетических характеристик изученных композитных материалов можно связать не только с разрушением электрода из-за изменения его объема, но и с возможной изоляцией оловянных зерен в большом количестве инертного материала.

В [61] электроды изготавливали электроосаждением олова на медную фольгу с последующим 24-часовым отжигом при температуре, близкой к температуре плавления олова (но не достигающей ее). По мнению авторов, подобный методический подход обеспечивает лучшее сцепление и электрический контакт осадка с материалом токоъемника, по сравнению с накатанными на пластину электродами. Авторы применили методы рентгеновского микроанализа и электронной микроскопии, чтобы наглядно показать существование сложной слоистой структуры сплава на поверхности медной фольги. При этом ближайшие к меди внутренние три слоя представляют собой бронзовые сплавы различного состава, а внешний слой состоит из чистого олова.



Появление пор во внешнем слое может быть объяснено условиями электроосаждения или, как в случае применения термообработки, выжиганием органических примесей. Отмечается, что проведение электроосаждения без термообработки снижает удельные разрядные емкости в четыре раза (с 800 до 200 мА·ч/г). Таким образом, именно образование медно-оловянного сплава должно считаться причиной существенного повышения работоспособности оловянных электродов.

Порошки  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , состоящие из сферических частиц с размерами 20–40 нм, изучены в [62]. Сравнение их с чистыми оловянными электродами говорит о стабилизирующем влиянии медной матрицы. В течение 80 циклов работы удельная емкость композита находилась на уровне 300 мА·ч/г, тогда как для олова она составляла менее 100 мА·ч/г. Однако применение частиц столь малых размеров не только способствует лучшей утилизации олова, но имеет и негативный эффект. Увеличение общей поверхности частиц при уменьшении их размеров вызывает повышенные затраты лития на образование пассивных слоев, что отражается в низкой эффективности первого цикла (примерно 40%).

Возможность применения шпинелей на основе Cu-In-Sn показана в работе [63]. При проведении зарядно-разрядных тестов их удельная емкость по литию ненамного превышает соответствующий показатель графита и имеет явную тенденцию к снижению.

#### ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ ОЛОВА И ЖЕЛЕЗА

В цикле работ, выполненных канадскими специалистами, в качестве стабилизирующей матрицы для оловянных зерен было выбрано железо [64–68]. Такая система изначально лишена главного недостатка композитных оксидных электродов – повышенных необратимых потерь за счет восстановления оксидов литием. Железо, не образующее сплавов с литием, выступает в роли неактивного компонента. Третьим компонентом в некоторых исследованных образцах являлся углерод, с которым возможно образование тройного интерметаллического соединения  $\text{SnFe}_3\text{C}$ . Синтез порошков отдельных фаз из треугольника составов Sn-Fe-C осуществлялся методом механохимического сплавления элементарных порошков или, в отдельных случаях, помолом сплавов соответствующего состава. Сравнение данных рентгеновской дифракции на порошках  $\text{Sn}_2\text{Fe}$  указывает на полную идентичность продуктов, полученных разными методами. Добавление углерода облегчает процесс помола, повышая выход продуктов в форме порошков, а не комков. Авторы высказывают предположение, что при механическом сплавлении железа, олова и углерода образуется смесь фаз интерметаллида  $\text{Sn}_2\text{Fe}$  и углерода, т.е. углеродные атомы не включаются в структуру  $\text{Sn}_2\text{Fe}$ .

Проведение рентгеновского анализа *in situ* позволило авторам не только проследить за изменением свойств электродов в зависимости от времени механического помола, но и определить механизм реакций, протекающих при заряде и разряде электродов. Образцы, синтезированные при обычной температуре механическим сплавлением элементарных порошков, имеют большую ширину дифракционных пиков по сравнению с полученными термическим сплавлением, что указывает на очень малый размер зерен. Рассчитанный из ширины пиков средний размер зерна равняется примерно 20 нанометрам.

Начальные разрядные емкости всех  $\text{Sn}_2\text{FeC}_x$  электродов, изготовленных из порошков, полученных термическим сплавлением, находились на уровне теоретической емкости (800 мА·ч/г), рассчитанной из условия образования максимально насыщенных литием фаз олова и углерода. Однако в условиях эксперимента наблюдался быстрый спад емкости практически до нуля за 50 зарядно-разрядных циклов. Поскольку при потенциалах, более положительных чем 0.8 В, не протекают реакции взаимодействия лития с  $\text{Sn}_2\text{FeC}_x$ , верхний предел напряжения был ограничен именно этим значением. Сокращение доступного интервала напряжений до 0.55 В приводит к уменьшению разрядной емкости до 400 мА·ч/г на первом цикле, но продлевает циклическую жизнь электрода: разрядная емкость составляет 200 мА·ч/г к 50-му циклу. Быстрый спад полезной емкости при наработке зарядно-разрядных циклов связан с критическими объемными изменениями на межфазных границах, вызывающими растрескивание электрода. Интересным представляется вывод авторов о влиянии добавок помолотого графита на емкостные характеристики материала. Традиционно считается, что образование пассивных слоев на графитовых соединениях с развитой удельной поверхностью вносит основной вклад в необратимые потери. Напротив, в данном случае добавки графита способствовали уменьшению емкостных потерь [65].

