

УДК 547.791.8

І.Ф. Миронюк, В.Л. Челядин

## Електродні матеріали сучасних літієвих та літійонних джерел електричної енергії (огляд)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

В огляді проаналізована енергетична спроможність катодних та анодних матеріалів сучасних літієвих і літійонних джерел електричної енергії, зроблена спроба пов'язати функціональну активність матеріалів з їх атомною будовою під час інтеркаляційних струмоутворюючих процесів. Прогнозується створення нових електродних матеріалів із підвищеною енергетичною ємністю, стабільних щодо структурної деградації у циклах зарядження / розрядження джерела.

Інший напрямок досліджень стосується вдосконалення відомих електродних матеріалів, а саме – одержання наноструктурних неорганічних речовин з контрольованою морфологією наночастинок і складних композитів на їх основі.

Прикладом організації структурного дизайну в електродних матеріалах нового покоління можуть бути змішані оксиди металів ізоструктурного олівіну. Спрогнозовано поглиблене дослідження електрохімічних властивостей оксидів металів систем **Ti-O**, **Fe-O** із високою концентрацією вакансій у катіонній ґратці.

**Ключові слова:** літієве джерело електричної енергії, гальванічний елемент, літійонний акумулятор, електродний матеріал, електрохімічні властивості.

I.F. Myronyuk, V.L. Chelyadyn

## Electrode Materials of Modern Lithium and Lithium-Ion Electric Energy Sources (Review)

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The power capacity of cathode and anode materials of modern lithium and lithium-ion electric energy sources is analyzed. The attempt to link functional activity of materials with their atomic structure in intercalation current formation processes is made. The formation of new electrode materials, stable to structural degradation in the source charging / discharging cycles and with higher power capacity, is expected.

Another area of the research deal with improvement of properties of known electrode materials, i.e. obtaining of nanostructural inorganic matters with controlled morphology of nanoparticles and compound composites on their basis.

The example of organizing the structural design in electrode materials of new generation can be mixed oxides of metals isostructural to olivine. In-depth research of electrochemical properties of metal oxides of the **Ti-O**, **Fe-O** systems with high concentration of vacancies in the cation sublattice is expected.

**Key words:** lithium source of electric energy, galvanic element, lithium-ion battery, electrode material, electrochemical properties.

*Стаття постуила до редакції 15.03.2010; прийнята до друку 19.04.2010.*

## Вступ

Використання сучасної теле-, радіо-, фотоапаратури, різної побутової техніки не можливе без автономних джерел електричної енергії. Гальванічні елементи знайшли широке використання в сотових телефонах, калькуляторах, ноутбуках, портативних контрольно-вимірювальних і навігаційних приладах, медичному обладнанні, в тому числі імплантованих кардіостимуляторах, океанографічному і метрологічному устаткуванні, системах озброєння.

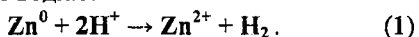
Під сучасну пору створюються джерела акумуляторного типу з високою питомою енергією для використання в електромобілебудуванні, а також у якості накопичувача електричної енергії, одержаної від відновлювальних джерел, наприклад, сонячного випромінювання, а також енергії у формі тепла, що утворюється при згорянні продуктів хемічного, біохемічного або рослинного походження [1-3].

## I. Електродні матеріали первинних джерел струму

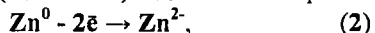
Гальванічний елемент, як джерело електричної енергії, можна побудувати на основі будь-якої окисно-відновлювальної реакції. Пара речовин у даній електрохемічній системі повинна бути підібрана таким чином, щоб хемічне джерело струму (ХДС) мало високе значення електрорушійної сили (ЕРС) і, відповідно, розрядної напруги. Відновлювальний компонент струмоутворюючої реакції, який постачає електрони для реакції окиснення, підбирають із більш від'ємним значенням електродного потенціалу, ніж компонента-відновлювача [4]. При цьому ЕРС гальванічного елемента не повинна перевищувати напругу розкладу електроліту.

Конструктивно в гальванічному елементі процеси окиснення та відновлення розділені у просторі мембраною. Електрони від відновника до окиснювача переходять через зовнішнє коло, здійснюючи при цьому корисну роботу.

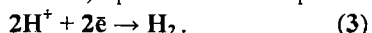
Для прикладу, в кислотному мідь-цинковому гальванічному елементі Вольта цинковий електрод розчиняється в кислоті з утворенням молекулярного водню:



Атоми цинку (відновник) віддають електрони:



а йони водню (окиснювач) приймають електрони:



При цьому, електрони від цинкового аноду через зовнішнє коло течуть до мідного катоду, на якому й виділяється водень.

Питома потужність джерел струму суттєво обмежується швидкістю електрохемічних реакцій. Від часу винайдення гальванічного елемента було випробувано понад тисячу перспективних електрохемічних систем для можливого їх використання в ХДС і тільки 40-50 з них доведені до стадії практичного застосування. У практиці широке використання знайшли традиційні джерела струму з водним електролітом, які були створені на основі електрохемічних систем:  $\text{Pb} | \text{PbO}_2$ ;  $\text{Cd} | \text{NiOOH}$ ;  $\text{Fe} | \text{NiOOH}$ ;  $\text{Zn} | \text{MgO}_2$ ;  $\text{Zn} | \text{HgO}$ ;  $\text{Zn} | \text{Ag}_2\text{O}$  [5, 6].

Найкращими матеріалами-відновниками для виготовлення від'ємного аноду в ХДС є лужні метали, а серед них – літій, який у реакції відновлення



має у водному розчині найбільш від'ємний електродний потенціал, рівний (-3,04) В. Питома енергетична спроможність літійового аноду становить  $3860 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{r}^{-1}$  [4, 5].

Перші спроби щодо створення хемічних джерел струму з використанням літійового аноду були проведені дослідниками в 60-ті роки минулого століття, а промисловий випуск літійових гальванічних елементів із апротонним розчином електроліту був здійснений в 70-тих роках.

Літійові джерела струму можуть працювати в інтервалі температур від 203 до 343 К, добре зберігають електричний заряд (10 років і більше), мають у 5-10 разів більшу питому енергію у порівнянні із традиційними хемічними елементами [6, 7].

Під сучасну пору з'ясовано, що стійкість металічного літію під час контакту з різними газами ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ); органічними і неорганічними розчинниками і розчинами забезпечується самочинними утворенням на поверхні металу особливої пасивуючої плівки у вигляді нерозчинних продуктів взаємодії літію з оточуючим середовищем. Ця суцільна плівка товщиною 1-100 нм має низьку електронну провідність і уповільнює реакцію взаємодії літію із зовнішнім середовищем. Однак, ізолююча плівка не позбавляє літій електрохемічної активності. Під час контакту із електролітом літій може функціонувати як електрод і здатний розчинятися з досить великою швидкістю, забезпечуючи густину струму до  $0,1-0,5 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$  без порушення суцільності пасивуючої плівки. Наявність ізолюючої плівки запобігає самочинній корозії літійового електроду і завдяки цьому розв'язується проблема саморозряду літійових елементів [8, 9].

Високий від'ємний потенціал літійового аноду дозволяє використовувати в якості позитивного електроду (катоду) гальванічного елемента речовини-окиснювачі навіть з невисоким позитивним потенціалом.

При виборі матеріалу катоду звертають особливу увагу на його хемічну стійкість і нерозчинність в електроліті, електропровідність та величину хемічного еквіваленту.

Упродовж тривалого часу досліджень і вдосконалення літєвих джерел енергії запропоновано велику кількість як органічних, так й неорганічних речовин, придатних до використання в якості позитивного електроду. Серед неорганічних речовин можна виділити галогени й галогеніди –  $I_2$ ,  $(CF_x)_n$ , сульфїди, селенїди та телуриди –  $Mo_6S_8$ ,  $CuS$ ,  $Bi_2Se_3$ ,  $InSe$ ,  $GaSe$ ,  $Bi_2Te_3$ ; оксиди металів –  $V_2O_5$ ,  $MnO_2$ ,  $CuO$  та інші [10-12].

Незважаючи на можливість використання в якості катоду великої кількості матеріалів, якраз позитивний електрод обмежує енергетичну спроможність літєвого джерела в цілому. Це обумовлено малим доступним розрядним струмом, значним хемічним еквівалентом катодної речовини, перебігом побічних реакцій на поверхні катоду.

Таким чином, матеріал катоду повинен мати особливі фізико-хемічні властивості, які б забезпечували:

- велику сорбційну ємність щодо атомів літію;
- швидкий транспорт йонів літію структурними каналами матеріалу до місця їх локалізації;
- електронну провідність;
- незмінність координаційного оточення катйонів матеріалу при зміні їх ступеня окиснення і структури матеріалу в цілому;
- донорно-акцепторну активність катйонів матеріалу;
- відсутність побічних хемічних реакцій матеріалу катоду з електролітом.

