

Современное состояние и перспективы развития исследований литиевых аккумуляторов

А.М.Скундин, О.Н.Ефимов, О.В.Ярмоленко

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095)952–0846

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской области, факс (096)524–4401

Рассмотрено современное состояние исследований в области создания и совершенствования наиболее перспективного класса химических источников тока — литиевых аккумуляторов. Сформулированы основные проблемы создания аккумуляторов с металлическим литиевым электродом, обосновано использование альтернативных отрицательных электродов. Особое внимание удалено работам, посвященным принципам действия литий-ионных аккумуляторов, а также основным направлениям усовершенствования таких устройств, главное среди которых — создание новых материалов для литий-ионных аккумуляторов. Специальная глава посвящена полимерным электролитам для литиевых и литий-ионных аккумуляторов. Библиография — 390 ссылок.

Оглавление

I. Введение	378
II. Основные проблемы создания аккумуляторов с литиевым анодом	378
III. Практические работы по аккумуляторам с металлическим литием	379
IV. Материалы, альтернативные металлическому литию	380
V. Литий-ионные аккумуляторы	380
VI. Основные проблемы разработки литий-ионных аккумуляторов	381
VII. Полимерные электролиты для литий-ионных аккумуляторов	387
VIII. Заключение	392

I. Введение

В начале 1970-х годов появились и вскоре получили широкое распространение химические источники тока нового типа — литиевые гальванические элементы с аprotонным электролитом.^{1,2} Таким образом была реализована давняя идея исследователей — создать химический источник тока с наиболее активным восстановителем — щелочным металлом. Использование такого восстановителя позволило резко увеличить как рабочее напряжение источника тока, так и его удельную энергию.

А.М.Скундин. Доктор химических наук, заведующий отделом электрохимических устройств ИЭЛАН. Телефон: (095)955–4020, e-mail: skundin@gol.ru

Область научных интересов: электрохимия, химические источники тока.

О.Н.Ефимов. Кандидат химических наук, заведующий отделом кинетики и катализа ИПФХ РАН. Телефон: (096)522–1887, e-mail: efimov@icp.ac.ru

Область научных интересов: электроно- и ионопроводящие полимеры, углеродные материалы.

О.В.Ярмоленко. Младший научный сотрудник того же института. Область научных интересов: полимерные электролиты.

Дата поступления 10 декабря 2001 г.

Если разработка первичных элементов (элементов однократного действия) с литиевым анодом прошла относительно быстро и успешно, и такие элементы нашли широкое применение как источники питания для портативной аппаратуры общегражданского и специального назначения, то история создания литиевых аккумуляторов была полна драматизма.^{3,4}

II. Основные проблемы создания аккумуляторов с литиевым анодом

Первичные элементы, рассчитанные на работу в обычных условиях, можно разделить на два класса: элементы с жидким и с твердым катодом. В качестве жидкого катодов-окислителей чаще всего используют тионилхлорид и диоксид серы, которые одновременно являются и основой электролитов. Элементы с жидким окислителем характеризуются высокими удельными значениями мощности и энергии, работоспособны в широком диапазоне температур, но они пожаро- и взрывоопасны, поэтому их используют только в специальной технике. В элементах с твердым катодом в качестве активного материала применяют оксиды марганца, меди или некоторых других металлов, а также сульфид железа и фторированный углерод. В качестве электролитов в таких элементах используют растворы некоторых солей лития (перхлорат, гексафторарсенат, тетрафторборат и т.д.) в органических неводных аprotонных растворителях (про-

пиленкарбонат, диметоксизтан, тетрагидрофуран, γ -бутиро-лактон и различные смеси). В зависимости от типа катодного материала рабочее напряжение элементов может достигать 3 В (для диоксида марганца или фторированного углерода) или 1.5 В (для оксида меди или сульфида железа); в последнем случае литиевые элементы и традиционные элементы на основе марганцево-цинковой системы взаимозаменяются. Именно первичные элементы с аprotонным электролитом считают аналогами перезаряжаемых (вторичных) элементов.

Реакции, протекающие в первичных элементах с аprotонными электролитами, сходны с реакциями, протекающими во вторичных элементах. И в тех и в других элементах при разряде происходят одни и те же процессы — анодное растворение лития и катодное внедрение лития в кристаллическую решетку материала положительного электрода. При заряде вторичного элемента электродные процессы протекают в обратном направлении. Уже в конце 1970-х годов были найдены материалы для положительного электрода, на которых катодное внедрение и анодная экстракция (иными словами, катодное интеркалирование и анодное динтеркалирование) лития протекают обратимо. Примерами таких соединений служат дисульфид титана и дисульфид молибдена.

Основная проблема возникла с подбором материала для отрицательного электрода. При его заряде, т.е. при катодном осаждении лития, возникают осложнения, типичные для гальванической практики. Известно, что поверхность лития в аprotонных электролитах вследствие химического взаимодействия с компонентами электролита — органическим растворителем и анионами — покрывается тонкой пассивной пленкой (ее толщина не превышает нескольких нанометров). Эта пленка имеет свойства твердого электролита с проводимостью по ионам лития, она хорошо защищает литий от взаимодействия с электролитом (т.е. предотвращает саморазряд).

На катоде литий осаждается в форме дендритов, и во многих случаях в зарядно-разрядных циклах пленка полностью обволакивает отдельные микрочастицы лития, предотвращая их электронный контакт с основой. Такое явление, получившее название «инкапсулирование», приводит к тому, что при каждом заряде часть лития выбывает из дальнейшей работы. В связи с этим во вторичные элементы с металлическим литиевым электролитом приходится закладывать избыточное (от 4- до 10-кратного) по сравнению со стехиометрическим количеством лития, при этом его эффективная удельная емкость уменьшается от теоретического значения 3828 до 380–800 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Кроме того, при дендритообразовании повышается вероятность коротких замыканий, а следовательно, пожаро- и взрывоопасность.

Различные методы обработки поверхности катода и направленный поиск добавок к электролиту, с помощью которых можно предотвратить дендритообразование при катодном осаждении лития, дали положительные результаты. Например, было установлено, что добавки даже следовых количеств фтористого водорода в пропиленкарбонатный электролит способствуют осаждению лития не в виде дендритов, а в виде плотного мелкозернистого сплошного слоя.^{5,6} Неоднократно указывалось на благотворное влияние обработки поверхности лития диоксидом углерода (или просто введение в электролит самого CO_2 , либо продуктов, выделяющихся его при взаимодействии с литием).^{7,8} В работе⁹ предложено модифицировать поверхность лития нанесением мономолекулярных слоев неионных поверхностно-активных веществ, в частности диметилового эфира полиэтиленгликоля или сополимера диметилсилоксана с пропиленоксидом. Были найдены такие электролиты, в которых дендритообразование не происходит даже в отсутствие добавок. Примером такого электролита может служить раствор гексафторарсената лития в 1,3-диоксолане (в этот раствор вводят трибутил-

амин, который препятствует полимеризации диоксолана).^{10–12}

III. Практические работы по аккумуляторам с металлическим литием

Несмотря на принципиальные трудности создания аккумуляторов с металлическим литиевым электролитом, предпринимались попытки наладить их промышленное производство. Так, канадская фирма «Moli Energy Ltd» в 1987 г. начала серийный выпуск аккумуляторов типоразмера AA (что соответствует российскому типоразмеру 316)[†] с положительными электродами из дисульфида молибдена. Аккумуляторы имели следующие характеристики: начальное напряжение 2.3 В, емкость 600 $\text{mA} \cdot \text{ч}$ при разряде током 0.2 А до конечного напряжения 1.3 В. В отдельных случаях при разряде до конечного напряжения 1.1 В удавалось в первых циклах получить разрядную емкость до 800 $\text{mA} \cdot \text{ч}$. По сообщению представителей фирмы, аккумуляторы имели ресурс в несколько сотен зарядно-разрядных циклов, однако эти данные оспаривали некоторые эксперты и потребители. Реально можно было говорить о ресурсе в 100 зарядно-разрядных циклов. В 1989 г. был создан усовершенствованный вариант аккумулятора с положительным электролитом из сульфида молибдена состава Mo_6S_8 , который имел более высокое разрядное напряжение (от 2.3 до 1.8 В) и большую емкость (до 1000 $\text{mA} \cdot \text{ч}$), а также допускал форсированный разряд током до 1 А.

Характеристики аккумуляторов фирмы «Moli Energy Ltd» могли бы считаться приемлемыми, несмотря на значительное снижение напряжения при разряде и малый фактический ресурс, но надежность аккумуляторов оказалась недостаточной. Летом 1989 г. были зафиксированы единичные случаи возгорания первичных литиевых элементов, а также отказы в работе аккумуляторов этой фирмы, поэтому их выпуск прекратили.

В лаборатории реактивных двигателей Калифорнийского технологического института (США) были созданы образцы аккумуляторов с положительным электролитом из дисульфида титана, но серийно такие аккумуляторы не выпускали, в основном из-за их низкого ресурса — 100–200 зарядно-разрядных циклов. Примерно такое же положение было с аккумуляторами, созданными фирмами «Honeywell», «Eveready Battery Co. Inc.» (США) и ОКТБ «Орион» при Новочеркасском политехническом институте (Россия). Специалистами японской фирмы «Matsushita Electric Industrial Co.» разработаны более качественные аккумуляторы типоразмера AA с использованием диоксида марганца в качестве активного вещества положительного электрода. Аккумуляторы имели разрядное напряжение от 3.2 до 2.0 В и емкость 800 $\text{mA} \cdot \text{ч}$ в начале работы, 600 $\text{mA} \cdot \text{ч}$ после 60 и 450 $\text{mA} \cdot \text{ч}$ после 200 зарядно-разрядных циклов.

В настоящее время работы по созданию аккумуляторов с металлическим литиевым электролитом проводит израильская фирма «Tadiran», но перспективы их применения пока не ясны. Сообщалось,¹³ что на элементах типоразмера AA достигнуты значения удельной энергии 125–140 $\text{Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-3}$ и

[†] В России используют три типа обозначения типоразмеров цилиндрических элементов: в соответствии с ГОСТом (в виде трехзначных чисел: 283, 286, 314, 316, 373 и т.п.); в соответствии с рекомендациями Международной электротехнической комиссии (R06, R03, R4, R6, R20 и т.п.) и в соответствии с номенклатурой, принятой в США (AAA, R, AA, D и т.п.). Так, элемент диаметром 14.5 мм и высотой 50.5 мм имеет обозначения AA, 316 или R6; элемент диаметром 34.2 мм и высотой 61.5 мм обозначается как D, 373 или R20. Существуют сравнительные таблицы разных обозначений типоразмеров (см., например, в монографии², с. 216).

280–315 Вт·ч·дм⁻³ при ресурсе 250 зарядно-разрядных циклов на всю глубину.¹³ (Под глубиной разряда (или глубиной циклирования) аккумуляторов подразумевают долю емкости, снимаемой при разряде, от всей электрической емкости, заложенной в аккумулятор.) Надежность таких аккумуляторов не подтверждена, но отмечено, что взрывы невозможны даже при значительном перезаряде, однако в некоторых случаях наблюдалась спокойная (без взрыва) разгерметизация аккумуляторов вследствие перегрева.