Пожертвовав высокими удельными электрохимическими характеристиками ради лучшей работоспособности электродов, авторы [66] предложили увеличить в электроде долю неактивного стабилизирующего компонента (железа). Реально продемонстрированные емкости интерметаллидов с повышенным содержанием железа оказались крайне малы (на уровне 50 мА·ч/г). Исключение составляет только описанный выше  $\text{Sn}_2\text{Fe}$ , для которого получены значения разрядной емкости на уровне 600 мА·ч/г. При этом теоретические удельные емкости интерметаллидов отличаются не столь сильно – от 557 мА·ч/г для  $\text{Sn}_3\text{Fe}_5$  до 804 мА·ч/г для  $\text{Sn}_2\text{Fe}$ . Причину экспериментальных различий авторы пытаются объяснить, исходя из структурных соображений. По их мнению,  $\text{Sn}_2\text{Fe}$  выгодно отличается от остальных Sn-Fe интерметаллидов наличием в своей структуре каналов, по которым возможен подход

литиевых катионов к атомам олова. В интерметаллидах, у которых нет в решетках таких туннелей, при взаимодействии лития с наиболее легко доступными атомами олова освобождается слишком большое количество соседних атомов железа. В этом случае возможно образование своего рода железной оболочки у растущих оловянных зерен. Такой слой будет непроницаем для лития; он в состоянии изолировать зерна олова, выводя их из циклического процесса образования/разрушения литиевого сплава.

Для образцов железо-оловянных интерметаллидов, полученных механическим сплавлением элементарных порошков, наблюдалась аналогичная картина, но общий уровень удельных характеристик был значительно выше. Наилучший результат среди этой серии образцов продемонстрировали порошки SnFe. Здесь также большую роль играет выбор рабочего интервала напряжений: при циклировании в интервале от 0 до 0.8 В происходит спад емкости с 300 до 100 мА·ч/г за 50 циклов работы, а при смещении верхнего предела потенциалов до 0.55 В удельная емкость практически не меняется на протяжении 80 циклов и остается на уровне 175–200 мА·ч/г. С учетом высокой плотности порошков удельная запасенная энергия в пересчете на единицу объема достаточно высока: 1200 мА·ч/см<sup>3</sup>.

Несмотря на плохую работу электродов в режиме заряд-разряд, система Sn-Fe имеет ряд неоспоримых преимуществ перед композитными оловянными оксидами. Так, необратимые потери на первом цикле составляют всего 80 мА·ч/г, что в пять раз меньше потерь у электродов, предложенных сотрудниками Fuji [5]. Достоинствами электродов являются большие экспериментально полученные разрядные емкости (до 700 мА·ч/г на первом цикле), высокий коэффициент обратимости процесса, свойственный всем изученным интерметаллидам, а также значительная плотность материалов (около 7 г/см<sup>3</sup>). Перечисленные достоинства являются основанием для продолжения работ с системой Sn-Fe.

#### КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОЛОВА И УГЛЕРОДА

После открытия высокоемких оловянных материалов неизбежностью стало проведение научно-исследовательских работ по созданию углеродных композитов с оловом. Ожидалось, что такой подход позволит создать электрод, сочетающий высокую емкость олова с хорошей работоспособностью углерода, а недостатки, присущие отдельным его компонентам, могут быть нивелированы. Для создания действующего композита на основе олова и углерода предлагались различные модификации углеродных форм, в том числе углероды, полученные из сахаров [69], микрогранулы углеродной мезофазы [70], углеродные волокна [71], мезофазные волокна [72].

В серии работ [73, 74] американские ученые для увеличения разрядных характеристик и снижения необратимых потерь на первом цикле модифицировали графит, нанося на его поверхность слой олова или покрывая полимерном слоем пиррола.

В [73] для получения покрытия аморфным оловом поверхности синтетического графита SFG10 применен метод бестокового осаждения с последующим термодиффузионным отжигом. Поскольку нагревание проводилось в воздушной атмосфере при температуре от 100 до 400 градусов Цельсия, то создавались условия для образования смесей оксидов олова, имеющих различную устойчивость к внедрению лития. В целом наивысшие удельные характеристики продемонстрировали электроды, термически обработанные при 200°C. Первоначально на поверхности такого электрода присутствует оловянный оксид лишь одного типа – SnO. Повышение температуры обработки сопровождается образованием оксидов с большей степенью окисления, что приводит к снижению полезной емкости. При максимальной температуре 400°C остается предельно насыщенное кислородом соединение – кристаллический оксид SnO<sub>2</sub>. Авторы предлагают несколько современных объяснений принципиальному факту спада емкости оловянных электродов при длительной работе, но первопричиной называют именно увеличение доли кристаллических оловянных материалов в композите. Добавки олова сказываются не только на увеличении количества запасаемого лития, но и на циклируемости чистых графитов. Оптимальная концентрация олова в композите равняется 15 ат.%.

Выводы, сделанные в работе [73], хорошо согласуются с данными Ли для аналогичных объектов [75]. Проблему синтеза высокодисперсных частиц олова авторы пытались решить за счет применения графитов с высокой удельной поверхностью. Развитая удельная поверхность основного электродного материала, так же как и использование сверхмалых частиц, приводит к возникновению новой, пока не разрешимой дилеммы: наряду с улучшением работоспособности наблюдается возрастание затрат лития на образование поверхностного пассивного слоя. Добиться иных результатов можно за счет усовершенствования технологии синтеза композита. Так, при использовании метода Пичайни [76] те же авторы получили хорошее распределение оловянных частиц в сетке полимера. Лучшие образцы продемонстрировали неизменную на протяжении 30 циклов работы емкость на уровне 600 мА·ч/г.

В работе [77] для контроля размера гранул олова с успехом применена полимерная матрица на основе полианилина. Здесь большое значение имеют молекулярная масса и физико-химические свойства полимера. В случае малых молекулярных масс полимер не справляется с выполнением функций связующего, а при значительном весе становится не

только полностью нерастворимым, но и приводит к образованию хрупких, легко растрескивающихся электродов. Наиболее удовлетворительные электроды были получены из материала с молекулярной массой 20000.