Ступінь інтеркаляції атомів літію ( $x$ ) в матеріал катоду визначають за рівнянням:

$$x = (nF)^{-1} \frac{MIt}{m}, \quad (5)$$

де  $n$  – кількість електронів, що задіяна в окисно-відновних реакціях за участю одного атому літію;  $F$  – стала Фарадея (96484,56 Кл/моль);  $M$  – молярна маса матеріалу катоду;  $m$  – маса катодного матеріалу;  $I$  – струм;  $t$  – час розрядження джерела. Параметр  $x$  фактично вказує на кількість хемічних еквівалентів літію, інтеркальованих в одному молі матеріалу катоду.

Із рівняння (5) витікає формула для розрахунку електричної ємності катодного матеріалу  $P$ :

$$P = nF \frac{x}{M}. \quad (6)$$

Рівняння (6) дозволяє дійти важливого висновку, що, наприклад, серед ряду катодних матеріалів з однаковою ступінню інтеркаляції літію найбільшу електричну ємність має матеріал з меншою молекулярною масою.

Пасивуюча плівка на поверхні металічного літію дозволяє йому безпосередньо контактувати з рідким катодним матеріалом-окиснювачем. Серед рідких окиснювачів-катодів літєвих ХДС практичне використання знайшли діоксид сірки  $SO_2$  та тїонїлхлорид  $SOCl_2$  [4].

Елементи системи  $Li | SOCl_2$  мають високу розрядну напругу 3,5 В і широкий інтервал робочих температур від 203 до 343 К. Питома енергія літєвого джерела дорівнює  $185 \text{ MA} \cdot \text{год} \cdot \text{r}^{-1}$ . Катодне відновлення тїонїлхлориду здійснюється на поверхні інертного вугільного електроду-струмознімача.

Хемічні джерела вище зазначеної системи мають суттєвий недолік. При порушенні режиму експлуатації і зберігання елементів, наприклад, короткому замиканні, перегріві, глибокому розрядженні та перезарядженні, механічних пошкодженнях тощо, вони можуть вибухати, руйнуючи апаратуру, вражаючи людей і зовнішнє середовище.

Більш вибухобезпечними вважаються джерела системи  $Li | SO_2$ . Однак і вони поступаються першим за енергоємністю ( $140 \text{ MA} \cdot \text{год} \cdot \text{r}^{-1}$ ) і розрядною напругою (2,7 В).

За експлуатаційними ознаками хемічні джерела електричної енергії діляться на дві групи: первинні гальванічні елементи та вторинні – акумулятори.

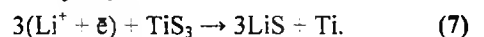
Первинні джерела після розрядження до кінцевої напруги не можуть у подальшому використовуватися і їх утилізують, а вторинні джерела можуть відновлювати свій енергетичний ресурс від стороннього джерела.

## II. Матеріали електродів літїйонних акумуляторів

Дослідження щодо розробки вторинних літєвих джерел багаторазового використання розпочалися в середині 70-х років минулого століття. Для від'ємного електроду (катоду) акумулятора дослідники продовжували використовувати металічний літїй, а в якості позитивного – застосовували халькогенїди або оксиди металів змінної валентности [13].

Найбільш дослідженими матеріалами щодо ефективності їх використання в ХДС є сульфїди титану  $TiS_2$ ,  $TiS_3$ , ванадію  $VS_2$ , ніобію  $NbS_2$ ,  $NbS_3$ , молібдену  $MoS_2$ , селенїди ванадію  $VSe_2$ , ніобію  $NbSe_2$ ,  $NbSe_3$  [12, 14].

Серед зазначених речовин найбільшу теоретичну питому енергію мають катоди на основі  $TiS_3$  та  $NbS_3$ , у реакції струмоутворення яких беруть участь три молі літію на один моль катодного матеріалу:



У даному процесі тільки один моль катйонів  $Li^+$  вкорінюється з можливістю зворотнього

осадження на аноді (його деінтеркаляції), а два інші – незворотно.

Халькогеніди металів  $TiS_2$ ,  $MoS_2$ ,  $NbS_2$  є ізоструктурними  $CdI_2$  (просторова група  $R3m$ ). Тришарова структура утворюється із двох плоских сіток йонів халькогеніду, між якими міститься плоска сітка катіонів металу. Причому один шар октаедричних порожнеч повністю зайнятий катіонами металу, а інший – повністю порожній [15, 16].

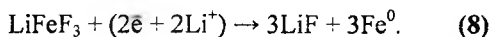
Інтеркаляція йонів літію в халькогеніди перехідних металів супроводжується відновленням катіонів  $Me^{4+}$  до  $Me^{3+}$ . Катоди на основі вказаних матеріалів мають велику електронну провідність. Потенційна питома енергетична ємність катодного матеріалу  $LiTiS_2$  становить  $240 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$  при розрядній напрузі  $\sim 2 \text{ В}$  [17]. Однак, на 400-му циклі зарядження/розрядження джерела втрачається  $\sim 20\%$  ємності катоду.

Більш високі енергетичні показники демонструють катоди на основі фторидів хрому, вісмуту та заліза [18, 19]. Діелектрична природа даних матеріалів обумовлює їх використання в композиції із струмопровідними добавками.

При розрядженні джерела з композиційним катодом  $FeF_3(H_2O)_{0,33} / MoS_2$  в інтервалі 4,5-2,0 В струмом в режимі 0,1С питома ємність катодного матеріалу становить  $169 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ . Після 30-ти циклів розрядження/зарядження джерела питома ємність катодного матеріалу зменшується до 83%.

Прийнято, що в режимі 1С розрядження/зарядження джерела здійснюють впродовж 1 год. номінальним струмом, який чисельно відповідає його питомій енергії.

Інший композиційний матеріал  $FeF_3 / C$  забезпечує питому ємність  $\sim 712 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$  [20]. Характерно, що зарядження/розрядження джерела можна здійснювати в режимі (1,5–2,5)С. На початковому етапі інтеркаляції йонів літію в структуру  $FeF_3$  в інтервалі від 4,3 В до 3,0 В утворюється  $LiFeF_3$ . Основний етап струмоутворення здійснюється при напрузі нижче 2 В за реакцією:



Він завершується утворенням фази  $LiF$  та нульвалентного заліза.

Оригінальний спосіб одержання нанокомпозиту  $FeF_3 / C$  запропонували автори [21]. Його отримують при механоактивному змішуванні  $FeF_2$  та  $CF_1$ . За цією технологією можна отримувати фториди мангану та хрому.

Так як більшість досліджених оксидів металів поступаються сульфідам і селенідам щодо електронної провідності, тому для покращення струмоутворення в катодну масу вводять електропровідну добавку і зв'язуюче. Однак, оксиди металів вважаються більш перспективними у порівнянні з халькогенідами металів,

оскільки вони дозволяють створювати джерела з більш високою питомою електричною енергією.

В якості активних матеріалів катоду досліджені оксиди ванадію  $V_2O_5$ ,  $V_6O_{13}$ ,  $V_6O_{14}$  [14, 22-24], марганцю  $MnO_2$  [14, 25], молібдену  $MoO_3$  [25, 26], міді  $CuO$  [27,28], і, в меншій мірі, оксиди хрому  $Cr_2O_3$ ,  $Cr_2O_5$ ,  $Cr_3O_8$ ,  $CrO_3$  [29-31],  $NiO_x$  [32].

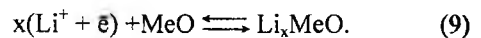
Оксид  $V_6O_{14}$ , одержаний у результаті реакційної взаємодії  $V_6O_{13}$  із  $H_2O_2$ , здатний інтеркалювати і зворотно деінтеркалювати 6,4 моля літію [33]. При цьому енергоспроможність катодного матеріалу може складати  $\sim 260 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$  впродовж 130 циклів розрядження та зарядження джерела.

Літійові акумулятори з катодом на основі  $MnO_2$  мають розрядну напругу  $\sim 3,0 \text{ В}$ . Їх енергетичні показники залежать від природи електроліту, структури матеріалу, величини струму розрядження. Питома енергетична ємність може становити  $130\text{-}200 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$  [34].

За [35] система  $Li | Cr_3O_8$  є більш перспективною в порівнянні з  $Li | V_2O_5$ ;  $Li | MnO_2$ ;  $Li | MoO_3$ . При номінальній інтеркаляції літію в  $Cr_3O_8$  ( $x \sim 1,4$ ) питома енергія джерела становить  $360 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ , а напруга розрядження  $\sim 3,0 \text{ В}$  [35].