IV. Материалы, альтернативные металлическому литию

Проблемы, связанные с использованием в качестве отрицательного электрода металлического лития, пытались решить, заменив его на литиевый сплав. Наиболее подходящим посчитали сплав лития с алюминием. На таком электроде при разряде понижается концентрация лития (происходит вытравливание лития из сплава), а при заряде концентрация лития в сплаве возрастает. Химическая активность лития в сплаве несколько меньше, чем активность чистого металлического лития, так что потенциал электрода, изготовленного из сплава, более положителен (на ~0.2–0.4 В) по сравнению с потенциалом электрода из чистого лития. Это приводит, с одной стороны, к снижению рабочего напряжения, а с другой, — к уменьшению взаимодействия сплава с электролитом, т.е. к уменьшению вероятности саморазряда.

Специалистами фирмы «Matsushita Electric Industrial Co.» разработаны дисковые аккумуляторы марки VL 2020 с отрицательным электродом из литий-алюминиевого сплава и положительным электродом из оксида ванадия. Такие аккумуляторы характеризуются номинальной емкостью 20 мА·ч при разряде от 3.2 до 2.0 В, их ресурс составляет ~1000 зарядно-разрядных циклов при разряде на глубину 10% и ~450 циклов при разряде на глубину 20%. В лаборатории реактивных двигателей Калифорнийского технологического института были созданы образцы аккумуляторов с лучшими показателями: ресурс до 600 зарядно-разрядных циклов при разряде на глубину 50%.

Конечно, небольшая глубина разряда, характерная для таких аккумуляторов, приводит к существенному снижению их удельных характеристик, т.е. к практической потере преимуществ по сравнению с аккумуляторами с литиевым электродом. Принципиальный недостаток литий-алюминиевых сплавов состоит в том, что при циклировании они очень сильно меняют удельный объем. При глубоких разрядах происходит охрупчивание и осыпание электрода. Поэтому исследования в области изучения литий-алюминиевых сплавов в качестве материала отрицательных электродов не получили развития.

Изменение удельных объемов сплавов лития с тяжелыми металлами (типа сплава Вуда) при циклировании меньше, чем изменение удельных объемов литий-алюминиевых сплавов. Варианты аккумуляторов с электродами на основе сплавов лития с тяжелыми металлами также были разработаны фирмой «Matsushita Electric Industrial Co.». Удельные характеристики таких аккумуляторов очень низкие, так что и данные сплавы считаются малоперспективными.

V. Литий-ионные аккумуляторы

1. Общие сведения

Революцию в развитии перезаряжаемых литиевых источников тока произвели сообщения о том, что в Японии разработаны аккумуляторы с отрицательным электродом из

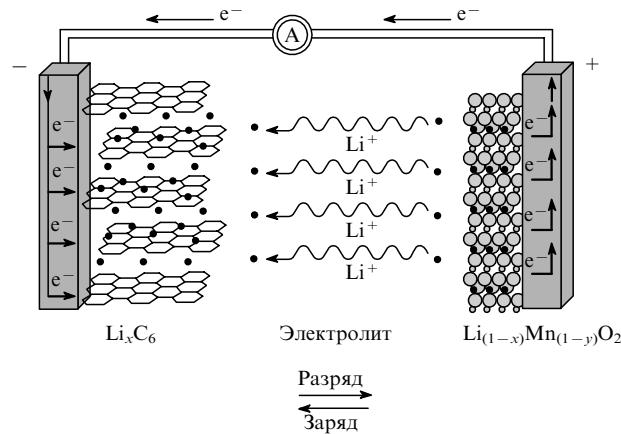


Рис. 1. Принципиальная схема работы литий-ионного аккумулятора.

углеродных материалов.^{14–17} Углерод оказался очень удобной матрицей для интеркаляции лития. Удельный объем многих графитизированных материалов при внедрении достаточно большого количества лития изменяется не более чем на 10%.¹⁸

Потенциал углеродных электродов, содержащих не слишком большое количество интеркалированного лития, может быть положительнее потенциала литиевого электрода на 0.5–0.8 В. Чтобы напряжение аккумулятора было достаточно высоким, японские исследователи применили в качестве активного материала положительного электрода оксиды кобальта. Потенциал литированного оксида кобальта относительно литиевого электрода составляет ~4 В; характерное значение рабочего напряжения аккумулятора — 3 В.

При разряде аккумулятора происходит деинтеркаляция лития из углеродного материала (на отрицательном электроде) и интеркаляция лития в оксид (на положительном электроде). При заряде процессы идут в обратном направлении. Таким образом, в системе отсутствует металлический (нульвалентный) литий, а процессы разряда и заряда сводятся к переносу ионов лития с одного электрода на другой. Такие аккумуляторы стали называть литий-ионными,¹⁴ аккумуляторами типа кресла-качалки¹⁹ или аккумуляторами «свинг».²⁰

Принципиальная схема работы литий-ионного аккумулятора представлена на рис. 1. Слева изображен отрицательный электрод из графита. Его структура характеризуется наличием слоев (условно изображенных в виде гексагональных фрагментов), между которыми могут внедряться ионы лития (черные точки). Справа изображен положительный электрод из литий-марганцевой шпинели, в структуру которой также могут внедряться ионы лития. В качестве электролита используют растворы солей лития в неводных растворителях. При заряде аккумулятора во внешней цепи от положительного электрода к отрицательному течет электронный ток, а внутри элемента от положительного электрода к отрицательному протекает ионный ток.

После сообщений о разработке литий-ионных аккумуляторов^{14–17} начались интенсивные исследования интеркаляции лития в углеродные материалы, а затем и в материалы, обычно используемые для положительного электрода. К настоящему времени опубликовано несколько сотен работ на эту тему, среди которых есть публикации обзорного характера.^{19, 21–28}

2. Образцы литий-ионных аккумуляторов

В 1991 г. в реорганизованной фирме «Moli Energy Ltd» были созданы образцы литий-ионных аккумуляторов дисковой (монетной) конструкции.²⁹ Элементы типоразмера 1225[‡] при токе разряда 1 мА и токе заряда 0.5 мА имели емкость ~ 7 мА·ч и ресурс ~ 300 зарядно-разрядных циклов.

В Японии лидерство по производству литий-ионных аккумуляторовочно удерживает фирма «Sony», которая выпускает не только миниатюрные дисковые, но и цилиндрические аккумуляторы спиральной конструкции, а также призматические аккумуляторы. За год эта фирма производит более 10 млн аккумуляторов.³⁰ Второй по объемам производства аккумуляторов является фирма «Sanyo Electric Co.». Заметные масштабы производства имеет фирма «Matsushita Electric Industrial Co.». Еще шесть – восемь японских фирм только начинают осваивать рынок литий-ионных аккумуляторов.

Начиная с 1994 г. фирма «Sony» наладила выпуск аккумуляторов с довольно хорошими стабильными характеристиками. Наиболее показателен аккумулятор типоразмера AA (в соответствии с номенклатурой, принятой в Японии, – US 14 500), который весит 19 г и имеет номинальную[§] емкость 500 мА·ч при напряжении 3.6 В. Фирма гарантирует работоспособность аккумулятора в температурных интервалах от -20 до $+60^\circ\text{C}$ (разряд) и от 0 до $+45^\circ\text{C}$ (заряд). Удельная энергия таких аккумуляторов составляет ~ 95 Вт·ч·кг⁻¹ или 222 Вт·ч·дм⁻³. Удельная энергия аккумуляторов большего размера несколько выше: например, для аккумуляторов типоразмеров 16630 и 18650 она равна 105 и 126 Вт·ч·кг⁻¹ (или 250 и 290 Вт·ч·дм⁻³) соответственно. При хранении в обычных условиях саморазряд аккумуляторов составляет $\sim 10\%$ за три месяца.²¹

Наибольшую номинальную емкость, равную 2800 мА·ч, имеют цилиндрические аккумуляторы типоразмера 26650 (масса 83 г).

При разряде в форсированном часовом режиме емкость аккумуляторов фирмы «Sony» снижается незначительно. Фирма гарантирует ресурс 500 зарядно-разрядных циклов, при этом емкость снижается всего на 20%.

В Японии наряду с разработкой литий-ионных аккумуляторов небольших размеров значительное внимание уделяют созданию крупногабаритных аккумуляторов, пригодных как для электромобилей, так и для сглаживания нагрузок в автономных электросетях. Начиная с 1992 г. проводятся работы по программе «New Sunshine», рассчитанной на ~ 10 лет при общем объеме финансирования ~ 140 млн долл. Эта программа предусматривает разработку двух вариантов батарей аккумуляторов: батарей с умеренной удельной энергией (до 140 Вт·ч·кг⁻¹), рассчитанных на длительную работу (ресурс 3500 зарядно-разрядных циклов), и батарей, рассчитанных на малый срок службы (500 зарядно-разрядных циклов), но имеющих повышенную удельную энергию (до 180 Вт·ч·кг⁻¹).^{31, 32}

Объем промышленного выпуска литий-ионных аккумуляторов в других странах значительно уступает объему их производства в Японии, однако многие фирмы предполагают значительно расширить выпуск таких аккумуляторов.

В США специалистами фирмы «Rayovac Corp.» созданы образцы как дисковых, так и цилиндрических аккумуляторов.²² Дисковые элементы типоразмера 1225 имеют удельную энергию 35 Вт·ч·кг⁻¹ или 115 Вт·ч·дм⁻³. Эти

[‡] Обозначения типоразмеров дисковых элементов составляются из чисел, означающих диаметр (в миллиметрах) и высоту (толщину, в десятых долях миллиметра). Например, элемент типоразмера 1225 имеет диаметр 12 мм и толщину 2.5 мм.

[§] Номинальной считается емкость, отдаваемая при 5-часовом разряде до конечного напряжения 2.5 В.

характеристики существенно ниже, чем характеристики цилиндрических элементов фирмы «Sony», что объясняется различием в эффективности использования массы и объема в больших и малых аккумуляторах (доля корпуса и других конструкционных элементов в дисковых аккумуляторах намного больше, чем в цилиндрических). Саморазряд таких аккумуляторов составляет $\sim 5\%$ в месяц, что вполне сопоставимо с характеристиками японских изделий. Специалисты фирмы «Rayovac Corp.» предполагают наладить выпуск призматических аккумуляторов, удельная энергия которых будет достигать уже ~ 130 Вт·ч·кг⁻¹. Первый вариант таких аккумуляторов должен иметь повышенную емкость, он рассчитан на длительный разряд (и заряд) малыми токами; второй вариант должен иметь меньшую емкость, но обладать способностью к форсированным разрядам и зарядам.

Большая работа по созданию литий-ионных аккумуляторов проведена в американской фирме «Bellcore».^{33, 34} Опытные образцы типоразмера AA имеют емкость 380 мА·ч (т.е. меньше, чем у аналогичных аккумуляторов фирмы «Sony»), но они были способны к разряду в 20-минутном режиме[¶] без значительной потери емкости ($< 20\%$).

Призматические литий-ионные аккумуляторы, созданные фирмой «Yardney Corp.» (США),³⁵ имеют емкость 3 А·ч и удельную энергию 87 Вт·ч·кг⁻¹ или 225 Вт·ч·дм⁻³.