Заслуживает внимания работа [78], объектами исследования которой были модельные источники с катодом из литированного оксида кобальта и композитным анодом, состоящим из оловянного сплава и графита. Наносимый сплав состоял из двух активных (олово и сурьма) и одного инертного компонентов (медь). Такой подход представляется наиболее современным. Как показано выше, перспективность использования олово-сурьмяных сплавов доказана многочисленными публикациями, а введение в композит меди является традиционным технологическим приемом для обеспечения хорошего электрического контакта и повышения морфологической стабильности [70]. Переход в аморфное состояние при длительном циклировании наблюдается только у оловянного сплава и не обнаружен у графита. Снижение емкости связывается с разрушением именно оловянного сплава, а не графита, и с наращиванием пассивной пленки.

Анализ литературы показывает, что несмотря на многочисленные попытки синтеза олово-углеродного композита и примененные при этом различные современные методы [76–79], удовлетворительной работы электродов достичь пока не удалось. В подавляющем большинстве публикаций сообщается об увеличении (иногда весьма значительном) удельной энергоемкости углеродного материала при введении в его состав сравнительно небольших количеств олова.

### V,N-МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДЫ

Введение в структуру углерода атомов элементов, занимающих в Периодической таблице соседнее с ним положение, таких как азот, бор и кремний, является одним из современных направлений развития углеродного материаловедения [80]. Допирование небольшим количеством гетероатомов является эффективным методом придания новых свойств исходным материалам [81]. Поскольку содержание добавки достаточно мало, электродные материалы такого типа не могут считаться композитными объектами, но сам методологический прием допирования может быть успешно применен для любых интеркационных электродов.

Борсодержащие углероды традиционно получают методом химического парофазного осаждения в присутствии никелевого катализатора из смеси хлорида бора и различного углеродсодержащего сырья: бензола, ацетонитрила, пиридина, сахарозы и мочевины [80–88]. Первые успешные попытки синтеза борзамещенного графита из углерода и  $V_4C$  были предприняты Лоуэллом [89].

В источнике [80] для синтеза B-C-N-сплава с близкой к графиту структурой применен пиролиз смеси  $V_2O_3(OH)_x$  и полиэтилена или пропилена при высоких температуре и давлении. Кремнийсодержащий сплав C-B-Si-N получали последовательным пиролизом с полидиметилсиланом, взаимодействием продуктов пиролиза с борводородом, пиридином и последующей термообработкой в атмосфере азота при  $1200^\circ\text{C}$ . Основываясь на данных рентгенофазового анализа, авторы определяют исходный материал как смесь  $h$ -BN и частично кристаллизованного BCN. Отмечено, что возрастание необратимой емкости и снижение полезной определяется наличием неактивной фазы  $h$ -BN. Авторы не приводят данных длительного циклирования полученных материалов, однако для нескольких циклов работы обратимая емкость составила  $150 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ . Для системы C-B-Si-N разрядная емкость возрастает до  $500 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$  при условии циклирования низкими плотностями тока. Чистый кремний претерпевает быстрое разрушение при внедрении большого количества лития, но имеет высокую собственную емкость, поэтому его введение в композитные материалы в небольшом весовом соотношении вполне оправдано. Полезное влияние азота проявляется не в увеличении суммарных удельных характеристик, а в смещении основного емкостного вклада в область низких потенциалов [90]. Азот имеет пять валентных электронов, и его присутствие в углеродной матрице ослабляет литий-углеродную связь, вызывая уменьшение потенциала системы  $\text{Li}|\text{N}_2\text{C}_{1-z}$  по сравнению с  $\text{Li}|\text{C}$ . Бор, напротив, выступает в роли акцептора электронов в углеродной матрице, поэтому литий внедряется при более положительных потенциалах, что сопровождается появлением нового плато на профилях напряжения [82, 91].

Борсодержащие углероды с обратимой емкостью, достигающей  $470 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ , получены в работах Вея и Дена [82, 84]. Авторы исследовали зависимость электрохимического поведения электродов от концентрации бора и обнаружили увеличение обратимой емкости с возрастанием содержания бора. Положительным эффектом от увеличения концентрации бора является также возрастание степени графитизации синтезируемого соединения [84]. Близкие результаты получены и другой группой [86], исследовавшей химическую (из литиевых паров) и электрохимическую интеркаляцию лития в борированные углероды. Сравнение поведения электродов с содержанием бора 0, 10, 13 и 25 ат.% проведено только для первого цикла. Наилучшие показатели получены для электрода с тринадцатью атомными процентами бора. Возможная причина, не позволившая авторам получить высокие удельные характеристики, – использование чистых углеродов с низкими зарядно-разрядными емкостями ( $230$  и  $120 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$  соответственно для заряда и разряда).



В статье [90] указывается на возможность взаимодействия азотсодержащих частиц с литием во время первого цикла. Именно содержание азота, а не водорода, в основном определяет необратимую емкость азотсодержащих углеродных материалов. Доказательством этого является тот факт, что углеродные материалы, синтезированные из бензола и ацетонитрила, имеют близкое содержание водорода, но разные необратимые емкости. Для материала на основе ацетонитрила потери емкости выше. Снижения необратимых потерь можно добиться проведением пиролиза при более высоких температурах.

Авторы [90] применяют интересный феноменологический подход, условно разделяя присутствующий азот на два типа:

а) химический – способствующий увеличению необратимой емкости;

б) матричный – находящийся в графитовой матрице и влияющий на форму заряд-разрядных кривых.