Хемічні процеси струмоутворення у первинному гальванічному елементі базуються на розчиненні літійового аноду, відновленні на ньому атомів літію з утворенням йонів літію та їх вкоріненням у структурні порожнини матеріалу позитивного катоду. В літійовому акумуляторі при його зарядженні відбувається зворотній процес – деінтеркаляція йонів літію з матеріалу катоду, перенесення їх до аноду, на якому йони літію окиснюються до нульвалентного стану та осаджуються на літійовому електроді.

Рівняння струмоутворення в літійовому джерелі з катодом на основі оксиду металу ( $MeO$ ) записують у вигляді:



За останній час для літійових джерел було вибрано багато придатних катодних матеріалів, однак задовільно вирішити проблему, пов'язану з дендритоутворенням та капсулюванням літію, що осаджується на аноді при заряджанні акумулятора, так і не вдалося. Непровідна щодо електронів захисна плівка обмежує зрощення частинок літію з літійовим електродом і не дозволяє їм брати участь у повторному анодному розчиненні.

Проблема була розв'язана методом використання для виготовлення аноду літійвмісного графіту [36, 37].

Шарувата атомна будова графіту здатна до зворотної електрохімічної інтеркаляції йонів літію із електроліту на основі апротонних розчинів літійвмісних солей. Причому електродний потенціал літійованих вуглецевих інтеркалятів близький до потенціалу металічного літію.

Перезаряджувальні джерела струму, в яких позитивний і негативний електроди виготовлені на основі сполук вкорінення та не застосовується нульвалентний літій, носять назву літійонних.

На рис. 1 показано принципову схему роботи літійонного акумулятора.

Реакцію інтеркаляції-деінтеркаляції йонів літію в структуру вуглецевого матеріялу записують у вигляді рівняння:

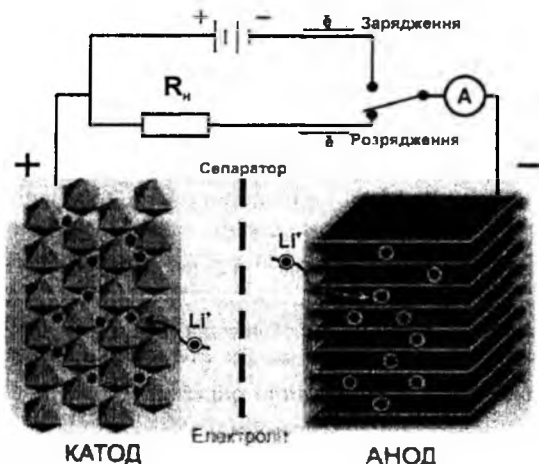
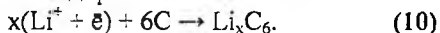


Рис. 1. Принципова схема літійонного акумулятора.

На графічній залежності потенціалу  $\text{Li}_x\text{C}_6$  від ступеня інтеркаляції  $x$  присутні горизонтальні ділянки, які відповідають утворенню фаз  $\text{LiC}_6$ ,  $\text{Li}_{0,5}\text{C}_6$  та  $\text{Li}_{0,33}\text{C}_6$ .

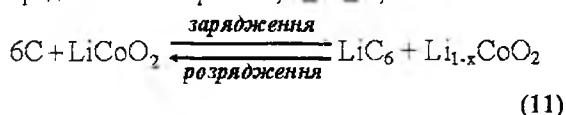
У своїх роботах дослідники намагалися знайти взаємозв'язок між будовою вуглецевого матеріялу і його здатністю щодо зворотної інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію.

Було з'ясовано, що кращі енергетичні показники мають літійонні джерела з вуглецевим анодом, який містить аморфну основу з включеннями мезофази – зародків кристалічного графіту. Таку будову мають різні кокси, пірографіт і продукти карбонізації полімерних матеріялів [36]. Енергетична спроможність зазначених матеріялів перевищує значення  $372 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ , яке відповідає вмісту літію в  $\text{LiC}_6$ . Їх реальна ємність може наближатися до  $600-700 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Кореляція між зростанням енергетичної ємності вуглецевого матеріялу і вмістом у ньому залишкового водню [38], ймовірно, пов'язана з утворенням хемічного зв'язку літій-водень.

Зростання циклів зарядження/розрядження акумуляторного джерела приводить до незворотнього зменшення інтеркаляційної ємності вуглецевого матеріялу. Для запобігання втрати ємності частинки вихідного матеріялу окиснюють озonom [39], модифікують шляхом утворення хемічних сполук із нітрогеном  $\text{C}_x\text{N}_6$  [40], легують В, Р, Na, Al [41, 42], металізують Sn, Cu, Pd [43-45].

Новий напрямок щодо вдосконалення літійонних акумуляторів було започатковано у 80-х роках минулого століття. У піонерській роботі [46] для акумулятора з  $\text{Li}_x\text{C}_6$  анодом автори використали в якості катода літійований оксид кобальту  $\text{LiCoO}_2$ . Робота позитивного електроду в ньому зводилася до деінтеркаляції літію, при зарядженні акумулятора і інтеркаляції літію при розрядженні в інтервалі  $0,5 \leq x \leq 1,0$ :



Під сучасну пору широкий ряд літійвмісних шпінельних матеріялів із загальною формулою  $\text{Li}_x\text{Me}_n\text{O}_m$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) досліджувався з метою встановлення можливості використання в катодах ХДС [47-50].

Із вказаних матеріялів лише  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  та  $\text{LiNiO}_2$  знайшли практичне застосування при виготовленні літійонних акумуляторів. При цьому  $\sim 80-90\%$  сучасних ХДС оснащуються катодами на основі  $\text{LiCoO}_2$  і  $5-7\%$  – катодами  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  [2, 51].

Для більшості літійвмісних оксидних матеріялів характерним є структурне впорядкування оберненої шпінелі типу  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  (просторова група симетрії  $R3m$ ) [51], де катіони металу та літію розміщуються у вигляді почергових шарів між гексагонально впорядкованими шарами кисневих аніонів (рис. 2).

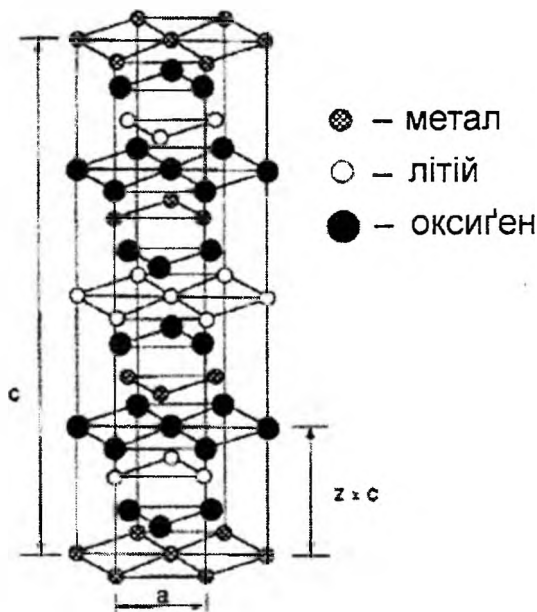


Рис. 2. Кристалічна структура сполук типу  $\text{LiMeO}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Al}$ ).

До великої групи хемічних сполук структурного типу «нормальної» шпінелі відносяться матеріяли із загальною формулою  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , де хемічні елементи А – двовалентні Mg, Fe, Zn, Mn, а В – трьохвалентні Al, Fe, Cr, Mn, які кристалізуються в кубічній сингонії. У структурі шпінелі катіони В займають

октаедричні ( $\text{BO}_6$ ), а катіони А – тетраедричні ( $\text{AO}_4$ ) порожноти. Кожний йон кисню знаходиться в оточенні з одним двохвалентним та трьома трьохвалентними катіонами.

При впровадженні йонів літію в оксид кобальту відбуваються структурні трансформації в концентраційних ділянках  $x < 0,5$ ,  $x > 0,5$  та  $0,75 < x < 0,93$  [52]. Коефіцієнт дифузії йонів літію  $D_{\text{Li}}$  в структуру  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  становить  $10^{-8}-10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  [53]. При розрядженні джерела в інтервалі 4,2–3,9 В енергетична ємність катодного матеріалу складає 140–160  $\text{мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ .

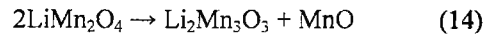
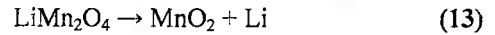
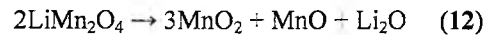
У літійвмісному оксидному матеріалі  $\text{Li}_{1-x}\text{MnO}_2$  вакантними позиціями для інтеркаляції йонів літію є 8 тетраедричних (позиція 8a) та 16 октаедричних (позиції 16c) порожнин. Коефіцієнт дифузії  $D_{\text{Li}}$  рівний  $10^{-9}-10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . Електрохімічна інтеркаляція/деінтеркаляція йонів літію в матеріал катоду є зворотною і здійснюється при напрузі  $\sim 4$  В. Структурна нестабільність ґратки пов'язана з наявністю в матеріалі йонів  $\text{Mn}^{2+}$ , які за рахунок ефекту Яна-Теллера є центрами спотворень [54].

Недоліками катодних матеріалів  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  та  $\text{LiNiO}_2$  є недостатньо висока їх питома енергетична ємність, яка із збільшенням кількості циклів зарядження/розрядження акумулятора зменшується. Так, за даними [7] ємність  $\text{LiCoO}_2$  на перших циклах становить 160–140  $\text{мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ . Із збільшенням циклів вона зменшується, а на 50-му циклі дорівнює 100–80  $\text{мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ .

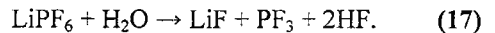
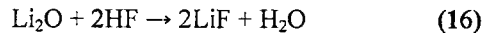
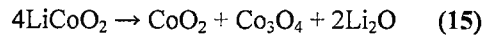
Енергетична спроможність відомих електрод-

них матеріалів літєвих та літійонних хемічних джерел струму приведено на рис. 3.

Незворотня втрата ємності катодного матеріалу пов'язана в першу чергу із його структурною деградацією. Структурні зміни в  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  автори [14] пов'язують з перебігом побічних реакцій:



Деградаційні процеси в  $\text{LiCoO}_2$  катоді приводять також до розкладу електrolіту [55]:



Електрохімічні характеристики літійвмісних оксидних матеріалів у значній мірі залежать від морфології частинок, ступеня їх дисперсності, природи електrolіту тощо.

Багаточисельні роботи щодо вдосконалення катодних матеріалів літійонних акумуляторів зводяться, головним чином, до оптимізації їх кристалічної структури.

Автори [56] запропонували змішаний оксидний матеріал шаруватої будови, склад якого виражається формулою  $\text{Li}_{2/3}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ . Його розрядна ємність становить  $\sim 180 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ , але на розрядній залежності  $U = f(x)$  присутні дві полиці. При потенціалі  $\sim 3,9$  В у окисно-відновних реакціях задіяні катіони нікелю, а при потенціалі 2,9 В – катіони марганцю.

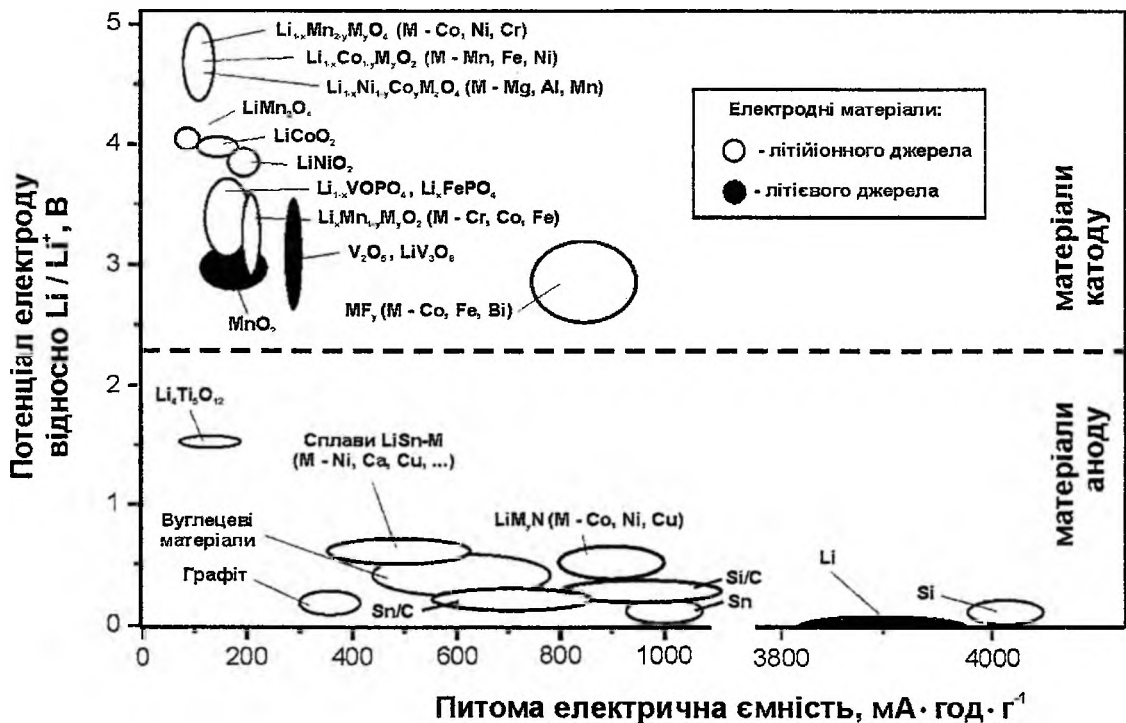


Рис. 3. Енергетична спроможність відомих електродних матеріалів літєвих та літійонних хемічних джерел струму.

Дослідники також звернули увагу на метастабільні і розупорядковані літій-марганцеві оксидні структури, в тому числі на моноклінну і орторомбічну модифікацію [57,58]. Сприятливі енергетичні характеристики таких матеріалів обумовлені малим розміром кристалітів (5-20 нм) і високою концентрацією дефектів на їх поверхні. Для одержання таких структур літіймісний оксид марганцю допують алюмінієм, магнієм, калієм [58, 59]. Так, матеріал складу  $\text{LiAl}_{0,05}\text{Mn}_{0,95}\text{O}_2$  в орторомбічній модифікації має питому енергетичну ємність  $150 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ , а в моноклінній – близько  $200 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ , причому зменшення ємності за один цикл становить  $\sim 0,05 \%$ , тоді як для недопованого матеріалу ця величина перевищує  $0,5 \%$ .

Для зменшення дифузійного шляху при інтеркаляції йонів літію і прискорення струмоутворюючих реакцій доцільно зменшувати розмір частинок катодного матеріалу до нанометричних розмірів.

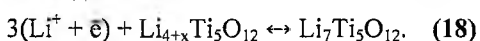
Процес одержання шпінельних нано-матеріалів базується на золь-гель технології і в деяких випадках передбачає висушування колоїдних дисперсій при критичних режимах [60]. За таких умов зникає поверхневий натяг дисперсійного середовища і не відбувається агрегація наночастинок синтезованого матеріалу.

Ряд оксидів та солей (насамперед, фторидів металів), а саме  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{CoF}_2$  та  $\text{ZnF}_2$ , вже використовуються або мають перспективу використання в електродах хемічних джерел струму, мають рутильову тетрагональну структуру (P4/mnm).

Характерною особливістю рутильової структури є те, що в щільній гексагональній упаковці йонів кисню тільки половина октаедричних пустот зайнята катіонами  $\text{Me}^{4+}$ .

Октаедричні пустоти є більш вигідними для локалізації інтеркальованих йонів літію в порівнянні з тетраедричними пустотами шпінельних оксидних матеріалів.

Серед літіймісних змішаних оксидів металів унікальну структурну стабільність при циклічних процесах інтеркаляції/деінтеркаляції йонів літію демонструє  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . За даними [57,61]  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  може функціонально використовуватися у ролі від'ємного аноду. Його структура має кубічну сингонію (просторова група Fd-3m) [62]. У  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  при зарядженні джерела може вкорінюватися до 3-х хемічних еквівалентів літію:



Максимально теоретично можлива питома ємність даного матеріалу дорівнює  $175 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ , а на практиці його розрядна питома енергетична ємність становить  $\sim 160 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ . В електро-хемічній системі  $\text{Li} | \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  при розрядженні встановлюється робоча напруга  $1,55 \text{ В}$  [57]. В акумуляторному джерелі з електродами  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} | \text{LiZn}_{0,025}\text{Mn}_{1,95}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  робоча напруга

дорівнює  $2,45 \text{ В}$ , що у два рази перевищує напругу, наприклад, у нікель-кадмієвому акумуляторі.

При інтеркаляції літію в  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  відбувається незначне зростання об'єму матеріалу. Відносне збільшення розміру частинок становить  $0,04 \%$ .