Фирмой «SAFT» (Франция) полностью подготовлено производство литий-ионных аккумуляторов для использования как в средствах связи, так и в электромобилях.^{36, 37} Удельная энергия таких аккумуляторов 125–150 Вт·ч·кг⁻¹ при разряде малыми токами и 90–135 Вт·ч·кг⁻¹ при форсированных разрядах. Удельная мощность в последнем случае составляет 190–200 Вт·кг⁻¹. Снижение температуры до -30°C приводит к уменьшению емкости на 20–25%, ресурс оценен в ~ 400 зарядно-разрядных циклов.

Крупные литий-ионные аккумуляторы (емкостью от 40 до 100 А·ч) разрабатывают специалисты немецкой фирмы «VARTA».³⁸ Характеристики созданных образцов пока не слишком высокие: удельная энергия аккумулятора емкостью 100 А·ч при разряде в двухчасовом режиме составляет 50–70 Вт·ч·кг⁻¹, а при разряде в 30-минутном режиме ~ 30 Вт·ч·кг⁻¹. Емкость аккумуляторов заметно снижается по мере циклирования, и это, несомненно, связано с масштабным фактором.

VI. Основные проблемы разработки литий-ионных аккумуляторов

1. Материалы для отрицательного электрода

Соединения внедрения лития в графит (слоистые соединения графита) известны давно (см., например,³⁹). В 1970–1980-х годах проводились активные исследования обратимой электрохимической интеркаляции лития в графит и некоторые другие материалы из растворов солей лития в аprotонных растворителях.^{40–46} Уже в первых работах по обратимой интеркаляции лития и особенно в работах, связанных с проблемами литий-ионных аккумуляторов, было установлено, что интеркаляция лития в углеродные материалы представляет собой сложный процесс, механизм и кинетика которого в значительной степени определяются выбором углеродного материала и электролита. Факт такой зависимости точно установлен, однако данные разных авторов о ее природе оказались чрезвычайно противоречивыми. До сих пор одним из главных остается вопрос о том, какие именно свойства углеродного материала (структуря, элект-

[¶] Разряд таким током, при котором вся заложенная емкость вырабатывается за 20 мин.

ронное строение, состав примесей и т.п.) влияют на процессы интеркаляции и деинтеркаляции лития.

Несмотря на указанную выше неопределенность, некоторые простые соотношения и явления установлены однозначно. Так, найдено, что при первом контакте аprotонного электролита с углеродным материалом (независимо от его структуры) на нем устанавливается потенциал, значение которого в интервале от 2.5 до 3.5 В относительно литиевого электрода определяется наличием в составе электролита той или иной химической группы (в первую очередь, содержащей кислород). При катодной поляризации потенциал смещается в сторону отрицательных значений, и начинается внедрение лития. Одновременно происходит восстановление электролита (как растворителя, так и различных примесей), причем на поверхности углеродного материала этот процесс протекает гораздо легче (при менее отрицательных потенциалах), чем на поверхности металлического лития. Частично нерастворимые продукты восстановления образуют на поверхности углеродного материала пленку, которая по составу и свойствам аналогична пассивной пленке на поверхности лития. Таким образом, при первом заряде электричество расходуется как на интеркаляцию лития, так и на образование пассивной пленки. Полностью сформированная пленка предотвращает непосредственный контакт электролита с углеродом, и в дальнейшем восстановление электролита практически не происходит.

Второй бесспорный факт — влияние структуры углеродного материала на характер интеркаляции лития. Как правило, при интеркаляции лития в хорошо выраженные графитовые структуры можно получить термодинамически стабильное соединение LiC_6 . Активность лития в этом соединении равна единице, т.е. потенциал такого соединения обычно равен потенциалу литиевого электрода. Большинство авторов записывают уравнение интеркаляции — деинтеркаляции в виде



На кривой зависимости потенциала Li_xC_6 от степени интеркаляции x (т.е. на кривой заряда графитового электрода) отмечено несколько почти горизонтальных ступенек, соответствующих соединениям LiC_6 , $\text{Li}_{0.5}\text{C}_6$, $\text{Li}_{0.33}\text{C}_6$ и т.д.⁴⁵ Интеркаляция лития в графитовые структуры протекает при отрицательных потенциалах (основная часть лития внедряется при потенциалах отрицательнее 0.5 В), т.е. активность лития в таких интеркалятах довольно велика. С одной стороны, это является преимуществом, так как приводит к повышению напряжения аккумулятора, но, с другой стороны, — недостатком, поскольку восстановление электролитов на таких интеркалятах протекает интенсивнее, чем на неграфитизированных образцах. Кроме того, при интеркаляции лития в графитовые структуры часто происходит коинтеркаляция растворителя, вследствие которой графит разбухает и расслаивается.

В аморфные структуры литий интеркалируется при более положительных потенциалах, как правило, в области от 0.9 до 0.0 В; в этом случае график зависимости потенциала от x представляет собой плавную кривую, соответствующую однородной системе. Неграфитизированные структуры не расслаиваются при интеркаляции лития.

Выяснению закономерностей изменения потенциала от степени интеркаляции x (термодинамике процесса интеркаляции) посвящены многочисленные исследования (см., например,^{18, 29, 45–48}). Установлено, что зависимость активности интеркалированного лития от его содержания имеет сложный характер, и природа этой зависимости до сих пор остается предметом дискуссий.

Различные исследователи попытались найти корреляцию между структурой углеродистых материалов и их способ-

ностью к обратимой интеркаляции лития. Окончательно такая корреляция не установлена. В некоторых работах по этому поводу высказаны прямо противоположные мнения. Например, по мнению авторов статьи⁴⁹, обратимая интеркаляция возможна исключительно в материалы с хорошо выраженной кристаллической структурой графита и невозможна в аморфные материалы, а по мнению авторов работы⁵⁰, литий интеркалируется только в аморфные материалы. Вероятно, оптимальные материалы должны содержать аморфную матрицу с включением мезофазы — зародышей кристаллов графита. Такими материалами являются различные коксы, пирографит и продукты пиролиза (карбонизации) различных полимеров. Это положение было подтверждено результатами исследования возможности интеркаляции лития в продукты пиролиза одних и тех же исходных веществ при разных температурах. Установлено, что оптимальная температура пиролиза соответствует образованию именно таких мезофазных материалов.^{51, 52}

В исследовательской практике применяют разнообразные углеродные материалы, а в промышленности — только некоторые специальные материалы, обеспечивающие удовлетворительные характеристики отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов. Среди таких материалов наиболее распространен материал, выпускаемый японской фирмой «Osaka Gas Co.» под названием «мезоуглеродные микробусы» (mesocarbon microbeads, MCMB). Данный материал — продукт карбонизации пековых смол, проведенной в определенном температурном режиме.^{53, 54} Предполагают, что волокнистые материалы также перспективны для изготовления анодов.^{55–59}

Описаны углеродные материалы (полученные пиролизом некоторых органических соединений, в том числе поли(*n*-фенилена), фенолформальдегидной смолы, новолачной эпоксидной смолы и даже простого сахара), интеркаационная емкость которых превышает значение 372 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, соответствующее предельному составу LiC_6 . Реальная интеркационная емкость может доходить до 600–700 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ (см.^{60–71}).

Причина такой повышенной интеркационной емкости, естественно, заинтересовала исследователей. Установлено, что ионы лития, интеркалированные в графит, могут занимать различные места в кристаллической структуре графита — в межслоевом пространстве (существенно интеркаляция), на торцах и на поверхности графитовых кристаллитов.⁷² Эти места различаются типом связи ионов лития с углеродом. В аморфных матрицах литий как бы растворен и распределен равномерно. Материалы типа MCMB рассматривают как смесь чистого графита и некоторого аморфного (турбостратного) материала.^{67, 73} Кроме того, предполагается, что избыточные ионы лития могут внедряться в микропоры нанометровых размеров.^{56, 65, 74} Сильно разупорядоченные структуры содержат изолированные графеновые листочки (структура «карточного домика»), на обеих сторонах которых может сорбироваться внедренный литий; такой механизм интеркаляции приводит к удвоению интеркационной емкости. Кроме того, обнаружена определенная корреляция между интеркационной емкостью и содержанием остаточного водорода в углеродистом материале.^{75, 76} Высказано предположение о возможности образования связей водород–литий.⁶⁵ Последующее изучение показало, что характеристики разупорядоченных материалов со временем ухудшаются, а их повышенная интеркационная емкость проявляется только в начале работы. Исследования в этом направлении продолжаются, правда, без особых надежд на успех.^{77–80}

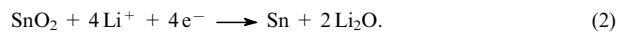
Большое влияние на процессы интеркаляции — деинтеркаляции лития оказывает пассивная пленка, образующаяся на поверхности углеродного материала при первом катодном

заряде. Проблема образования пассивных пленок на углеродистых материалах рассматривается многими исследователями чуть ли не как центральная в вопросах создания литий-ионных аккумуляторов. Изучению механизма образования, состава, структуры и свойств таких пленок посвящено большое число работ. Выше отмечалось, что пассивные пленки на углеродных материалах по составу и свойствам аналогичны пассивным пленкам на поверхности чистого лития (см., например,^{21, 81–89}). Они возникают в результате необратимого восстановления компонентов электролита и служат естественным барьером, предотвращающим дальнейшее протекание этого процесса. Таким образом, поверхность углеродного материала катализирует восстановление электролита. Данные о кинетике этого процесса противоречивы.

Наиболее интенсивно восстанавливается пропиленкарбонат, поэтому некоторые исследователи считают, что использовать электролиты, содержащие этот растворитель, в литий-ионных аккумуляторах нельзя. На восстановление электролита при первом заряде расходуется количество электричества, сравнимое с удельной емкостью материала, которое представляет собой необратимую емкость отрицательного электрода. Для ее снижения рекомендовали добавлять в электролит различные вещества, например, диоксид углерода, краун-эфиры, диоксид серы, этиленсульфит, диоксид азота, виниленкарбонат и т.д.^{83, 90–96} Позже были предложены различные виды поверхностной обработки самого углеродного материала, в том числе и нанесение определенных защитных покрытий. Рекомендуют, например, проводить окисление^{65, 97} поверхности графитового материала, серебрение его частиц⁹⁸ или нанесение тончайшей пленки олова вакуумным способом.⁹⁹ Более реальным представляется предложение наносить на частицы графита еще более мелкие частицы никеля (по сути, покрывать графит пористым никелевым покрытием).¹⁰⁰ Такая обработка способствует снижению необратимой емкости с 310 до 40 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ и одновременно некоторому повышению обратимой емкости. К аналогичному результату приводит также нанесение на частицы графита тонкого слоя неграфитированного углерода.^{101, 102} Судя по методу нанесения — обработка графитового порошка в кипящем слое смесью азота с парами толуола при 1000°C, — покрытие представляет собой пироуглерод. По данным авторов статьи¹⁰² данное покрытие полностью ликвидирует необратимую емкость в таких электролитах, как пропиленкарбонат (ПК) и этиленкарбонат (ЭК). Наконец, заслуживает внимания оригинальное предложение — заранее формировать на поверхности графитового материала защитное покрытие, имитирующее пленку, которая образовалась бы при первой катодной поляризации в рабочем электролите. Такую защитную пленку можно сформировать химическим (обработка бутиллитием)¹⁰³ или электрохимическим¹⁰⁴ методом.