Полезным влиянием азота матричного типа является смещение основной доли обратимой емкости в область низких потенциалов. Определить количественное соотношение двух типов азота сложно. Интересен вывод авторов, считающих, что азотсодержащие материалы вообще негодны для использования в ЛИА. Поскольку в настоящее время основной тенденцией развития активных материалов для отрицательных электродов ЛИА является повышение удельных характеристик и снижение необратимой емкости (часто характерной только для первого цикла), то такой вывод представляется разумным. Положительный эффект от введения азота, выражающийся в сдвиге рабочего потенциала электрода в направлении к потенциалу чистого лития, не является достаточно веской причиной выбора азота как основной добавки к активной массе электрода. Повышения рабочего напряжения источника тока можно добиться, например, за счет применения соответствующих современных катодных материалов. Бор, хотя и является акцептором электронов в углеродной матрице, способствует некоторому увеличению емкости, поэтому введение небольших количеств бора может оказывать положительное влияние на удельные характеристики литий-аккумулирующего углеродного материала [92].

#### Si-СОДЕРЖАЩИЕ АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Хорошо известно, что литий при повышенных температурах способен образовывать сплавы с кремнием вплоть до соотношения 4.4 атома лития на 1 атом кремния, что соответствует колоссальному значению плотности запасаемой энергии – около 4000 мА·ч/г [93,94]. Но при комнатной температуре обратимость процесса электрохимического внедрения лития в кремний крайне низка. С практической

точки зрения удачное объединение свойств углерода и кремния в одном композитном электроде представляет собой важную научно-техническую задачу.

В рассмотренной литературе для получения силаноуглеродов применяются синтетические методы химического газофазового осаждения [95, 96], термического газофазового осаждения [97], золь-гель превращения силаносодержащих полимеров [98]. Кремнеметаллические соединения традиционно получают механическим сплавлением в шаровой мельнице [99, 100]. Хромсилановые соединения получали спеканием исходных порошковых реагентов в инертной атмосфере [101].

В цикле работ [95, 102–104], выполненных группой Дена, синтезировано большое количество силиконовых полимеров с разнообразными органическими функциональными группами. Для надежного установления положения продуктов пиролитической реакции на фазовой диаграмме тройной системы Si-C-O применены аналитические методы. Структурные свойства синтезированных материалов исследовались порошковой рентгеновской дифракцией. Ценным результатом работы является установление оптимального качественного и количественного состава трехкомпонентного электрода с точки зрения его практических электрохимических свойств. Как оказалось, наиболее энергоемкие материалы (обратимая емкость около 900 мА·ч/г) находятся на разрезе «C–SiO<sub>1,3</sub>» при атомном соотношении элементов C:O:Si, равном 43:32:25. Структура образцов, находящихся на этой линии, может быть охарактеризована как смесь отдельных графеновых плоскостей или небольших групп графеновых плоскостей, перемешанных с областями аморфного Si-C-O стекла. Для материалов, представляющих собой почти чистый углерод, получены дифрактограммы, характерные для разупорядоченных углеродов. Установлено, что при движении по разрезу «C–SiO<sub>1,3</sub>» наблюдается возрастание полезной емкости от 340 мА·ч/г для чистого углерода до максимального значения 900 мА·ч/г при 50%-ном содержании углерода с последующим спадом практически до нуля при 0% углерода. В то же время при обратном движении вдоль разреза в сторону увеличения Si-компонента процесс сплавообразования с литием становится все более необратимым.

На основе полученных данных авторы сделали предположение, что аморфный стеклообразный материал может обратимо растворять в себе литий, при этом углерод выступает в роли проводника катионов лития и электронов. Существует определенная корреляция между значением необратимой емкости, появлением гистерезиса и содержанием кислорода. При движении по боковой стороне треугольника Гиббса от C к Si обратимая емкость вначале возрастает от 340 мА·ч/г для чистого углерода до 600 мА·ч/г для образца с 15%-ным содержанием кремния и далее падает до нуля при составе SiC.

Сделанный авторами вывод о необходимости минимизировать содержание кислорода хорошо согласуется с мнением многих исследователей о причинах возникновения необратимых емкостных потерь у оловянных электродов, особенно оксидного типа [9,41]. В [102,103] установлено аналогичное влияние серы на необратимые потери в карбонизированных материалах, синтезированных из смол. Наличие достаточно больших количеств кислорода и серы создает условия для удержания кремния в стеклообразных Si-O-S-C структурах, тем самым удаляя его из процесса аккумуляирования лития.

Попытка создания композитного анода в варианте прессованного электрода описана в статье [97]. Для этого были выбраны порошки, содержащие 50% кремния, 30% природного графита и 20% углерода. Частицы кремния и графита покрываются углеродной оболочкой, что приводит к равномерному распределению образующихся зерен литий-кремниевых сплавов и способствует более высокой утилизации кремния. Углеродное покрытие улучшает также электронную проводимость кремниевых порошков. Графиту отводится роль литий-аккумулирующего буфера, препятствующего образованию литий-силановых сплавов с высоким содержанием литиевого компонента. Авторы высказывают предположение, что внедрение лития в кремний может сопровождаться или изменением его агрегатного состояния с кристаллического на аморфное, или образованием нанокристаллов кремния.

Возможность перехода от упорядоченной структуры к разупорядоченной отмечается также в литературном источнике [105]. В работе проводилось исследование электрохимической интеркаляции литиевых ионов в кремний при комнатной температуре; применялись методы РФА, СКР и СЭМ. Показано, что кристаллическая структура кремния при внедрении разрушается и происходит образование метастабильного аморфного литий-кремниевых сплава. После частичной экстракции литиевых ионов возможен обратный переход к локальной упорядоченной структуре. Существование необратимых потерь (даже в чистых кремниевых электродах) может быть объяснено захватом катионов лития ненасыщенными атомами кремния, поэтому не представляется возможным электрохимически извлечь весь аккумуляированный литий. Отмечена сильная тенденция кремниевых частиц к образованию агрегатов, размер которых измеряется нанометрами.