Цікавий експеримент проведений у дослідженні [63]. Автори здійснили мільйон циклів розрядження/зарядження акумулятора з анодом на основі  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  в інтервалі  $1,4\text{-}2,8 \text{ В}$  струмом  $1 \text{ А}$  упродовж 5 років і показали, що питома енергетична ємність аноду зберігається незмінною на рівні  $160 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Структурна стабільність зазначеного електродного матеріалу обумовлена, в першу чергу, його атомною будовою.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  містить 8 тетраедричних місць, заповнених катіонами літію (позиція а), та 16 октаедричних місць, які хаотично окуповані катіонами літію і титану у співвідношенні  $1 : 5$  (позиція d). Крім описаних місць у гратці матеріалу міститься така ж кількість вакантних місць: 16 октаедричних (позиція с) та 8 тетраедричних (позиція b).

Під час інтеркаляції три атоми літію із позиції 8a мігрують у позицію 16c, а на їх місце вкорінюються свіжі три йони літію [62].

При одержанні  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  застосовують керамічну технологію, використовуючи в якості прекурсорів анатазний  $\text{TiO}_2$  та  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Гомогенізовану суміш вказаних речовин спікають 24 год. за температури  $1073\text{-}1123 \text{ К}$  [64].

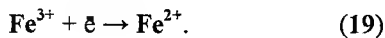
За висновками [61] у наступному десятиріччі  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  витіснить матеріал аноду  $\text{Li}_x\text{C}_6$  акумуляторів, що виготовляються в промислових умовах.

Серед досліджених за останні роки катодних матеріалів найбільш перспективним щодо промислового використання вважається літіймісний фосфат заліза  $\text{LiFePO}_4$  [65-69]. Ізоструктурним аналогом даного матеріалу є острівковий силікат олівін  $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$ . Серед силікатів матеріали із групи олівіну мають найбільшу енергію кристалічної структури, високу температуру топлення, малий коефіцієнт температурного розширення і високу твердість [16]. Зазначені властивості притаманні також  $\text{LiFePO}_4$ . Катоди на основі такого матеріалу демонструють високу структурну стабільність при циклічній інтеркаляції/деінтеркаляції  $\text{Li}^+$ .

Кристалічна структура олівіну належить до орторомбічної сингонії (просторова група Pnma). У структурі  $\text{LiFePO}_4$  йони кисню створюють упаковку, близьку до найщільнішої гексагональної. Йони фосфору тетраедрично оточені йонами кисню, причому тетраедри  $\text{PO}_4$  з'єднуються між собою містками  $\text{O} - \text{Fe} - \text{O}$ . Кожний йон заліза октаедрично оточений шістьма йонами  $\text{O}^{2-}$ . Структуру  $\text{LiFePO}_4$  можна розглядати як систему координаційних поліедрів

$\text{PO}_4$  і  $\text{FeO}_6$ . Характерно, що у структурі даного матеріалу тільки кожна друга октаедрична порожнина заповнена катйонами  $\text{Fe}^{2+}$  і тільки в кожній восьмій тетраедричній порожнині розміщені катйони  $\text{P}^{5+}$ . Йони літію розміщуються в октаедрах  $\text{LiO}_6$ , які з'єднуються в ланцюжки через спільні ребра.

Великий питомий електричний опір літійвмісного фосфату заліза ( $10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) та низький коефіцієнт дифузії літію ( $D_{\text{Li}} \sim 10^{-15} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ) обмежують безпосереднє його використання в якості електродного матеріалу. Суттєве покращення функціональних можливостей матеріалу вдалося досягнути при застосуванні порошкового  $\text{LiFePO}_4$  з частинками нанометричного розміру ( $\sim 50 \text{ нм}$ ). Причому, нанесення на поверхню частинок струмопровідного вуглецевого покриття товщиною 5 нм дозволило створити катодний матеріал нового покоління. Питома енергетична ємність катоду, виготовленого на основі даного композиційного матеріалу, становить  $\sim 170 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ , а розрядна напруга джерела  $\text{LiFePO}_4 | \text{Li}_2\text{C}_6$  дорівнює 3,4 В [69]. Були спроби збільшити електронну провідність катодного матеріалу шляхом упродовження в його структуру катйонів  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ni}$  та  $\text{Co}$  [70]. Зарядовий стан ґратки  $\text{LiFePO}_4$  за наявності літію в межах  $0 < x < 1$  компенсується за рахунок окиснення катйонів заліза [71]:



Деінтеркаляція йонів літію викликає зворотній процес, що проявляється зсувом  $K$ -краю поглинання заліза на 4,3 еВ [72] та зміною характеристичних параметрів месбауерівських спектрів [73].

За даними авторів [74] катодні матеріали дещо іншого хемічного складу  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  та  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$  мають вищі енергетичні показники, оскільки в циклічному процесі інтеркаляції/деінтеркаляції можуть брати участь до двох хемічних еквівалентів літію. Перспективи використання зазначених матеріалів на даний час не з'ясовано, хоча використання дешевого і екологічно безпечного катоду, наприклад, на основі  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ , є привабливим.

Переконалим доказом доцільності застосування наноматеріалів для виготовлення

електродів ХДС є експериментальні результати авторів [54]. Вони виявили, що розміри частинок  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  можуть суттєво впливати на процес інтеркаляції йонів літію. При розмірі частинок 20 нм у гексагональну ґратку гематиту впроваджується до одного хемічного еквівалента літію без зміни його фазового складу. Однак, при використанні частинок гематиту розміром 1-2 мкм вкорінення лише 0,05 моля літію приводить до незворотнього фазового переходу в матеріалі.

У зв'язку з цим багато матеріалів, які раніше згідно класичних прийнятих критеріїв не мали перспективи щодо використання в якості електродних матеріалів, зараз у нанодисперсному стані є цікавими об'єктами для дослідження.

Ефективність ХДС у рівній мірі залежить від досконалості як електродних матеріалів, так і електроліту.

Літіййонні джерела в даний час функціонують переважно на основі рідкофазних електролітів. Для їх одержання використовують солі літію і апротонні органічні розчинники. Широке практичне застосування знайшли електроліти на основі  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$  і деяких інших солей. В якості розчинників використовують диполлярні органічні речовини – пропіленкарбонат,  $\gamma$ -бутиролактон, тетрагідрофуран, диметилсульфоксид, тіонілхлорид та інші [75]. В акумуляторах із металічним літійовим анодом використання рідких електролітів пов'язане з проблемою їх реакційної взаємодії, що приводить до дендритоутворення і капсулювання літію. Передбачається, що дана проблема може бути розв'язана при використанні відповідного полімерного електроліту. Однак, створені на даний час полімерні електроліти не мають високої йонної провідності, достатньої для широкого практичного використання.

Більш ефективно використання енергетичної спроможності літійового аноду частково вдається досягти за рахунок сплавів літію з металами  $\text{Al}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Ag}$  [76].

У табл. 1 приведені показники питомої ємності анодних матеріалів на основі літійвмісних інтерметалідів, а також відносної зміни їх об'єму в циклах розрядження / зарядження акумуляторного джерела.

Таблиця 1

Питома ємність анодних матеріалів на основі інтерметалідів літію

Характеристики матеріалу	Хемічна формула матеріалу			
	$\text{Li}_{4,4}\text{Ge}$	$\text{Li}_{4,4}\text{Si}$	$\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$	$\text{Li}_3\text{Bi}$
Теоретична питома ємність матеріалу, $\text{мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$	1600	4200	990	385
Зміна об'єму матеріалу в циклах розрядження / зарядження, %	376	$\sim 400$	$\sim 300$	115



Для покращення механічної стійкості електроду пропонується капсулювати активний компонент анодного матеріалу в інертну металічну матрицю, сформовану із нанорозмірних кластерів [77, 78].

Суттєвого зменшення втрати ємності у циклічних процесах вдається досягнути при оптимізації фазового складу та морфології наночастинок у композитах  $\text{Li-Sn-Fe(Mn)-C}$ ,  $\text{Li-Si-C}$  [78]. За даними [79] питома ємність анодного композиційного матеріалу  $\text{Si/C}$ , одержаного способом механосинтезу, становила  $\sim 850 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$  при втраті ємності не більше 1% за цикл.

Для запобігання втрати ємності аноду автори [80] виготовили його із пористих частинок кремнію, у яких товщина стінок у порах становить  $\sim 40 \text{ nm}$  (рис. 4). Після 100-а циклів розрядження / зарядження джерела впродовж 1 год. струмом  $2000 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$  питома ємність анодного матеріалу залишалася незмінною на рівні  $2800 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ .

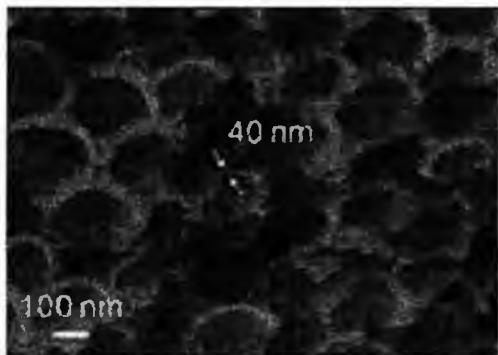
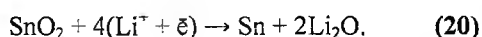


Рис. 4. Анодний матеріал на основі мезопористих частинок кремнію.