Из сказанного выше следует, что основное внимание при разработке отрицательных электрородов было уделено углеродным материалам, однако предпринимали попытки использовать и другие вещества. Одно время считали перспективными соединения углерода с азотом и бором.^{105–109} Было установлено, что хотя начальная емкость (емкость на первых циклах) таких материалов и сопоставима с емкостью углеродных материалов, тем не менее при циклировании она заметно снижается. Наиболее обнадеживающие результаты получены при работе с композициями углерод–кремний.^{110–112}

В конце 1990-х годов внимание многих исследователей привлекли материалы на основе оксидов олова.^{113–128} При использовании отрицательных электрородов, изготовленных из таких материалов, литий внедряется не собственно в оксид, а в металлическое олово, которое образуется при первоначальной катодной поляризации электрода



Дальнейшее внедрение лития в олово формально протекает аналогично его внедрению в углерод



но коэффициент x в данном случае может быть довольно большим — до 4.4 (при внедрении в графит $x = 1/6$). При $x = 4.4$ теоретическая удельная емкость оловянного электрода составляет 991 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ или 7234 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{см}^{-3}$. Столь высоким значением удельной емкости (особенно при расчете на единицу объема) и обусловлен повышенный интерес исследователей к этому материалу. Даже если расчет проводят не на олово (в которое интеркалирует литий), а на исходный оксид, например на SnO_2 , то и в этом случае значения удельной емкости довольно высоки — 781 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ и 5428 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{см}^{-3}$. Однако применение оксидов или других соединений олова сопряжено и с определенными проблемами.

Общий (и основной) для всех металлических электрородов недостаток — заметное изменение из удельного объема при интеркаляции лития. При внедрении лития удельный объем получающегося сплава (или, более строго, двухкомпонентной системы) существенно увеличивается, что приводит к появлению больших внутренних напряжений и, как следствие, к растрескиванию электрода. Это, в свою очередь, обуславливает появление высоких омических сопротивлений на границах между отдельными частицами металла и резкое повышение поляризации. Если для первичного источника тока данное обстоятельство может не играть существенной роли, то для вторичного источника тока (аккумулятора) оно может быть определяющим. (Напомним, что изменение удельного объема при циклировании и стало причиной проявления многочисленных попыток создания отрицательного электрода на основе алюминия или некоторых сплавов типа сплава Вуда.)

Особенностью олова является то, что при помощи разных технологических приемов его можно получить в мелкодисперсном виде с характерным размером частиц в несколько нанометров. Один из факторов диспергирования олова — это его образование в матрице из оксида лития по уравнению (2). В работах^{115–120} именно этот фактор рассматривался как решающий.

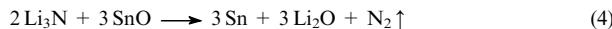
Другой принцип приготовления высокодисперсных частиц — использование сплавов и интерметаллических соединений олова.^{121–130} Но и в этом случае устойчивость мелкодисперсной фазы олова или интерметаллического соединения обеспечивается наличием другой (неактивной) фазы. Довольно сложная методика изготовления отрицательных электрородов на основе олова — химическое осаждение олова в порах полимерной мембранны — предложена в работе¹²⁷. Такая мембрана (поликарбонатный фильтр) имеет систему монодисперсных цилиндрических пор диаметром 50 нм. Перед осаждением олова мембрану наносят на токоотвод из фольги, а по окончании процесса мембрану выжигают. Получается «щетка» из оловянных ворсинок, олово окисляется на воздухе до кристаллического SnO_2 . Приготовленные таким образом электророды отличаются высокой стабильностью характеристик при циклировании и способны разряжаться огромными токами (полный разряд за 1 мин!).

В работе¹²⁸ предложено использовать для изготовления отрицательных электрородов двухфазную систему, состоящую из смеси порошков олова и интерметаллического соединения олова с сурьмой (SnSb). Ультрадисперсные порошки можно получать химическим восстановлением с помощью боргидрида. При внедрении в такую двухфазную систему литий попадает вначале в интерметаллид, фаза олова при этом играет роль стабилизирующей матрицы. После завершения

этого процесса начинается интеркаляция лития в олово. Таким образом, «матрица» из олова не является инертной (как Li_2O), а вносит дополнительный вклад в емкость. На таких электродах достигается удельная емкость 360 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ в течение 200 зарядно-разрядных циклов. Авторами работы¹²⁶ предложено получать интерметаллид состава Ni_3Sn_2 механохимическим методом — обработкой порошков никеля и олова в шаровой мельнице. Электроды на основе такого интерметаллического соединения имеют удельную емкость до 327 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ или 2740 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{см}^{-3}$. Таким же методом предложено получать интерметаллическое соединение индия с сурьмой (InSb).¹²⁹ Электроды из этого соединения имеют приемлемые характеристики, но им присущи и серьезные недостатки — индий дорог, а сурьма токсична. Впоследствии индий удалось заменить на медь, а сурьму — на олово.^{130, 131}

Интерметаллическое соединение Cu_6Sn_5 также оказалось вполне приемлемым в качестве матрицы для интеркаляции лития. В интервале потенциалов от 2.0 до 0.2 В в такую матрицу удается внедрить литий до образования соединения состава $\text{Li}_{13}\text{Cu}_6\text{Sn}_5$. Правда, такая интеркаляция сопровождается заметным изменением удельного объема, но за счет уменьшения размера частиц интерметаллида этот эффект нивелируется. Более удачным следует признать предложение получать микрокомпозиционный материал из интерметаллида Cu_6Sn_5 и металлической меди.¹³² Материал готовят так называемым механическим сплавлением эквивалентной смеси порошков меди и олова в высокоскоростной планетарной мельнице в атмосфере аргона. Электроды из данного материала выдержали более 80 зарядно-разрядных циклов с удельной емкостью 200 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$.

В работе¹³³ предложен интересный метод получения нанокомпозита $\text{Sn} - \text{Li}_2\text{O}$ по реакции оксида олова с нитридом лития в шаровой мельнице в атмосфере аргона. Данную реакцию



проводят в течение 5 сут, но при этом получают уже готовый композит, так что не приходится расходовать заряд на первичное восстановление олова по реакции (2).

Перспективным материалом для отрицательного электрода считают аморфные оксиды кремния и олова $\text{SiO} \cdot \text{SnO}$ (см.¹³⁴). Порошки данных оксидов также получают в планетарной шаровой мельнице из исходныхmonoоксидов. Электроды из такого материала имеют начальную емкость $\sim 600 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, которая за первые 20 зарядно-разрядных циклов снижается до 350 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$.

В последнее время для изготовления отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов наряду с наиболее популярными оловосодержащими соединениями предложено использовать другие материалы. Например, в работе¹³⁵ описано соединение внедрения KC_8 ; в статье¹³⁶ — силицид магния Mg_2Si (начальная емкость 1370 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, которая, однако, за первые 10 зарядно-разрядных циклов равномерно снижается до 100 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$); в работе¹³⁷ — сложный нитрид $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ (начальная емкость 760 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, но также уменьшающаяся со временем); в статье¹³⁸ — натрий-молибденовая бронза состава $\text{Na}_{0.25}\text{MoO}_3$, которая обладает интеркаляционной емкостью по литию 940 $\text{A} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$ (или 4000 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{см}^{-3}$). Однако область применения литий-ионных аккумуляторов с электродом из этой бронзы довольно узкая, так как при разряде потенциал изменяется в очень широких пределах — от 3 до 0.005 В. В работах^{139, 140} для изготовления отрицательного электрода предложено использовать материал на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, а в статье¹⁴¹ — сплав лития с цинком. Последний можно получить методом контролируемого соосаждения из паров индивидуальных металлов, для чего смесь паров конденсируют на титановом

токоотводе, охлаждаемом сухим льдом. Образовавшаяся микроструктура позволяет проводить циклирование с высокими плотностями тока.

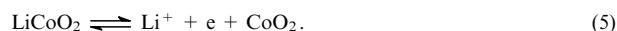
Известно, что литий дает сплавы с кремнием вплоть до состава $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$, которому соответствует теоретическая удельная емкость 4000 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Однако внедрение лития в кремний сопровождается большими изменениями удельного объема. Авторы работы¹⁴² применили лазерно-индуцированный метод приготовления порошка кремния из силана. Полученные частицы имели размер всего $\sim 80 \text{ нм}$ и не разрушались при циклировании. Электроды, изготовленные из смеси такого кремниевого порошка с сажей, после десятого цикла имели практическую емкость 1700 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, после двадцатого — 1300 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$.

В работе¹⁴³ в качестве отрицательного электрода использовали нанокомпозиты из микрочастиц кремния в матрице из нитрида титана. В этом случае литий внедряется в кремний. При содержании кремния 33% емкость композита достигает 300 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ и не меняется в течение 20 циклов (данные о более длительном циклировании отсутствуют). Нанокомпозит Si/TiN также готовят в высокоскоростной шаровой мельнице.

Следует упомянуть и о важных технологических проблемах изготовления отрицательных электродов, к которым прежде всего надо отнести трудности создания связующих материалов и токоотводов, несовершенство технологии изготовления самих электродов, которая не позволяет обеспечить их одинаковую (малую) толщину, а также проблемы, связанные с коррозией электродов и т.п.

2. Материалы для положительного электрода

Выбор материала для положительного электрода литий-ионных аккумуляторов ограничивается литированными оксидами кобальта, никеля и марганца. Электроды из материала на основе литированного оксида кобальта отличаются наименьшей поляризацией и наибольшей удельной емкостью. Работа положительного электрода сводится к деинтеркаляции лития при заряде аккумулятора и к интеркаляции лития при разряде



Технические характеристики высокопотенциальных электродов (т.е. электродов с потенциалом разомкнутой цепи ~ 4 В относительно литиевого электрода, что обеспечивает разрядное напряжение выше 3 В) примерно одинаковы. Выбор материала активного вещества положительного электрода в какой-то степени зависит от вкуса исследователей. Почти все японские производители ориентируются на оксиды кобальта, которые заметно дороже других материалов, но их промышленный синтез относительно прост и воспроизводим.

Во Франции и Канаде предпочтение отдают более дешевому оксиду никеля. Литированный оксид никеля работает при менее положительном потенциале, чем оксид кобальта, что несколько снижает требования к устойчивости электролита к окислению при заряде. В то же время разрядная кривая электродов из оксида никеля более крутая, т.е. изменение напряжения по мере разряда в элементах с электродами из оксида никеля больше, чем в элементах с электродами из оксидов марганца или кобальта. В США используют главным образом материалы на основе оксидов марганца (литий-марганцевые шпинели), которые считаются наиболее экономически эффективными и экологически безопасными (см., например, работу¹⁴⁴).