Электрохимическое поведение прессованных порошковых электродов, в которых активным веществом являются частицы чистого кремния размерами  $78 \pm 20$  нм, рассмотрено в работе [106]. К основным факторам, определяющим работу электрода, авторы относят размер частиц и правильный выбор рабочего интервала напряжения. Рабочий интервал потенциалов в работе ограничен значениями 0 и 0.8 В,

что соответствует напряжению литий-ионного аккумулятора 3.4–4.2 В. Такие значения вполне удовлетворяют требованиям большинства электронных потребителей энергии. Проведение более глубоких разрядов кремниевых электродов (до 2 В) значительно ухудшало их циклируемость. Улучшение работоспособности в выбранном интервале потенциалов не наблюдалось только у крупнозернистых порошков кремния (250 меш). Таким образом, именно уменьшение размера частиц до уровня десятков нанометров является ключевым фактором, влияющим на обратимость кремниевых анодов. Это может быть объяснено тем, что объемные изменения отдельной частицы значительно меньше, чем зерен сплава. Более того, материалы с рекордно малым размером активных частиц часто характеризуются более высокой пластичностью и повышенной устойчивостью к деформациям.

Для повышения эффективности работы кремниевых электродов исследователи применяют различные технологические приемы, но все они имеют общий или схожий принцип действия. На сегодняшнем этапе развития наиболее распространенным подходом является высокое распределение частиц кремния сверхмалых размеров в подходящей матрице [95,103]. Несколько отличный подход реализован рядом авторов, которые в состав электрода помимо кремния ввели еще один активный компонент, способный аккумуляировать литий при других потенциалах [43,107,108]. Такой подход является реализацией идеи Хаггинса, являющейся, по-видимому, универсальной концепцией для композитных интеркаляционных литированных электродов различной природы [94].

В работе [99] исследовались порошки сплавов NiSi и FeSi с размером частиц от 4 до 6 нанометров. Никель и железо относятся к металлам, не способным сплавляться с литием, поэтому здесь они выступают в роли элементов, поддерживающих морфологическую стабильность сплава. Несмотря на высокий удельный вес указанных элементов, кремниевые сплавы на их основе имеют достаточные по современным требованиям удельные параметры. Так, теоретическая плотность энергии интерметаллида NiSi равняется  $1297 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ , при разряде электрода были достигнуты почти столь же высокие значения. Никелевый интерметаллид показал более стабильную работу по сравнению с железным и имел более предпочтительные удельные характеристики. К сожалению, авторы не представили данных по длительному циклированию электродов. Постоянный спад разрядной емкости, составивший  $400 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$  за 25 циклов работы, обусловлен потерей лития из литий-кремниевых фаз. Данных о необратимых потерях нет. Авторы характеризуют изученные сплавы как перспективные материалы, но проигрывающие на современном этапе развития коммерческим формам углерода.

Возможность применения интерметаллических соединений впервые отмечена Анани и Хаггинсом, предложившим использовать тройные сплавы (Li-M-Si, где M – металл) [109]. Термодинамический расчет показал, что подобные системы имеют более выгодный вид профилей напряжения и более высокую обратимую емкость по сравнению с литий-кремниевыми сплавами.

В литературе, посвященной исследованию электрохимического поведения интерметаллида  $Mg_2Si$  [110–114], имеются достаточно противоречивые данные о механизме внедрения лития, максимальной емкости, стехиометрии и агрегатном состоянии образующихся литий-кремниевых фаз. Так, в [112, 113] конечными продуктами реакции внедрения лития названы фазы  $Li_{13}Si_4$  и Mg. Данные РФА, полученные исследовательской группой [111], не подтверждают образование этих фаз, но указывают на возможный переход  $Mg_2Si$  из кристаллического в аморфное состояние при внедрении более одного моля лития на одну структурную единицу исходного реагента. Интересно, что в названных источниках не рассматривается возможность дальнейшего внедрения лития в образующуюся фазу чистого магния, хотя такое взаимодействие и возможно при комнатной температуре [115].

В более поздней работе [110] корейские исследователи получили иной вид дифракционных картин, на основании чего был сделан вывод о протекании целой серии последовательных реакций, одной из которых является образование фазы литий-магниевого сплава. В целом механизм внедрения лития в силицид магния близок к механизму интеркаляции лития в графитированный углерод. Внедрение лития отражается на дифрактограмме сдвигом линий  $Mg_2Si$  в сторону малых углов, что говорит о расширении решетки силицида. При деинтеркаляции лития наблюдается обратный сдвиг. Данные РФА по определению образующихся фаз дополнены Оже-спектроскопией. Несмотря на высокие начальные емкости, исследованные электроды быстро деградировали и полностью теряли способность запасать литий за 10 зарядно-разрядных циклов.

В [101] на примере хрома показано, что при переходе от бинарных кремний-литиевых сплавов к тройным фазам можно добиться морфологической стабильности электрода и увеличения его полезной емкости (на 300 мА·ч/г). В этом случае в роли стабилизирующей и проводящей матрицы выступают фазы  $Cr_3Si$ .

В [116] исследовано электрохимическое поведение нескольких типов порошков кремниевых оксидов, отличающихся размером частиц и содержанием кислорода. Отмечено, что из четырех видов оксидов с различной стехиометрией полностью аморфной структурой обладает только состав  $SiO$ . Применение зарядно-разрядных циклов к любому из

этих оксидов приводит к исчезновению пиков кристаллического состояния. Уменьшение содержания кислорода в оксиде сопровождается возрастанием удельной емкости и обратимости первого цикла, но вызывает прогрессирующий спад емкости при циклировании. В целом исследованные образцы демонстрируют весьма высокие удельные характеристики (на уровне 800 мА·ч/г) в течение не менее 30 циклов без явной тенденции к их снижению. Авторы отмечают, что способ приготовления электродов накаткой на фольгу приводит к лучшим результатам по сравнению с порошковыми прессованными электродами.