Інші автори [81] в якості анодного матеріалу використали масив стержневидних кремнієвих частинок довжиною  $\sim 8 \text{ мкм}$  і діаметром  $\sim 1 \text{ мкм}$ , вирощених на мідній підкладці. Для збільшення площі контакту із електролітом частинкам надана гвинтова форма (рис. 5). Питома ємність такого анодного матеріалу становила  $3600 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ . Після 70-ти циклів зарядження / розрядження джерела кулонівська ефективність анодного матеріалу знижувалась лише до 83%.

Ефективними щодо використання в якості анодного матеріалу виявилися також голковидні наночастинки германію [82].

У кінці 90-х років минулого століття почав активно досліджуватися анодний матеріал на основі  $\text{SnO}_2$  [83,84]. При інтеркаляції літію в діоксид цини утворюється спочатку металічна цина:



Подальша інтеркаляція літію в цину приводить до утворення інтерметалідних фаз  $\text{Li}_x\text{Sn}$  за рівнянням:

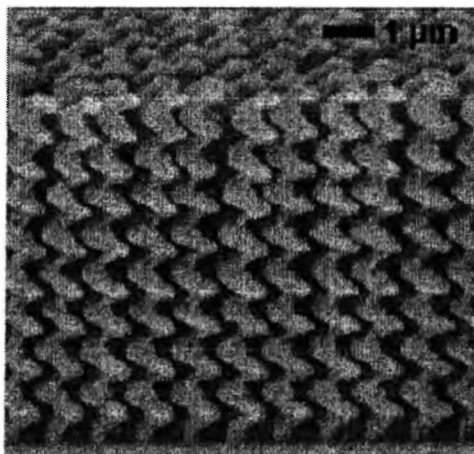
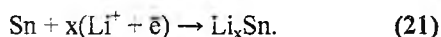


Рис. 5. Анодний матеріал у вигляді масиву кремнієвих гвинтових стержнів, вирощених на мідній підкладці.

В інтерметалідах, на відміну від звичайних хемічних сполук, між компонентами не витримується закон простих кратних співвідношень. Ступінь інтеркаляції літію  $x$  в цину може бути досить високим – до 4,4. При  $x = 4,4$  теоретична питома ємність матеріалу при розрахунку на одиницю маси цини становить  $991 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Фаза  $\text{Li}_2\text{O}$  є інертним компонентом електродного матеріалу, оскільки не бере участі в циклічних окисно-відновних процесах.

Для аноду на основі металічної цини, як і для всіх металічних електродів, основним недоліком є значна зміна об'єму матеріалу при інтеркаляції літію, що приводить до руйнування електродів.

Для зменшення напружень в електродному матеріалі при інтеркаляції літію автори [85] використовували  $\text{SnO}_2$  у вигляді пустотілих сферичних наночастинок. Композиційний анодний матеріал на основі  $\text{SnO}_2$  і листового графену [86] на перших циклах інтеркаляції / деінтеркаляції літію мав питому ємність  $810 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ . Після 20-го циклу його кулонівська ефективність становила 70%. За відсутності вуглецевої складової після 15-ти циклів спостерігався спад ємності з  $550 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$  до  $60 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Таким чином, застосування порошкових матеріалів з частинками нанометричного розміру і композицій на їх основі для виготовлення електродів ХДС дозволяє зменшити ступінь їх структурної деградації, збільшити швидкість перебігу струмоутворюючих процесів, що, у свою чергу, забезпечує тривалу експлуатацію джерел, можливість їх зарядження / розрядження великим струмом. Однак, складність методів одержання наноматеріалів приведе до зростання ціни на автономні джерела струму.

Прогноз світового ринку літійових джерел електричної енергії передбачає зростання їх об'єму з 8 млрд. дол. США у 2007 році до 20 млрд. долларів у 2012 році [2].

У даний час на світовому ринку фігурують електрохімічні джерела струму третього покоління. У наукових лабораторіях ведуться дослідження щодо розробки джерел четвертого покоління. Дослідники заявляють про створення літійонних акумуляторів з питомою потужністю  $\sim 600 \text{ Вт} \cdot \text{год} \cdot \text{дм}^{-3}$  і ємністю до  $10000 \text{ А} \cdot \text{год}$ , які можуть експлуатуватись у широкому інтервалі температур від 233 до 348 К. Окремі акумулятори здатні розряджуватися в режимі 20С, а заряджуватися за декілька хвилин [87].

Однак розвиток електромобілебудування, відновлювальної енергетики вимагає створення електричних акумуляторів із більшою питомою електричною енергією і питомою ємністю. У програмі переозброєння НАТО ставиться завдання до 2025 року створити електрохімічні джерела електричної енергії з питомою потужністю  $5,9 \text{ Вт} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$  [87].

Можна сподіватися, що впродовж наступних 10-20 років будуть розширені наукові дослідження щодо створення нових, більш ефективних матеріалів для електродів літєвих джерел струму. Нові матеріали будуть здатні абсорбувати більшу кількість йонів літію і будуть володіти високою структурною стабільністю.

Інший напрямок досліджень стосуватиметься вдосконалення відомих електродних матеріалів, а саме одержання нанодисперсних матеріалів із контрольованою морфологією частинок і композитних структур на їх основі.

Хорошим прикладом для організації

структурного дизайну в нових матеріалах на основі змішаних оксидів є  $\text{LiFePO}_4$ . Кристалічну структуру, подібну олівіну, в нових матеріалах доцільно формувати на основі тетраєдрів  $\text{AsO}_4$ ,  $\text{GeO}_4$ . Широкомасштабних досліджень слід очікувати щодо вивчення електрохімічних властивостей електродних матеріалів на основі оксидів металів системи  $\text{Fe-O}$ ;  $\text{Ti-O}$  із високою концентрацією вакансій. Прикладом подібних фаз можуть бути струмопровідні монооксиди титану та ванадію, що містять до 15% вакансій при стехіометричному складі й монооксид ніобія, у якого (в порівнянні з ідеальною структурою  $\text{NaCl}$ ) присутні 25% вакансій як у аніонній, так і в катіонній ґратках [88].

## Висновки

Створення нових функціональних нанодисперсних матеріалів та композитів на їх основі із покращеними фізико-хімічними властивостями, вдосконалення технології одержання та оптимізація структури і морфології існуючих матеріалів відкриє нові можливості їх практичного використання в якості електродних електрохімічних джерел струму нового покоління, розширює їх застосування, задовільняє запити на створення потужних батарейних систем зберігання та накопичення електричної енергії для відновлювальної енергетики, електромобілебудування тощо.

## Література

1. Pitchai R. and Mack M. Batteries 2010 // The BIG Batteries Industry Guide. – 2010. – January. – P. 4.
2. Report “Nano-Enabled Batteries for Portable and Rechargeable Applications – Types, Applications, New Developments, Industry Structure and Global Markets”. Innovative Research and Products, Inc., USA. – 2009. – Febr. – 165 p.
3. Serrano E., Rus G., Garcı́a-Martı́nez J. Nanotechnology for sustainable energy // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2009. V. 13. – P. 2373.
4. Кромпгон Т. Первичные источники тока / Под ред. Ю.А. Мазитова; – 1986. М.: Мир. – 326с.
5. Нижниковский Е.А. Источники автономного электропитания для работы в экстремальных условиях // Рос. хим. ж. – 2006. L(5). – С. 102.
6. Львов А.Л. Литиевые химические источники тока // СОЖ. – 2001. –Т. 7(3). – С. 45.
7. Tarascon J.-M. and Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // Nature. – 2001. V. 414(15), – P. 359.
8. Balbuena P.B. Lithium-ion batteries: solid-electrolyte interphase / P.B. Balbuena, Y. Wang. – Imperial College Press – 2004. – 407 p.
9. Zen-ichiro T. Future prospects of the lithium metal anode // Journal of Power Sources. – 1997. – V. 68(1). – P. 82.
10. Скундин А.М., Ефимов О.Н., Ярмоленко О.В. Современное состояние и перспективы развития исследований литиевых аккумуляторов // Успехи химии. – 2002. – Т. 71(4). – С. 378.
11. Онищенко Д.В., Цветников А.К., Попович А.А., Курявый В.Г. Синтез новых катодных материалов для литиевых химических источников тока // Электронный научный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ». – С. 1232. [www.zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2007/118.pdf](http://www.zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2007/118.pdf).
12. Кедринский И.А. Литий-ионные аккумуляторы / И.А. Кедринский, В.Г. Яковлев; – 2002. – Красноярск: Платина, – 268 с.
13. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии / Леонид Якименко; – М.: Изд-во «Химия». – 1977. – 260 с.