Электрохимические характеристики положительных электродов в значительной степени зависят от технологии их изготовления. В большинстве опубликованных статей

рассмотрены в основном технологические вопросы; исследование механизмов процессов, протекающих на таких электродах, уделено меньше внимания. Технология синтеза литированных оксидов основана на применении разнообразных высокотемпературных (спекание) и низкотемпературных (золь – гель, ионный обмен, осаждение из растворов) процессов. Литированный оксид кобальта получают в основном по низкотемпературной технологии,¹⁴⁵ литированный оксид никеля — спеканием.^{146, 147}

Многочисленные работы по усовершенствованию положительных электродов литий-ионных аккумуляторов сводятся главным образом к улучшению их структуры. Это достигается как технологическими приемами, так и введением различных модификаторов.

Например, было установлено, что кобальтат лития со структурой $O2$ имеет более выраженную слоистую структуру (подходящую для обратимой интеркаляции лития), чем обычный кобальтат лития со структурой $O3$ (см.¹⁴⁸). Модификацию со структурой $O2$ предложено получать, в частности, ионным обменом из кобальтата натрия ($Na_{2/3}CoO_2$) и бромида лития в растворе гексилового спирта. Хотя по многим параметрам материал со структурой $O2$ почти не отличается от материала со структурой $O3$, он более стабилен при циклировании. Другая технология приготовления кобальтата лития с хорошей текстурой (с преимущественной ориентацией кристаллитов по направлению интеркаляции лития) основана на радиочастотном магнетронном напылении тонких пленок на разные токопроводящие подложки,¹⁴⁹ что также способствует обратимому циклированию, т.е. повышению ресурса аккумуляторов. Для получения высокодисперсных порошков $LiCoO_2$, обладающих повышенной обратимостью циклирования, было предложено использовать оригинальный метод суперкритического водяного синтеза.¹⁵⁰ С этой целью водные растворы $LiOH$, $Co(NO_3)_2$ и H_2O_2 под давлением 30 МПа при 400°C подают в электрическую печь, где за 30 с происходит синтез.

Для получения высокодисперсных порошков $LiCoO_2$ предложен¹⁵¹ метод эмульсионной сушки.

Как отмечалось, одно из преимуществ кобальтата лития заключается в достаточно высоком потенциале разряда положительного электрода, при котором происходит его литирование. Однако это свойство является одновременно и недостатком, поскольку заряд положительного электрода происходит при еще более положительных потенциалах, при которых возможно окисление электролита на каталитически активной поверхности кобальтата (или углеродной добавки, используемой для повышения электропроводности активного слоя). Для преодоления этого недостатка в работе¹⁵² предложен оригинальный метод модификации поверхности электрода, который состоит в нанесении на нее тончайшего (толщиной не более 0.1 мкм) слоя алмазоподобного углерода методом плазменного напыления из этилена. Полученные электроды стабильно циклируют в интервале потенциалов от 3.0 до 4.2 В с удельной емкостью более 200 $mA \cdot ch^{-1}$.

Известно, что при нагревании кобальтат лития разлагается с выделением кислорода, и этот процесс протекает особенно быстро, если порошки высокодисперсны. Для повышения стабильности структуры кобальтата лития при циклировании, его покрывают пленкой SnO_2 , которую наносят по золь – гель-технологии и затем отжигают.¹⁵³

Аналогичный метод использован для модификации смешанного соединения $LiSr_{0.002}Ni_{0.9}Co_{0.1}O_2$.¹⁵⁴ На порошок этого соединения наносили слой $Mg(OH)_2$, а затем отжигали на воздухе при 600°C. В процессе отжига образовывалось покрытие из MgO , которое препятствовало окислению электролита при заряде электрода и приводило к увеличению разрядной емкости со 145 до 160 $mA \cdot ch^{-1}$ и повышению

стойкости при циклировании (снижение емкости составило не более 0.4 $mA \cdot ch^{-1}$ за 1 цикл).

Для защиты электролита от окисления при заряде, а также для повышения термической стойкости кобальтата лития авторы работы¹⁵⁵ наносили на порошок $LiCoO_2$ покрытие из $LiMn_2O_4$.

Характеристики литированных оксидов значительно улучшаются, если используют смешанные оксиды, в частности смешанные оксиды кобальта и никеля. Материалы на основе таких соединений были предложены давно, но до сих пор их совершают.^{156–159} Большой интерес представляют сложные смешанные оксидные материалы. Так, кроме уже упоминавшегося $LiSr_{0.002}Ni_{0.9}Co_{0.1}O_2$, можно отметить материал состава $Li_8(Ni_5Co_2Mn)_O_{16}$, отличающийся достаточно высокой удельной емкостью ($\sim 150 mA \cdot ch^{-1}$) и стабильностью при циклировании (снижение емкости $\sim 0.4 mA \cdot ch^{-1}$ за 1 цикл).¹⁶⁰ Материал получают тонким синтезом из растворов солей соответствующих металлов в метаноле и тетрагидрофуране с последующим контролируемым отжигом.

Представляют также интерес материалы состава $LiAl_yCo_{1-y}O_2$ (см.^{161, 162}).

Особо следует отметить перспективные смешанные материалы, состав которых можно описать общей формулой $LiCo_{1-y}Fe_yO_2$. За счет частичной замены в таких материалах чрезвычайно дорогостоящего кобальта на дешевое железо можно снизить стоимость литий-ионных аккумуляторов.^{163, 164} В первых образцах доля железа была невелика ($y < 0.1$); но позже были разработаны материалы с $y = 0.24$. К сожалению, полученные материалы характеризуются слишком большой скоростью снижения емкости при циклировании.

Основной недостаток никелатов лития, используемых в качестве материала положительного электрода, состоит в невозможности проведения полной деинтеркаляции лития; как правило, соединения Li_xNiO_2 циклируют только в интервале $0.5 < x < 1.0$. Более глубокое делитирование приводит к необратимым структурным изменениям. В то же время обнаружено, что материал с нарушенной стехиометрией состава $Li_xNi_{1.02}O_2$ может обратимо циклировать во всем диапазоне изменения x (т.е. $0 < x < 1$).¹⁶⁵

Расширение диапазона циклирования никелатов достигается и при использовании смешанных оксидов. Получили распространение смешанные литированные оксиды никеля и кобальта (при небольшом содержании последнего, см., например,^{166–168}). Предложен¹⁶⁹ смешанный оксидный материал со слоистой структурой $O2$, состав которого описывается формулой $Li_{2/3}(Ni_{1/3}Mn_{2/3})O_2$. В структурном отношении этот материал аналогичен слоистому кобальтату,¹⁴⁸ и его также получают ионным обменом из натриевой бронзы $Na_{2/3}(Ni_{1/3}Mn_{2/3})O_2$ (или в более общем виде $Na_{2/3}(Ni_yMn_{1-y})O_2$). Разрядная емкость такого материала составляет $\sim 180 mA \cdot ch^{-1}$, но на разрядной кривой проявляются две ступени: при потенциале ~ 3.9 В происходит перенос электрона на $3d$ -уровень никеля, а при потенциале 2.9 В — изменение валентности марганца от +4 до +3.

Серия никелатов лития, модифицированных магнием состава $Li_{1+x}NiMg_yO_{2+2z}$, описана в работе¹⁷⁰. Введение магния приводит к стабилизации структуры никелата, что, с одной стороны, позволяет проводить его более глубокое делитирование, т.е. приводит к росту удельной емкости, а с другой, — снижает спад емкости при циклировании. Материал с $x = 0.15$ имеет удельную емкость $\sim 145 mA \cdot ch^{-1}$, которая за первые 30 циклов лишь немного увеличивается. Литированные оксиды никеля — магния со слоистой структурой (и с примерно одинаковыми характеристиками) описаны в работах^{171–172}.

Литированные оксиды никеля дешевле литированных оксидов кобальта, но и в этом случае частичная замена

никеля на железо считается экономически оправданной. Попытки такой замены предпринимались,^{173, 174} хотя и без особого успеха: обратимо циклировали только материалы состава $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ при $y < 0.1$.

Из литированных оксидов марганца для изготовления положительных электродов чаще всего используют шпинели, близкие по составу к LiMn_2O_4 . При внедрении лития в такой материал (т.е. при разряде литий-ионного аккумулятора) образуются соединения состава $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$. Такие электроды имеют номинальное значение потенциала ~ 3 В. При деинтеркаляции лития (при образовании соединений типа $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$) значение потенциала близко к 4 В. Описано много вариантов технологии получения разных по составу шпинелей (LiMn_2O_4 , $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ и т.п.).^{175–184} Наилучшие результаты получены при использовании низкотемпературных «мокрых» технологий, позволяющих синтезировать достаточно мелкодисперсные материалы,^{177, 183, 184} хотя существуют и приемлемые варианты высокотемпературных технологий.¹⁷⁹

При исследованиях шпинелей основное внимание уделяют параметрам их кристаллической решетки. Внедрение лития в шпинель сопровождается уменьшением параметра a_0 кубической решетки^{180, 182, 185} и линейным снижением температуры фазового перехода, что связано с диспропорционированием шпинели и потерей некоторого количества кислорода.

Недостатком литий-марганцевых шпинелей (наряду с несколько меньшей по сравнению с кобальтатами и никелатами удельной емкостью) является значительное снижение емкости при циклировании, особенно при повышенных температурах. Причины ухудшения характеристик шпинельных электродов рассмотрены в работе¹⁸⁶. Методом ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием показано,¹⁸⁷ что саморазряд шпинельных электродов сопровождается одновременным окислением растворителя на частицах углеродной электропроводящей добавки.

В последнее время внимание исследователей привлекли нешпинельные метастабильные и разупорядоченные литий-марганцевые структуры, в том числе моноклинная и орторомбическая модификации.^{188–195} Хорошие характеристики таких материалов обусловлены, в частности, высокой плотностью дефектов на границах их кристаллитов и малым размером самих кристаллитов (5–20 нм). Для получения таких структур рекомендуют допировать шпинели малыми количествами других элементов, таких как алюминий^{192–195} или калий.¹⁹⁶ Так, моноклинная модификация $\text{LiAl}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ имеет емкость 130–150 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при циклировании в интервале потенциалов от 2.0 до 4.4 В.¹⁹² Материал состава $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{O}_2$ в орторомбической модификации имеет удельную емкость 150 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, а в моноклинной — ~ 200 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ (см.¹⁹⁴), причем падение емкости за 1 цикл для этих материалов было $\sim 0.05\%$, тогда как для обычных шпинелей эта величина превышает 0.5% за 1 цикл.

Другой путь повышения стабильности материалов положительных электродов при циклировании состоит в получении аморфных (или аморфизированных) материалов, например, такого сложного соединения как $\text{Li}_{1.5}\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_{2.85}\text{I}_{0.12}$ (см.^{197–199}). За первые 40 циклов его емкость не только не уменьшалась, а возрастила со 120 до 125 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Авторы работы²⁰⁰ предлагают вообще исходить из аморфного диоксида марганца Li_xMnO_2 , который в интервале потенциалов от 4.0 до 1.5 В циклирует на глубину более 400 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, что соответствует изменению x от 0 до 1.6. Ясно, что емкость таких электродов будет ниже, но все же ее значения вполне приемлемы (260 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ в интервале от 4.0 до 2.5 В).

Еще один подход к получению стабильных материалов — использование золь–гель-технологии. Особенno интересен ее вариант с использованием суперкритической сушки.