Несколько другой подход реализован в работе [117]. Известным технологическим приемом является покрытие природных или синтетических графитов углеродным слоем для предотвращения контакта с пропиленкарбонатным электролитом. Подобный слой можно нанести методом термического разложения газообразной смеси углеводородов. Изготовленные по такому принципу композитные кремний-углеродные электроды продемонстрировали достаточно стабильную работу на протяжении двадцати циклов работы при сохранении удельной емкости на уровне около 980 мА·ч/г. Авторы высказывают уверенность в надежной работе предложенной системы, поскольку углеродное покрытие способно выполнять сразу несколько полезных функций: фиксацию объемных изменений, электрический контакт, защиту кремния от разрушения растворителем.

Суммируя изложенное в этом разделе, можно сказать, что кремний является одним из наиболее перспективных анодных материалов, прежде всего по причине рекордного значения теоретической емкости. Однако на настоящий момент в литературе не обнаружено сведений о стабильной работе силиконовых электродов в течение нескольких сот циклов при сохранении отдаваемой емкости на начальном уровне. В большинстве рассмотренных публикаций приводятся внушительные разрядные характеристики, относящиеся к самым первым циклам, но электроды не выдерживают и десяти–двадцати циклов. Предложенные варианты решения этой проблемы заключаются в формировании композитного (часто стеклообразного и аморфного) электрода и/или уменьшения размеров частиц до единиц–десятков нанометров. Обязательным условием успешной реализации композита должно являться отсутствие в его составе элементов, способных необратимо взаимодействовать с литием. В небольшом количестве кремний может успешно применяться в качестве добавки к углеродным материалам. Присутствие равномерно распределенных зерен кремния в углеродном электроде способно заметно повысить его электрохимические характеристики.

Методы исследования композитных анодных материалов для ЛИА

Наименование метода: английская аббревиатура и русский аналог	Номера ссылок
XRD (рентгенофазовый анализ (РФА))	большинство публикаций
SEM (сканирующая электронная микроскопия (СЭМ))	большинство публикаций
FESEM, FEM (растровая электронная микроскопия эмиссии поля)	[39, 110]
XMA (рентгеновский микроанализ)	[61]
XPS (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия)	[78, 85]
BET (метод Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ))	[41, 65, 66, 76, 80]
TGA (термогравиметрический анализ (ТГА))	[22, 32, 69]
DTA (дифференциальный термический анализ (ДТА))	[22]
ICPS-OES (плазменная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой – оптическая эмиссионная спектроскопия)	[69]
ICPS-AES (плазменная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой – электронная Оже-спектроскопия)	[40, 46, 102]
AAS (атомная абсорбционная спектроскопия)	[83]
AES (электронная Оже-спектроскопия (ЭОС))	[18, 40, 84, 90, 102, 110]
MSA (Мёссбауэровская спектроскопия)	[11, 15, 30, 63, 65, 66, 68]
ELS, EELS (спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (ХПЭЭ))	[54]
EDX, EDS, edx (рентгеновская спектроскопия рассеяния энергии)	[13, 39, 54, 78, 103]
RS (спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР))	[20, 32, 33, 85, 105]
AFM (атомно-силовая микроскопия (АСМ))	[39]
SAM (растровая Оже-микроскопия (РОМ))	[110]
IRS (инфракрасная спектроскопия (ИКС))	[22, 88]
FTIRS (ИКС с Фурье преобразованием (ИКФП))	[14, 19, 24, 26, 32, 33, 80]
TEM (просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ))	[19, 32, 33, 39, 44, 53, 54, 85, 105]
HRTEM (просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения)	[13, 14, 79]
XAS (метод структуры рентгеновского поглощения)	[84, 90, 102]
XANES (метод структуры рентгеновского поглощения вблизи порога поглощения)	[19]
EXAFS (метод расширенной тонкой структуры рентгеновского поглощения)	[19, 90]
BEI (метод изображения обратного рассеяния электронов)	[61]
ED (метод дифракции электронов)	[13]
SAED (метод дифракции электронов в выбранной области)	[54]
EIS (спектроскопия электродного импеданса (СЭИ))	[17, 45, 47, 48, 50, 51, 73, 77]
EVS (электрохимическая спектроскопия напряжения)	[70]
SPES (пошаговая электрохимическая спектроскопия потенциала)	[32, 33]
CV, SSCV (циклическая вольтамперометрия (ЦВА) и ЦВА при малых скоростях развертки потенциала)	[26, 31, 35, 41, 55, 73, 83, 87, 91]
NMR (ядерный магнитный резонанс (ЯМР))	[5, 16, 18, 55]
RBS (спектроскопия резерфордского обратного рассеяния)	[38]

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог сказанному, можно заключить, что на сегодняшний день появилось новое поколение анодных материалов для ЛИА, способных конкурировать с углеродными анодами в величинах удельной емкости, скорости процесса заряда и разряда, в количестве циклов работы. Применение высокоемких металлов, таких как олово, требует создания условий для буферирования изменений объе-