14. **Ольшанская Л.Н.** Положительные электроды для литиевых аккумуляторов: проблемы, направления выбора // *Электрохимическая энергетика*, – 2002, –Т. 2(2). – С. 66.
15. **Зиман З.З.** Основи структурної кристалографії / Золтан Зиман; – 2008. – Х.: ХНУ імені В.Н. Каразіна. – 212 с.
16. **Очерки кристаллохимии** / Пер. с польск.: Под ред. проф. В.А. Фринк-Каменецкого. – Л.: Химия. – 1974. – 496 с.
17. **Whittingham M.S.** Lithium batteries and cathode materials // *Chem.Rev.* – 2004. – V.104, – P. 4271.
18. **Badway F., Pereira N., Cosandey F. and Amatucci G.G.** Next generation positive electrode materials enabled by nanocomposites: metal fluorides // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2003. – V. 756. – P. EE7.1.1.
19. **Amatucci G.G. and Pereira N.** Fluoride based electrode materials for advanced energy storage devices // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2007. – V. 128(4). April. – P. 243.
20. **Liao P., MacDonald B.L., Dunlap R.A. and Dahn J. R.** Combinatorially prepared  $[\text{LiF}]_{1-x}\text{Fe}_x$  nanocomposites for positive electrode materials in li-ion batteries // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 454.
21. **Plitz I., Badway F., Al-Sharab J., DuPasquier A., Cosandey F., Amatucci G.G.** Structure and electrochemistry of carbon-metal fluoride nanocomposites fabricated by solid-state redox conversion reaction // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2005. – V. 152(2). – P. A307.
22. **Остапович Б.Б., Бужанська М.В., Турик З.Л., Ковальчук Є.П.** Хімічні джерела струму з гібридними катодами на основі поліанілінів і ксерогелю  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  // *Укр. хім. журн.* – 2005. – V. 71(3)– P. 52.
23. **Semenenko D.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Itkis D.M., Pomerantseva E.A., Goodilin E.A., Tretyakov Yu.D.** Impedance spectroscopy study of lithium ion diffusion in a new cathode material based on vanadium pentoxide // *Mendeleev Communications*. – 2010. – V. 20(1). – P. 12.
24. **Ban C., Chernova N., Whittingham M.S.** Electrospun nano-vanadium pentoxide cathode // *Electrochemistry Communications*. – 2009. – V. 11(3). – P. 522.
25. **Скундин А., Нижниковский Е.А.** Литиевые первичные элементы // *Электронные компоненты*. – 2001. – Т.4. – С. 27.
26. **Нижниковский Е.А.** Миниатюрные химические источники тока системы  $\text{Li}/\text{MoO}_3$  и неразрушающие методы контроля их качества // *Электрохимия*. – 1998. – Т. 3(7). – С. 722.
27. **Zhang X., Zhang D., Ni X., Song J., Zheng H.** Synthesis and electrochemical properties of different sizes of the  $\text{CuO}$  particles // *J. Nanopart. Res.* – 2008. – V. 10. – P. 839.
28. **Куксенко С.П.** Влияние способа получения оксид меди на электрохимическое поведение оксидномедных электродов литиевых элементов // *Журнал прикладной химии*. – 2004. – Т. 77(5). – С. 767.
29. **Arora P., Zhang D., Popov B.N., White R.E.** Chromium oxides and lithiated chromium oxides. Promising cathode materials for secondary lithium batteries // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 1998. – V. 1(6). – P. 249.
30. **Vidya R., Ravindran P., Kjekshus A., Fjellvåg H.** Crystal and electronic structures of  $\text{Cr}_3\text{O}_8$  and  $\text{LiCr}_3\text{O}_8$ : Probable cathode materials in Li batteries // *Phys. Rev. B*. – 2006. – V. 73, – P 235113. 13p.
31. **Skowroski J.M. and Walkowiak M.** Lithium intercalation into  $\text{CrO}_3$ -GIC and its derivatives // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2003. – V. 8(1) / December. – P. 23.
32. **Shembel E.M., Apostolova R.D., Nagirnyi V.M.** Electrolytic Nickel Oxides in the Electrodes of Lithium Secondary Batteries // *Russian Journal of Electrochemistry*, – 2004. – V. 40(1) / January. – P. 36.
33. **Saïdi M.Y., Koksang R., Saïdi E.S. and Barker J.** Structural and electrochemical investigation of lithium insertion into a new vanadium oxide,  $\text{V}_6\text{O}_{14}$  // *Electrochim. Acta*. – 1997. – V. 42(8). – P. 1181.
34. **Кедринский И.А.** Химические источники тока с литиевым электродом / И.А. Кедринский, В.Е. Дмитренко, Ю.М. Поваров, И.И. Грудянов; Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та. – 1983. – 247 с.
35. **Ramasamy R.P., Ramadass P., Haran B.S., Popov B.N.** Synthesis, characterization and cycling performance of novel chromium oxide cathode materials for lithium batteries // *J. Power Sources*. – 2003. – V. 124. – P. 155.
36. **Фиалков А.С.** Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / Александр Фиалков; – М.: Аспект Пресс, – 1997. – 718 с.
37. **Noel M., Suryanarayanan V.** Role of carbon host lattices in Li-ion intercalation/de-intercalation processes // *Journal of Power Sources*. – 2002. – V. 111. – P. 193.
38. **Peled E., Menachem C., Bar-Tow D., Melman A.** Improved graphite anode for lithium-ion batteries: chemically bonded solid electrolyte interface and nanochannel formation // *J. Electrochem. Soc.* – 1996. – V. 143. – P. L4.
39. **Kulova T.L., Kanevskii L.S., Skundin A.M., Sklovskii D.E., Asryan N.A. and Bondarenko G.N.** Electrochemical characteristics of negative electrodes made of ozone-treated graphite for lithium-ion