Например, описана²⁰¹ технология, при которой вначале из водного раствора перманганата калия и фумарата лития получают гидрогель, после чего проводят замещение воды на ацетон, а затем на гексан. Полученный таким путем гексаногель сушат в условиях, близких к критическим. При этом исчезает пограничное натяжение и сохраняется чрезвычайно мелкодисперсная структура. Электроды из материала состава $\text{Li}_{0.9}\text{MnO}_{2.5}$ при разряде до 2.9 В имели емкость ~ 440 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Следует отметить, что такие электроды могут разряжаться очень большими токами. Так, при разряде током 270 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ была получена емкость 200 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, при разряде током 100 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, т.е. в режиме 2.5 С,[†] емкость составляла 150 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ (максимальная нагрузка, при которой были испытаны эти электроды, соответствовала режиму 7.5 С, полный разряд за 8 мин). Авторами работы²⁰² золь–гель-методом получен материал состава $\text{LiAl}_{0.24}\text{Mn}_{1.76}\text{O}_{3.98}\text{S}_{0.02}$, который хотя и имеет хорошо выраженную структуру шпинели, циклирует без заметного снижения емкости, которая равна 230 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Аналогичный материал (с частичным замещением кислорода на серу) описан в статье²⁰³. Высокую стойкость при циклировании проявил материал $\text{LiAl}_{x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ (см.²⁰⁴); его стабильность обусловлена наличием небольшого количества фтора в кислородной подрешетке.

Кроме литий-марганцевых шпинелей, допированных алюминием, для применения в литиевых аккумуляторах перспективны материалы, в которых часть атомов марганца замещена хромом.^{205–207}

Авторы работы²⁰⁸ приготовили образец литий-марганцевой шпинели с хорошо выраженной кристалличностью (с крупными кристаллитами). Материал проявил стойкость при циклировании, хотя емкость была не очень высокой (менее 80 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$).

Выше отмечалось, что для защиты электролита от окисления и повышения термической стойкости материала электрода авторы работы¹⁵⁵ использовали покрытие частиц кобальтата лития тонким слоем оксидов марганца. Та же группа исследователей предложила и «обратный» вариант — нанесение кобальтата лития на частицы литий-марганцевой шпинели.²⁰⁹ Такое покрытие наносят в виде геля из ацетатов лития и кобальта, затем образец отжигают. Этот прием позволяет снизить спад емкости с 1.1 до 0.06 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ за 1 цикл.

Применение некоторых смешанных кобальт-марганцевых шпинелей обеспечивает разряд при очень высоких потенциалах — номинально ~ 5 В. При использовании таких материалов в аккумуляторах очень жесткие требования предъявляют к электролиту (который не должен окисляться при потенциале ~ 5.3 В). В принципе, сама по себе возможность повышения напряжения аккумулятора весьма заманчива. «Пятивольтовые» материалы разрабатывают уже несколько лет.^{210–212} К настоящему времени описаны два таких материала: $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ и LiCoMnO_4 .

Кроме литированных оксидов кобальта, никеля и марганца для изготовления положительного электрода предлагали использовать и другие материалы, например, литированные оксиды хрома (с емкостью ~ 200 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$),²¹³ $\text{LiCo}_y\text{Ni}_{(1-y)}\text{VO}_4$,²¹⁴ LiVOPO_4 ,²¹⁵ а также LiFePO_4 .^{216–219} Последнее соединение имеет теоретическую удельную емкость 170 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Перспективы применения таких материалов пока не ясны, хотя использование в качестве активного материала положительного электрода

[†] Если источник тока разряжается полностью за 1 ч, то говорят, что это режим 1С, если источник тока разряжается за 2 ч, то режим называется 0.5С, или С/2, если полный разряд длится 0.5 ч, то режим называется 2С и т.д.

такого дешевого соединения, как LiFePO_4 , представляется заманчивым.

Материалы на основе оксидов ванадия имеют достаточно высокие значения удельной емкости, но их напряжение меняется по мере разряда в очень широких пределах, а это недопустимо в источниках тока, предназначенных для питания электронной аппаратуры.

3. Электролиты для литиевых и литий-ионных аккумуляторов

В литий-ионных аккумуляторах используют жидкие электролиты, представляющие собой растворы солей лития в аprotонных органических растворителях.^{220, 221} В аккумуляторах с металлическим литиевым электродом, как уже указывалось, применение жидких электролитов сопряжено с определенными проблемами, поэтому усилия исследователей были сосредоточены на разработке твердых полимерных электролитов (ТПЭ). Предполагают, что на границе металлического лития с ТПЭ процессы дендритообразования и инкапсулирования будут исключены. В то же время широко обсуждается возможность использования полимерных электролитов и в литий-ионных аккумуляторах.

Электролит для литий-ионного аккумулятора должен обладать достаточно высокой электропроводностью. Как правило, жидкие электролиты имеют удельную проводимость от 0.001 до 0.01 $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$. Электролит должен быть стойким к окислению и восстановлению, иными словами, иметь широкое «электрохимическое окно».‡ Интервал потенциалов устойчивости электролитов составляет ~ 5 В. Выше отмечалось, что стабильность электролитов в значительной степени определяется образованием на поверхности электродов пассивных пленок. Эти пленки обладают проводимостью по ионам лития и не препятствуют их интеркаляции и деинтеркаляции. В то же время такие пленки должны иметь минимальную электронную проводимость во избежание коррозии (саморазряда) электродов. По этой же причине материал пленок не должен растворяться в электролите. Кроме того, такие пленки должны быть достаточно эластичными, чтобы не разрушаться при объемных изменениях электродов в ходе разряда и заряда.

Описаны разнообразные комбинации растворителей (как индивидуальных, так и смешанных) и литиевых солей, предназначенных для применения в качестве электролитов, однако на практике используют лишь некоторые из них.

В качестве растворителей обычно применяют ПК и ЭК. Растворители на основе ПК восстанавливаются на графитовых отрицательных электродах, поэтому ПК предложено заменить на ЭК. Вместе с тем ПК обладает рядом преимуществ перед ЭК: растворимость литиевых солей в нем заметно выше, а температура замерзания (-54°C) существенно ниже, чем температура замерзания ЭК (-36°C). Кроме того, в некоторых случаях использование ПК предпочтительнее для улучшения характеристик положительных электродов. Как правило, и ПК, и ЭК используют в виде смесей с менее вязкими, хотя и менее полярными растворителями, такими как 1,2-диметоксистан, диметилкарбонат, диэтилкарбонат.

В качестве литиевых солей чаще всего применяют гексафторфосфат и тетрафторборат; рассматривают также возможность использования гексафторарсената и перхлората. Фирма «Merck» (Германия) выпускает готовые электролиты для литий-ионных аккумуляторов марок LP20, LP30, LP40, представляющие собой 1 М растворы LiPF_6 в смесях ПК –

диэтилкарбонат (1:4), ЭК–диметилкарбонат (1:1) и ЭК–диэтилкарбонат (1:1) соответственно.

В последнее время в качестве литиевых солей предложено использовать трифторметилсульфонат (трифлат) лития, бис(трифторметилсульфонил)имид лития и трис(трифторметилсульфонил)метанид (метанид лития), а также их производные. К производным можно отнести, например, такие соединения как циклические имиды $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2)(\text{CF}_2)_n(\text{SO}_2)]$, где $1 < n < 4$,^{222, 223} а также асимметричный метид $\text{Li}[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)]$ и бисметанид $\text{Li}_2[\text{C}_2(\text{SO}_2\text{CF}_3)_4(\text{S}_2\text{O}_4\text{C}_3\text{F}_6)]$,²²⁴ имиды с длинными фторалкильными цепочками,²²⁵ гексафторприметиленбис(сульфонил)ди[бис(трифторметилсульфонил)метанид] лития²²⁶ и др.

Борсодержащие соединения, в частности различные бораты и хелатобораты, используют в литий-ионных аккумуляторах как добавки, расширяющие интервал потенциалов стабильности электролита, повышающие растворимость солей и снижающие коррозионное воздействие электролита на материал токоотводов (в частности, алюминий).^{227–235} Большой интерес представляет добавка гексаметоксиклопропиофосфазена ($[\text{NP}(\text{OCN}_3)_2]_3$), способствующая снижению пожароопасности литий-ионных аккумуляторов.²³⁶

VII. Полимерные электролиты для литий-ионных аккумуляторов

Среди твердых ионных проводников, которые могут быть использованы при температуре окружающей среды, наиболее перспективны ТПЭ с относительно быстрым переносом ионов. Они характеризуются гибкостью (подвижностью) тонкой пленки полимерного электролита, хорошими механическими свойствами, низкой электронной проводимостью ($10^{-14} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре), широким электрохимическим окном стабильности (3–4 В), возможностью совмещения с электродами из щелочных металлов.

Вместе с тем применение ТПЭ ограничено по следующим причинам: во-первых, они имеют низкую ионную проводимость при обычных температурах ($10^{-5}–10^{-8} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$); во-вторых, в переносе заряда участвуют не только ионы лития, но и анионы, что может приводить к концентрационной поляризации; в-третьих, они, подобно жидким электролитам, при контакте с материалом электрода (как положительного, так и отрицательного) могут образовывать переходный слой с высоким сопротивлением.

Авторы статьи²³⁷ первые предложили использовать в качестве твердого электролита для литиевых аккумуляторов комплекс соли лития и полимера (полиэтиленоксида). Проводимость такой комплексной системы ПЭО–LiSCN при комнатной температуре составляла $10^{-8} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (см.^{237, 238}). Такие аккумуляторы могли работать только при температурах выше 60°C , так как лишь в этих условиях проводимость электролита становилась приемлемой для практических целей. Тем не менее интерес к таким электролитам был настолько велик, что вскоре в результате тщательных научных поисков были найдены полимерные электролиты, характеризующиеся проводимостью $\sim 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре, что сопоставимо с проводимостью жидких электролитов.

Важным требованием к ТПЭ является их механическая прочность, так как для снижения сопротивления такие электролиты используют в основном в виде пленок толщиной 0.0025–0.005 см, что соизмеримо с толщиной пористых сепараторов на основе полипропилена и полистирилена, разделяющих электроды в жидкостных литиевых аккумуляторах. Твердый полимерный электролит также должен выдерживать давления, обусловленные морфологическими измене-

‡ Разность между потенциалом начала анодного окисления и потенциалом начала катодного восстановления.

ниями материала электрода, которые происходят в процессе циклирования литиевых аккумуляторов. Таким образом, ТПЭ, с одной стороны, должны обеспечивать ионную проводимость, характерную для жидкого электролита, а с другой, — быть пространственно стабильными, т.е. сохранять форму твердого тела. Современные ТПЭ удовлетворяют этим требованиям.

Можно выделить два больших класса полимерных электролитов с проводимостью при комнатной температуре выше 10^{-5} См·см $^{-1}$. Первый класс составляют ТПЭ «без растворителей». В их состав входят высокомолекулярный полимер и соль лития. Ко второму классу относят ТПЭ «с растворителями», которые содержат кроме полимера и соли лития жидкий растворитель, называемый пластификатором. Полимерные матричные структуры в этих двух классах ТПЭ могут различаться.