ма при внедрении лития. Широко применяемыми технологическими приемами являются введение в состав композитного материала инертных к литию стабилизирующих компонентов, а также уменьшение частиц активной массы до сверхмалых размеров. Отсутствие в составе композита элементов, способных необратимо взаимодействовать с литием, позволяет избежать значительных потерь в емкости на первом цикле работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Noel M., Suryanarayana V. // J. Power Sources. 2002. V.111. P.193.
2. Flandrois S., Simon B. // Carbon. 1999. V.37. P.165.
3. Wua Y.P., Rahm E., Holze R. // Electrochim. Acta. 2002. V.47. P.3491.
4. Schoonman J. // Solid State Ionics. 2000. V.135. P.5.
5. Idota Y. et al. // Science. 1997. V.276. P.1395.
6. Скундин А.М. // Электрохим. энергетика. 2001. Т.1. №1,2. С.5.
7. Скундин А.М., Ефимов О.Н., Ярмоленко О.В. // Успехи химии. 2002. №4. С.378.
8. Барсуков В.З., Ильин Е.А., Яскула М. // Электрохим. энергетика. 2002. Т.2, №4. С.153.
9. Courtney I.A., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144, №9. P.2943.
10. Courtney I.A., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144, №6. P.2045.
11. Courtney I.A., Dunlap R.A., Dahn J.R. // Electrochim. Acta. 1999. V.45. P.51.
12. Courtney I.A., McKinnon W.R., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146, №1. P.59.
13. Brouse T. et al. // J. Electrochem. Soc. 1998. V.145, №1. P.1.
14. Li H., Huang X., Chen L. // Electrochem. Solid State Lett. 1998. V.1, №6. P.241.
15. Chouvin J. et al. // J. Power Sources. 1997. V.81. P.277.
16. Wang Y. et al. // Solid State Ionics. 1998. V.110. P.167.
17. Li H., Huang X., Chen L. // J. Power Sources. 1999. V.81-82. P.340.
18. Goward G.R., Nazar L.F., Power W.P. // J. Mater. Chem. 2000. V.10, №5. P.1241.
19. Jimenez V.M. et al. // Solid State Ionics. 1999. V.116. P.117.
20. Liu W. et al. // J. Electrochem. Soc. 1998. V.145, №1. P.59.
21. Li H., Huang X., Chen L. // J. Power Sources. 1999. V.81-82. P.335.
22. Wan K. et al. // J. Power Sources. 1998. V.75. P.9.
23. Robert F. et al. // J. Power Sources. 2003. V.119-121. P.581.
24. Machill S. et al. // J. Solid State Electrochem. 1999. V.3. P.97.
25. Morimoto H. et al. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146, №11. P.3970.
26. Li J., et al. // J. Power Sources. 1999. V.81-82. P.346.
27. Ding F. et al. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146. P.3554.
28. Park Y.J. et al. // J. Power Sources. 2000. V.88. P.250.
29. Lee W.H. et al. // J. Power Sources. 2000. V.89. P.102.
30. Nagayama M. et al. // Solid State Ionics. 1998. V.106. P.33.
31. Xiao Y.W. et al. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146, №10. P.3623.
32. Alcantare R. et al. // J. Solid State Electrochem. 2001. V.6. P.55.
33. Fernández-Madrigal F.J., Pérez-Vicente C., Tirado J.L. // J. Electrochem. Soc. 2000. V.147, №5. P.1663.
34. Kim T.-J. et al. // Electrochim. Acta. 2004. V.49. P.4405.
35. Panero S., Savo G., Scrosati B. // Electrochem. Solid State Lett. 1999. V.2, №8. P.365.
36. Morales J., Sánchez L. // Solid State Ionics. 1999. V.126. P.219.
37. Li N., Martin C.R., Scrosati B. // Electrochem. Solid State Lett. 2000. V.3, №7. P.316.
38. Neudecker B.J., Zuhr R.A., Bates J.B. // J. Power Sources. 1999. V.81-82. P.27.
39. Kim Y.I. et al. // J. Power Sources. 2001. V.101. P.253.
40. Besenhard J.O. et al. // J. Power Sources. 1999. V.81-82. P.268.
41. Wachtler M., Winter M., Besenhard J.O. // J. Power Sources. 2002. V.105. P.151.
42. Wachtler M. et al. // J. Electroanal. Chem. 2001. V.510. P.12.
43. Besenhard J.O., Yang J., Winter M. // J. Power Sources. 1997. V.68. P.87.
44. Winter M., Besenhard J.O. // Electrochim. Acta. 1999. V.45. P.31.
45. Wachtler M., Besenhard J.O., Winter M. // J. Power Sources. 2001. V.94. P.189.
46. Yang J. et al. // Electrochem. Solid-State Lett. 1999. V.2. P.161.
47. Yang J. et al. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146, №11. P.4009.
48. Yang J. et al. // J. Power Sources. 1999. V.79. P.220.
49. Yang J. et al. // Solid State Ionics. 2000. V.135. P.175.
50. Yang J. et al. // J. Power Sources. 2000. V.90. P.64.
51. Yang J. et al. // J. Electrochem. Soc. 2000. V.147, №5. P.1671.
52. Weydanz W.J., Wohlfahrt-Mehrens M., Huggins R.A. // J. Power Sources. 1999. V.81-82. P.237.
53. Chen W.X., Lee J.Y., Liu Z. // Electrochem. Commun. 2002. V.4. P.260.
54. Dailly A., Willmann P., Billaud D. // Electrochim. Acta. 2002. V.48. P.271.
55. Dailly A. et al. // Electrochim. Acta. 2002. V.47. P.4207.
56. Dailly A. et al. // J. Power Sources. 2004. V.125. P.70.
57. Thackeray M.M. et al. // Electrochem. Commun. 1999. V.1. P.111.
58. Vaughey J.T. et al. // Electrochem. Commun. 1999. V.1. P.517.
59. Kepler K.D., Vaughey J.T., Thackeray M.M. // J. Power Sources. 1999. V.81-82. P.383.
60. Kepler K.D., Vaughey J.T., Thackeray M.M. // Electrochem. Solid State Lett. 1999. V.2, №7. P.307.
61. Tamura N. et al. // J. Power Sources. 2002. V.107. P.48.
62. Kim D.G. et al. // J. Power Sources. 2002. V.104. P.221.
63. Dedryvère R. et al. // J. Power Sources. 2001. V.97-98. P.204.
64. Mao O. et al. // Electrochem. Solid State Lett. 1999. V.2, №1. P.3.
65. Mao O., Dunlap R.A., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146, №2. P.405.
66. Mao O., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146, №2. P.414.
67. Mao O., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146, №2. P.423.
68. Mao O., Dunlap R.A., Dahn J.R. // Solid State Ionics. 1999. V.118. P.99.
69. Read J. et al. // J. Power Sources. 2001. V.96. P.277.
70. Lee J.K. et al. // J. Power Sources. 2002. V.107. P.90.
71. Egashira M. et al. // J. Power Sources. 2002. V.107. P.56.
72. Saito M. et al. // Solid State Ionics. 2000. V.135. P.199.
73. Yu P. et al. // J. Power Sources. 2000. V.91. P.107.
74. Veeraraghavan B. et al. // J. Electrochem. Soc. 2002. V.149, №6. P.A675.
75. Lee J.Y., Zhang R., Liu Z. // J. Power Sources. 2000. V.90. P.70.
76. Zhang R., Lee J.Y., Liu Z.L. // J. Power Sources. 2002. V.112. P.596.
77. Zhang X.-W. et al. // J. Power Sources. 2002. V.109. P.136.
78. Uhus A. et al. // J. Electrochem. Soc. 2002. V.149, №5. P.A635.
79. Wang G.X. et al. // J. Power Sources. 2001. V.97-98. P.211.
80. Huang H., Kelder E.M., Schoonman J. // J. Power Sources. 2001. V.94. P.108.
81. Wua Y.P., Rahm E., Holze R. // Electrochim. Acta. 2002. V.47. P.3491.
82. Way B.M., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1994. V.141, №4. P.907.
83. Morita M. et al. // J. Electrochem. Soc. 1992. V.139, №5. P.1227.
84. Way B.M. et al. // Phys. Rev. B. 1992. V.46, №3. P.1697.
85. Koh M., Nakajima T. // Electrochim. Acta. 1999. V.44. P.1713.
86. Shirasaki T. et al. // Carbon. 1999. V.37. P.1961.
87. Ishikawa M. et al. // J. Power Sources. 1995. V.55. P.127.
88. Hubáček M., Sato T. // J. Solid State Chem. 1995. V.114. P.258.
89. Lowell C.E. // J. Amer. Ceram. Soc. 1967. V.50. P.142.
90. Weydanz W.J. et al. // J. Electrochem. Soc. 1994. V.141, №4. P.900.
91. Endo M. et al. // Carbon. 1999. V.37. P.561.
92. Nalimova V.A., Bindra C., Fischer J.E. // Solid State Commun. 1996. V.97, №7. P.583.