- batteries // Russian Journal of Electrochemistry. – 2001. – V. 37(10) / October. – P. 1017.
40. Nakajima T., Koh M., Takashima M. Electrochemical behavior of carbon alloy  $C_xN$  prepared by CVD using a nickel catalyst // *Electrochimica Acta*. – 1998. – V. 43(8). – P. 883.
  41. Morita T., Takami N. Characterization of oxidized boron-doped carbon fiber anodes for Li-ion batteries by analysis of heat of immersion // *Electrochimica Acta*. – 2004. – V. 49(16) / 15 July. – P. 2591.
  42. Kim D.P., Lin C.L., Mihalisin T., Heiney P., Labes M.M. Electronic properties of nitrogen-doped graphite flakes // *Chem Mater*. – 1991. – V. 3(4). – P. 686.
  43. Yu P., Haran B.S., Ritter J.A., White R.E., Popov B.N. Palladium-microencapsulated graphite as the negative electrode in Li-ion cells // *J. Power Sources*. – 2000. – V. 91(2). – P. 107.
  44. Wu Y.P., Jiang C.Y., Wan C.R., Tsuchida E. Composite anode material for lithium ion battery with low sensitivity to water // *Electrochem. Commun.* – 2000. – V. 2(9) / September. – P. 626.
  45. Yang Z., Li Z., Wu H., Simard B. Effects of doped copper on electrochemical performance of the raw carbon nanotubes anode // *Materials Letters*. – 2003. – V. 57(21) / July. – P. 3160.
  46. Mizushima K., Jones P.C., Wiseman P.J., Goodenough J.B.  $Li_xCoO_2$  ( $0 < x < 1$ ): a new cathode material for batteries of high energy density // *Mater. Res. Bull.* – 1980. – V. 15. – P. 783.
  47. Gummow R.J., Liles D.C., Thackeray M.M. Spinel versus layered structures for lithium cobalt oxide synthesized at 400-degrees C // *Materials Research Bulletin*. – 1993. – V. 28. – P. 235.
  48. Hirano A., Kanno R., Kawamoto Y., Takeda Y., Yamaura K., Takano M., Ohyama K., Ohashi M., Yamaguchi Y. Relationship between non-stoichiometry and physical properties in Li // *Solid State Ionics*. – 1995. – V. 78. – P. 123.
  49. Cardoso L.P., Cox D.E., Hewston T.A., Chamberland B.L. Structural studies of  $Li_{0.7}VO_2$  in the temperature range 20-300 C // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1988. – V. 72. – P.234.
  50. Marezio M., Remeika J.P. High-Pressure Synthesis and Crystal Structure of  $\alpha$ - $LiAlO_2$  // *J. Chemical Physics*. – 1966. – V. 44. – P. 3143.
  51. Fergus J.W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries // *J. Power Sources*. – 2010. – V. 195. – P. 939.
  52. Reimers J.N. and Dahn J.R. Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of lithium intercalation in  $Li_xCoO_2$  // *J. Electrochem. Soc.* – 1992. – V. 139. – P. 2091.
  53. Thomas M.G.S.R., Bruce P.G. and Goodenough J.B. AC impedance of the  $Li_{(1-x)}CoO_2$  electrode // *Solid State Ionics*. – 1986. – V. 18-19(2) / January. – P. 794.
  54. Arico A.S., Bruce P., Scrosati B., Tarascon J.-M., Schalkwijk W.Van. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices // *Nature materials*. – 2005. – V. 4. MAY. – P. 366.
  55. Aurbach D., Markovsky B., Salitra G., Markevich E., Talyosoff Y., Koltypin M., Nazar L., Ellis B., Kovacheva D. Review on electrode-electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries // *Journal of Power Sources*. – 2007. – V. 165. – P. 491.
  56. Paulsen J.M., Thomas C.L., Dahn J.R. O2 structure  $Li_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ : A new layered cathode material for rechargeable lithium batteries I. Electrochemical properties // *J. Electrochem. Soc.* – 2000. – V. 147(3). – P.861.
  57. Thackeray M.M., Ferg E., Gummov R.J., de Kock A. Transition metal oxides for rocking-chair cells // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1995. – V. 369. – P. 17.
  58. Jang Y.I., Chiang Y.M. Stability of the monoclinic and orthorhombic phases of  $LiMnO_2$  with temperature, oxygen partial pressure, and Al doping // *Solid State Ion.* – 2000. – V. 130(1-2). – P. 53.
  59. Kim S.H., Im W.M. Hong J.K. Oh S.M. Factors Controlling the Stability of O3- and P2-Type Layered  $MnO_2$  Structures and Spinel Transition Tendency in Li Secondary Batteries // *J. Electrochem. soc.* – 2000. – V. 147(2). – P. 413.
  60. Passerini S., Coustier F., Giorgetti M. and Smyrl W.H. Li-Mn-O Aerogels // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 1999. – V. 2(10). – P. 483.
  61. Gao J., Jiang C., Ying J., Wan C. Preparation and characterization of high-density spherical  $Li_4Ti_5O_{12}$  anode material for lithium secondary batteries // *J. Power Sources*. – 2006. – V. 155(2) / 21 April. – P. 364.
  62. Shu J. Electrochemical behavior and stability of  $Li_4Ti_5O_{12}$  in a broad voltage window // *J. Solid State Electrochem.* – 2009. – 13(10). – P. 1535.
  63. Amatucci G.G. Nanostructure lithium titanate electrode for high cycle rate rechargeable electrochemical cell. US Patent Appl. 2002102205. – 2001. – Jan.29.
  64. Panero S., Reale P., Ronci F., Rossi Albertini V., Scrosati B. Structural and electrochemical study on  $Li(Li_{1/3}Ti_{5/3})O_4$  anode material for lithium ion batteries // *Ionics*. – 2000. – V. 6. – P. 461.
  65. Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S. and Goodenough J.B. Phospho-olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries // *J. Electrochem. Soc.* – 1997. – V. 144. – P. 1188.
  66. Croce F., Epifanio A.D., Hassoun J., Deptula A., Olczac T., Scrosati B. A novel concept for the synthesis of an improved  $LiFePO_4$  lithium battery cathode // *Electrochemical and Solid State Letters*. – 2002. – V. 5(3). – P. A47.

67. Sanchez M.A.E., Brito G.E.S., Fantini M.C.A., Goya G.F., Matos J.R. Synthesis and characterization of LiFePO<sub>4</sub> prepared by sol-gel technique // Solid State Ionics. – 2006. – V. 177. – P. 497.
68. Song M.-S., Kang Y.-M., Kim J.-H., Kim H.-S., Kim D.-Y., Kwon H.-S., Lee J.-Y. Simple and fast synthesis of LiFePO<sub>4</sub>-C composite for lithium rechargeable batteries by ball-milling and microwave heating // Journal of Power Sources. – 2007. – V. 166. – P. 260.
69. Kim J.K., Cheruvaly G., Choi J.W., Kim J.U., Ahn J.H., Cho G.B., Kim K.W., Ahn H.J. Effect of mechanical activation process parameters on the properties of LiFePO<sub>4</sub> cathode material // Journal of Power Sources. – 2007. – V. 166(1). – P. 211.
70. Xiaoxue K., Yanwen T., Zhongbao S., Wansong Y. The effect on electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub> by different doping // Chinese Journal of Materials Research. – 2009. – V. 23(6). – P. 649.
71. Burba C.M., Frech R. Raman and FTIR spectroscopic study of Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub> (0 < x < 1) // Journal of the Electrochemical Society. – 2004. – V. 151(7). – P. A1032.
72. Haas O., Deb A., Cairns E.J., Wokaun A.J. Synchrotron X-ray absorption study of LiFePO<sub>4</sub> electrodes // J. Electrochem Soc. – 2005, – V. 152. – P. A191.
73. Andersson A.S., Kalska B., Haggstrom L., Thomas J.O. Lithium extraction/insertion in LiFePO<sub>4</sub>: an XRD and Mössbauer spectroscopy // Solid State Ionics. – 2000. – V. 130(1-2). – P. 41.
74. Gibot P., Casas-Cabanas M., Laffont L., Levasseur S., Carlach P., Hamelet S., Tarascon J.-M., Masquelier C. Room-temperature single-phase Li insertion/extraction in nanoscale Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub> // Nature Materials. – 2008. – V. 7. – P. 741.
75. Онищенко Д.В. Современное состояние вопроса использования, развития и совершенствования химических источников тока // Электронный научный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ». – С. 1341. [www.zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2007/130.pdf](http://www.zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2007/130.pdf).
76. Fauteux D., Koksang R. Rechargeable lithium battery anodes: alternatives to metallic lithium // J. Appl. Electrochem. – 1993. – V. 23. – P. 1.
77. Kurzweil P. Secondary batteries - lithium rechargeable systems / P. Kurzweil, K. Brandt; Overview Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. – 2009. – P. 1-26.
78. Limthongkul P., Wang H. and Chiang Y.-M. Nanocomposite li-ion battery anodes produced by the partial reduction of mixed oxides // Chem. Mater. – 2001. – V. 13(7). – P. 2397.
79. Kim I.-S., Kumta P.N. High capacity Si/C nanocomposite anodes for Li-ion batteries // Journal of Power Sources. – 2004. – V. 136(1) / 10 September. – P. 145.
80. Teki R., Datta M.K., Krishnan R., Parker T.C., Lu T.-M., Kumta P.N. and Koratkar N. Nanostructured silicon anodes for lithium ion rechargeable batteries // Small. – 2009. – V. 5(20) / October. – P. 2236.
81. Zhao Y.-P., Ye D.-X., Wang Pei-I, Wang G.-C. and Lu T.-M. Fabrication Si nano-columns and square springs on self-assembly colloid substrates // International Journal of Nanoscience. – 2002. – V. 1(1). – P. 87.
82. Chan C.K., Zhang X.F. and Cui Y. High capacity li ion battery anodes using Ge nanowires // Nano Letters. – 2008. – V. 8(1). – P. 307.
83. Idota Y., Kubota T., Matsufuji A., Maekawa Y., Miyasaka T. Tin-based amorphous oxide: a high-capacity lithium-ion-storage material // Science. – 1997. – V. 276(5317). – P. 1395.
84. Li N., Martin C.R., Scrosati B. A high-rate, high-capacity, nanostructured tin oxide electrode // Electrochem. Solid-State Lett. – 2000. – V. 3(7). – P. 316.
85. Deng D., Lee J.Y. Hollow core-shell mesospheres of crystalline SnO<sub>2</sub> nanoparticle aggregates for high capacity Li<sup>+</sup> ion storage // Chem. Mater. – 2008. – V. 20(5). – P. 1841.
86. Paek S.-M., Yoo E.J., Honma I. Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of SnO<sub>2</sub>/Graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure // Nano Lett. – 2009. – V. 9(1). – P. 72.
87. Орлов С.Б. Развитие рынка источников тока новых электрохимических систем // Электрохимическая энергетика. – 2006. – Т. 6(3). – С. 124.
88. Ковба Л.М. Стехиометрия, дефекты в кристаллах и структурная гомология // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – Т. 6. – С. 41.

*Миронюк І.Ф.* – доктор хімічних наук, проректор з наукової роботи.

*Челядин В.Л.* – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

**Рецензент**

*Сіренко Г.О.* – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.