1. Твердые электролиты состава полимер – соль лития

Твердые электролиты на основе кристаллических полимеров имеют низкую проводимость, а на основе аморфных — более высокую. Таким образом, увеличить проводимость ТПЭ можно, уменьшив кристалличность полимера путем изменения его структуры. Характеристики некоторых полимеров приведены в табл. 1, а проводимость ТПЭ — в табл. 2.

Еще в 1979 г. было указано²³⁸ на хорошую сольватирующую способность ПЭО для иона Li^+ и ионов других металлов, лежащих в области благоприятного пространственного расположения донорного атома кислорода в полимерной цепи. Меняя позицию атома кислорода в цепи, можно варьировать сольватирующую способность и температурные переходы в полимере. Например, ПЭО может образовывать полимерные электролиты с солями щелочных и переходных металлов.²⁴¹ Сообщалось также о существовании различных комплексов ПЭО с LiBF_4 , LiPF_6 и LiB_4 ,²⁴² LiAsF_6 ,²⁴³ LiSCN ,²⁴⁴ LiCF_3SO_3 и LiClO_4 ,²⁴⁵ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (см.^{246, 247}).

Для повышения механической прочности электролита на основе ПЭО и соли лития предложено вводить в его состав неорганические добавки в виде тонкоизмельченных порошков Al_2O_3 или LiAlO_2 .^{248–254} Такие добавки, во-первых, препятствуют кристаллизации полимера, а во-вторых, обладают водопоглощающими свойствами, что позволяет уменьшить

Таблица 1. Свойства некоторых полимеров, используемых в качестве матриц для электролитов.²³⁹

Полимер ^a	Звено полимера	T_g , °C	T_{pl} , °C
ПЭО	—CH ₂ CH ₂ O—	—64	65
ППО	—CH(Me)CH ₂ O—	—60	См. ^b
ПОО	—(CH ₂ O)—(CH ₂ CH ₂ O)—	—66	13
	OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OMe		
МЭЭФ	—P=N— OCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OMe	—83	См. ^b
ПДМС	—Si(CH ₃) ₂ O—	—127	—40
ПАН	—CH ₂ CH(CN)—	125	317
ПММА	—CH ₂ C(Me)(CO ₂ Me)—	105	См. ^b
ПВХ	—CH ₂ CHCl—	82	См. ^b
ПВДФ	—CH ₂ CF ₂ —	—40	171

^a Приняты следующие обозначения: ПЭО — полиэтиленоксид, ППО — полипропиленоксид, ПОО — полиоксиметиленолигооксиэтилен, МЭЭФ — полифосфат [бис-(2-(2-метоксиэтокси)этокси)этокси]фосфазен, ПДМС — полидиметилсилоксан, ПАН — полиакрилонитрил, ПММА — полиметилметакрилат, ПВХ — поливинилхлорид, ПВДФ — поливинилиденфторид. ^b Аморфный полимер.

Таблица 2. Состав и объемная проводимость по ионам Li^+ твердых полимерных электролитов.^{237, 238, 240}

Электролит	Проводимость при 20°C, См·см $^{-1}$
(ПЭО) ₈ LiClO ₄	10^{-5}
(ППО) ₈ LiClO ₄	10^{-8}
(ПОО) ₂₅ LiCF ₃ SO ₃	$3 \cdot 10^{-5}$
(МЭЭФ) ₄ LiBF ₄	$2 \cdot 10^{-5}$

пассивацию литиевого электрода. Ионная проводимость электролита состава (ПЭО)₈LiClO₄ при комнатной температуре равна 10^{-5} См·см $^{-1}$, а состава (ПЭО)₈LiClO₄ + 10 мас.% LiAlO_2 — 10^{-4} См·см $^{-1}$.

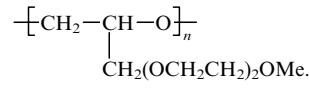
Авторы работы²⁵⁵ предложили модифицировать полимерный электролит на основе ПЭО и LiBF₄ тонкодисперсными порошками Al_2O_3 с размерами частиц ~ 10 мкм и модифицировании частицами размером $1.3 \cdot 10^{-2}$ мкм $1.3 \cdot 10^{-2}$ мкм. Проводимость таких ТПЭ была на порядок выше, чем при модифицировании только частицами размером 10 мкм.

При введении γ - LiAlO_2 в полимерный электролит на основе ПЭО и $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ значительно уменьшается степень кристалличности и повышается стабильность границы раздела фаз Li/электролит.²⁵⁶

В работах^{257, 258} изучали влияние добавок тонкодисперсных порошков различной природы на проводимость и механическую прочность ТПЭ на основе ПЭО.

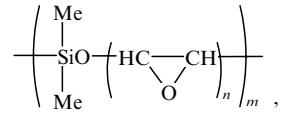
Влияние структуры полимера на ионную проводимость и термические свойства ТПЭ рассмотрено в работе²⁵⁹ на примере комплексов LiClO₄ с рядом алифатических полизэфиров (ПЭФ), полученных взаимодействием полиэтиленгликоля (ПЭГ) ($M_w = 300, 1000$) и диацилхлорида ($\text{ClOC}[\text{CH}_2]_n\text{COCl}$, $n = 3 \dots 8, 10$). Состав этих комплексов можно выразить общей формулой ПЭФ(m, n), где m — число этиленоксидных групп, а n — число метиленовых групп; например, ПЭФ(6,8) — $[-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6\text{OOC}(\text{CH}_2)_8\text{CO}-]$. В отличие от системы ПЭО — LiClO₄, степень кристалличности которой составляет 0.4, системы ПЭФ(m, n) — LiClO₄ полностью аморфны, их ионная проводимость колеблется в пределах от $2.5 \cdot 10^{-5}$ до $4.1 \cdot 10^{-5}$ См·см $^{-1}$. Кристалличность ПЭО может быть уменьшена путем укорачивания цепи и снижения молекулярной массы,²⁶⁰ однако низкомолекулярный ПЭО с короткими цепями даже после образования комплекса с солями лития представляет собой вязкую жидкость и не образует ТПЭ.

Чтобы уменьшить кристалличность, нужно синтезировать гребенчато-разветвленные полимеры, содержащие короткие цепи ПЭО, прикрепленные к основной цепи. Примером может служить поли[2-(2-метоксиэтокси)этокси]этилглицидиловый эфир

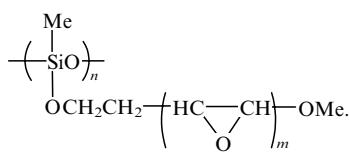


Комплекс этого аморфного полимера ($T_g = -57^\circ\text{C}$) с LiClO₄ при комнатной температуре имеет проводимость порядка 10^{-5} См·см $^{-1}$.

В процессе поиска аморфных полимеров были созданы материалы с высокоподвижным неорганическим скелетом на основе полисилоксанов ($-\text{SiR}_2\text{O}-$)_n и полифосфазенов ($\text{P}=\text{N}-$)_n. Примерами силоксановых полимеров являются полидиметилсилоксанолигоэтиленоксиды



и поли{[ω -метоксиолиго(этиленоксид)этокси]метилсилоксан}

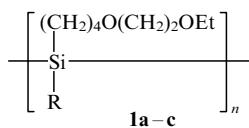


Максимальная проводимость, полученная с использованием электролитов этих типов (также представляющих собой вязкие жидкости), составляет 10^{-4} См·см $^{-1}$ (см.^{261, 262}). При перекрестной сшивке полимеров проводимость при комнатной температуре падает до 10^{-5} См·см $^{-1}$. Недостаток этих полимеров — чувствительность связей Si—O—C к гидролизу и структурная деградация со временем. Одно из решений проблемы — синтез сополимера со стабильной Si—C-связью, который удалось осуществить путем прививки ПЭО к полисилоксанам.²⁶³

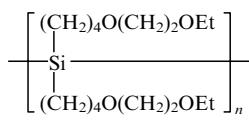
Электролиты на основе такого полимера ($-77^{\circ}\text{C} < T_g < -54^{\circ}\text{C}$) имеют проводимость при комнатной температуре 10^{-5} См·см $^{-1}$.

В работе²⁶⁴ описан модифицированный полимерный электролит на основе МЭЭФ (см. табл. 1). Комплексы МЭЭФ с солями лития имеют низкую стабильность. Авторы предложили ввести в такой электролит добавку LiAlCl₄, с помощью которой удалось получить пленки МЭЭФ—(LiAlCl₄)_n. Механические свойства пространственно нестабильных комплексных систем МЭЭФ—соль лития существенно улучшаются при образовании комплексов с такими полимерами как ПЭО, ППО, полиэтиленгликольдиакрилат и поливинилпирролидон. Электролит состава 55 мас.% МЭЭФ + 45 мас.% ПЭО — [LiN(CF₃SO₂)₂]_{0.13} при комнатной температуре имел проводимость $6.7 \cdot 10^{-5}$ См·см $^{-1}$. Такие электролиты были стабильными вплоть до 4.5 В. Ресурс ячеек Li/TiS₂ с данными электролитами превышает 200 зарядно-разрядных циклов.

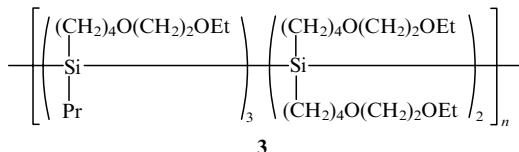
Не очень удачным продолжением этих работ можно считать исследование²⁶⁵. Авторами был получен ряд полисилановых полимеров **1a—c**, **2** и **3**:



R = Me (**a**), C₃H₇ (**b**), C₈H₁₇ (**c**).



2



3

Максимальной ионной проводимостью, равной $1.9 \cdot 10^{-7}$ См·см $^{-1}$, обладают полимеры **1b** и **2** при соотношении 8 атомов кислорода полимера на один ион лития.

Понижения кристалличности можно добиться и за счет сшивки полимеров. Такие сетчатые полимеры обладали относительно высокой проводимостью ($1.5 \cdot 10^{-5}$ См·см $^{-1}$ при 25°C для соли LiClO₄) и хорошей механической прочностью. Этот подход был предложен в работах^{266—268} и вклю-

чал перекрестную сшивку низкомолекулярного ПЭО ($M_w = 600, 1000, 2000$) или блок-сополимеров ПЭО—ППО—ПЭО с уретаном или циклосилоксаном. В работе²⁶⁹ исследованы полимерные электролиты, полученные на основе ПЭГ с $M_w = 2000$, содержащие LiCF₃SO₂ или LiN(CF₃SO₂)₂, а также электролит состава ПЭГ—LiCF₃SO₂, к которому добавляли полиэтиленгликольдиметиловый эфир (ПЭГДМЭ) с $M_w = 500$. Были исследованы электрохимические свойства этих трех электролитов: ионная проводимость, электрохимическое окно стабильности, сопротивление и стабильность границы литиевый электрод/электролит. Более того, были испытаны прототипы литиевых элементов с композитным катодом на основе LiMn₂O₄ для определения эффективной работы этих электролитов в твердотельных литиевых аккумуляторах. В элементах с ТПЭ, содержащим LiN(CF₃SO₂)₂, проводимость 10^{-4} См·см $^{-1}$, необходимая для практического применения, достигается только при 60°C . Добавление ПЭГДМЭ снижает сопротивление границы литиевый электрод/электролит и повышает удельную емкость втрое (90 мА·ч·г $^{-1}$).