93. *Sharma R.A., Seefurth R.N.* // *J. Electrochem. Soc.* 1976. V.123. P.1763.
94. *Boukamp B.A., Lesh G.C., Huggins R.A.* // *J. Electrochem. Soc.* 1981. V.128, №4. P.725.
95. *Xing W. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V.144, №7. P.2410.
96. *Xue J.S., Myrtle K., Dahn J.R.* // *J. Electrochem. Soc.* 1995. V.142, №9. P.2927.
97. *Yang X.-Q. et al.* // *Electrochem. Commun.* 2002. V.4. P.893.
98. *Ng S. B., Lee J.Y., Liu Z.L.* // *J. Power Sources.* 2001. V.94. P.63.
99. *Wang G.X. et al.* // *J. Power Sources.* 2000. V.88. P.278.
100. *Wang C. et al.* // *J. Power Sources.* 2001. V.93. P.174.
101. *Weydanz W.J., Wohlfahrt-Mehrens M., Huggins R.A.* // *J. Power Sources.* 1999. V.81–82. P.237.
102. *Wilson A.M. et al.* // *Solid State Ionics.* 1997. V.100. P.259.
103. *Larcher D. et al.* // *Solid State Ionics.* 1999. V.122. P.71.
104. *Wilson A.M. et al.* // *J. Power Sources.* 1997. V.68. P.195.
105. *Li H. et al.* // *Solid State Ionics.* 2000. V.135. P. 181.
106. *Li H. et al.* // *Electrochem. Solid State Lett.* 1999. V.2. №11. P.547.
107. *Kim Y.I. et al.* // *J. Power Sources.* 2001. V.101. P.253.
108. *Huang H. et al.* // *J. Power Sources.* 1999. V.81–82. P.362.
109. Pat. 4950566 USA, МКИ H01M004/40. Metal silicide electrode in lithium cells / *Huggins R.A., Anani A.A.* (USA); Заявл. 24.10.1988; Опубли. 21.08.1990.
110. *Kim H., et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 1999. V.146, №12. P.4401.
111. Pat. 5294503 USA, МКИ H01M004/58. Anode for rechargeable ambient temperature lithium cells / *Huang C.-K. et al.*(USA); National Aeronautics; Заявл. 13.10.1992; Опубли. 15.03.1994.
112. *Anani A., Huggins R.A.* // *J. Power Sources.* 1992. V.38. P.351.
113. *Anani A., Huggins R.A.* // *J. Power Sources.* 1992. V.38. P.363.
114. *Song S.-W. et al.* // *J. Power Sources.* 2003. V.119–121. P.110.
115. *Dey A.N.* // *J. Electrochem. Soc.* 1971. V.118, №10. P.1547.
116. *Yang J. et al.* // *Solid State Ionics.* 2002. V.152–153. P.125.
117. *Yoshio M. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2002. V.149, №12. P.A1598.