Новый способ приготовления ТПЭ растворением полимеров с высокой температурой стеклования ($T_g > 90^{\circ}\text{C}$) в расплаве LiCF₃SO₂ описан в работах^{270, 271}. Были исследованы такие полимеры как поли-*N,N*-диметилакриламид, полиакрилонитрил (ПАН), поливинилпирролидон и его сополимер с винилацетатом. При 45°C проводимость электролита ПАН—LiCF₃SO₂ (75 мас.%) не превышала 10^{-6} См·см $^{-1}$.

2. Пластифицированные полимерные электролиты

В отличие от ТПЭ состава полимер—соль, пластифицированные полимерные электролиты содержат органический растворитель, удерживаемый в набухшей полимерной матрице, и имеют каучукоподобную консистенцию. Такие электролиты также называют полимерными гель-электролитами (ПГЭ). Они могут быть получены добавлением к ТПЭ обычного состава (полимер—соль лития) пластификаторов — полярных аprotонных растворителей с высокой температурой кипения и высокой диэлектрической константой. Типичные растворители-пластификаторы представлены в табл. 3.

Проводимость ПГЭ зависит от содержания растворителя, его вязкости и диэлектрической константы. Полярные растворители с низкой вязкостью, такие как *N*-диметилформамид (ДМФА) или γ -бутиrolактон (БЛ), значительно увеличивают проводимость ионов лития. Энергия активации проводимости сильно уменьшается с увеличением мольного соотношения растворителя и соли лития. По существу, ионы лития движутся в жидком электролите, удерживаемом полимерной матрицей. Поэтому для получения ПГЭ с приемлемой проводимостью можно вводить втрое меньшее количество ДМФА по сравнению с более вязким ПК.

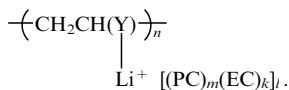
Таблица 3. Некоторые органические растворители, используемые в качестве пластификаторов.²⁷²

Растворитель-пластификатор	$T_{\text{пл.}},$ $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{кип.}},$ $^{\circ}\text{C}$	Диэлектрическая константа (25 $^{\circ}\text{C}$)	Вязкость, 10^{-3} Па·с
Этиленкарбонат	36	248	95.3	1.9
Пропиленкарбонат	-70	240	65.1	2.53
γ -Бутиrolактон	-43.5	204	39	1.75
Диметилформамид	-61	153	36.7	0.8
1,2-Диметоксистан ^a	-70	85	5.5	0.46

^a Используют только в смеси с высококипящими пластификаторами для снижения вязкости.

Растворители-пластификаторы сольватируют ион Li^+ , облегчая его транспорт (при движении иона вдоль полимерной цепи в полизифирах такого явления нет). «Степень содействия» ионному транспорту, вероятно, будет зависеть от скорости, с которой ионы образуют комплексы с полимерной цепью, а не с растворителями-пластификаторами.

Структуры пластифицированных полимерных электролитов еще не до конца изучены. В работе²⁷³ предлагается структура ПГЭ, в которой Li^+ образует комплекс как с полимерной сеткой, так и с растворителем. Вероятная структура электролитов на основе ПАН ($\text{Y} = \text{CN}$) и ПВХ ($\text{Y} = \text{Cl}$) в смеси растворителей пропиленкарбонат – этиленкарбонат (PC/EC) может быть изображена так



В настоящее время предложено большое число ПГЭ, состоящих из солей лития и пластифицирующих органических электролитов. Важным преимуществом ПГЭ по сравнению с ТПЭ является высокая ионная проводимость при комнатной температуре, приближающаяся к проводимости жидких электролитов. Однако при практическом использовании ПГЭ необходимо учитывать ряд других характеристик: способность удерживать электролит, механическую прочность и проводимость в широком температурном диапазоне. В частности, для многокомпонентных ПГЭ почти неизбежны потери растворителя в результате утечек и испарения^{274, 275} и, как следствие, рост сопротивления ячейки и нарушение контакта между электролитом и электродами. Главным параметром, характеризующим удержание растворителя в ПГЭ, является сродство между полимерной матрицей и органическим растворителем. Этот параметр влияет также на механическую прочность пленки ПГЭ и ее проводимость в широком температурном диапазоне, особенно в тонкопленочных ячейках с большой поверхностью электродов. При низких значениях сродства между полимером и электролитом в ПГЭ может произойти микрофазное разделение на преимущественно полимерную и обогащенную растворителем фазы, а это может привести к повышению механической прочности в результате образования полимерного каркаса. В литиевых химических источниках тока для повышения электрохимической стабильности электролита используют высокополярные легко замерзающие растворители (например, этиленкарбонат с $T_{пл} = 36^{\circ}\text{C}$). Можно предположить, что увеличение сродства между растворителем и полимером позволит «смягчить» проблему роста сопротивления ПГЭ при понижении температуры, так как взаимодействие молекул растворителя с полимером будет препятствовать их упорядочению при замерзании.

Сравнение свойств ПГЭ,²⁷⁶ содержащих в качестве полимерной составляющей поливинилиденфторид (ПВДФ), сополимер поливинилиденфторида с гексафторпропиленом (ПВДФ-ГФП), ПАН ($M_w = 150\,000$) и полиметилметакрилат (ПММА) ($M_w = 12\,000$), позволило выявить следующие особенности. Скорость потери растворителя возрастила в ряду ПММА << ПАН << ПВДФ-ГФП < ПВДФ в соответствии с уменьшением сродства растворителя к полимеру и увеличением степени кристалличности. Полимеры с низкой степенью кристалличности лучше набухают и удерживают растворитель, который однородно диспергируется в полимерной матрице.

В работах^{277, 278} ПГЭ на основе химически сшитого ПЭО, солей LiBF_4 и $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ пластифицировали ПК или БЛ, и сравнивали ионную проводимость с проводимостью жидкых электролитов без полимера. Несмотря на то, что степень диссоциации солей в ПГЭ была выше, значения проводи-

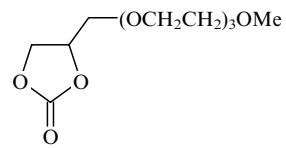
ности оказались ниже вследствие специфического захвата катионов лития полимерной матрицей.

Авторы работы²⁷⁹ растворяли $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ в ПЭГДМЭ ($M_w = 400 - 500$) и добавляли $\gamma\text{-LiAlO}_2$, затем этот раствор перемешивали с ПЭО ($M_w = 4\,000\,000$) и добавляли жидкий электролит. В приготовленных композициях меняли количество жидкого компонента: диметилкарбоната (ДМК), диэтилкарбоната (ДЭК), ЭК, ПК. Эти реагенты использовали для увеличения аморфной фазы в полимерной композитной мембране. Измерения импеданса показали, что композиции состава (мас.%) 13.6 ПЭО + 77.3 раствора соли лития в ПЭГДМЭ + 9.1 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ (I) и 18.2 ПЭО + 54.5 раствора соли лития в ПЭГДМЭ + 18.2 ДМК + 9.1 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ (II) проявляли максимальную стабильность по отношению к Li-электроду, а композиция II имела высокую ионную проводимость — $2 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ (для композиции I ионная проводимость составляла $0.09 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$).

Главным недостатком при использовании ПК и олигомерных эфиров в качестве пластификаторов является низкая стабильность готовых пленок, обусловленная растворимостью линейного ПЭО в таких растворителях. Для решения этой проблемы предложено два подхода: 1) пластификация поперечносшитых полимерных сеток, содержащих звено $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$; 2) пластификация полимеров, которые не содержат этих звеньев, но не растворяются или плохо растворяются в пластификаторах.

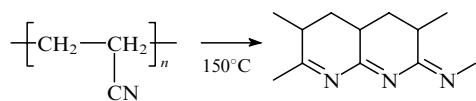
Проблему растворимости химически спшитого ПЭО в ПК, как было показано в работе²⁷⁷, можно решить, используя первый подход. Хотя поперечносшитый полимер является аморфным и содержит звено $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, непластифицированный полимерный электролит с добавкой соли LiCF_3SO_3 имеет проводимость, равную $1.4 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25°C . Добавление 50 мас.% ПК увеличило проводимость до $8 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, при этом механические свойства оставались удовлетворительными для работы с пленкой.

Авторами работы²⁸⁰ синтезирован новый пластификатор — модифицированный карбонат (МК) — путем присоединения трех этиленоксидных групп к пропиленкарбонату.



Проводимость комплекса $\text{P}\text{ЭO}-\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ после введения 50 мас.% МК при комнатной температуре увеличивается до $5 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Авторы пришли к заключению, что этот пластификатор увеличивает проводимость в объеме всей комплексной системы, в то время как обычные пластификаторы обеспечивают проводимость только в жидкой фазе. Предполагается, что МК способствует более высокой диссоциации соли, чем ПК.

Большое число работ посвящено исследованию ПГЭ на основе полиакрилонитрила, которые были получены путем нагревания полимера, пластификатора и соли лития до 130–150°C, сопровождающемся спивкой по связям C–N:



Несмотря на то, что количество ПАН не превышало 20 мас.%, электролит имел резиноподобную консистенцию.

Авторы исследований 273, 281 изучали ПГЭ на основе ПАН с добавками таких солей лития, как LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ и LiPF_6 (табл. 4). В качестве плас-

Таблица 4. Проводимости электролитов на основе ПАН при 20°C.

Состав электролита, мол. %	Проводимость при 20°C, См·см ⁻¹
21 ПАН + 38 ЭК/33 ПК + 8 LiClO ₄	1.7·10 ⁻³
21 ПАН + 38 ЭК/33 ПК + 8 LiAsF ₆	2.1·10 ⁻³
16 ПАН + 68 ПК + 16 LiClO ₄	8.6·10 ⁻⁴
21 ПАН + 18 БЛ/20 ЭК/33 ПК + 8 LiClO ₄	2.3·10 ⁻³
21 ПАН + 40 ЭК/36 ПК + 3 LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	1.5·10 ⁻³
21 ПАН + 61 ЭК/13 ПК + 5 LiCF ₃ SO ₃	1.1·10 ⁻³
21 ПАН + 61 ЭК/13 ПК + 5 LiBF ₄	3.5·10 ⁻⁴
21 ПАН + 33 ПК/30 БЛ/8 N-МП + 8 LiPF ₆	2.2·10 ⁻³

тификаторов использовали ПК, ЭК, БЛ, *N*-метилпирролидон (*N*-МП), а также их смеси.

В работе²⁸² полимерные гель-электролиты на основе ПАН модифицировали введением таких краун-эфиров, как 15-краун-5 и бензо-15-краун-5. Ранее было изучено влияние данных краун-эфиров, а также 2,4-диоксо-16-краун-5 на проводимость твердых электролитов на основе ПЭО.²⁸³ Было найдено, что введение 15-краун-5 и 2,4-диоксо-16-краун-5 повышает ионную проводимость пленочного электролита примерно на порядок, в то время как добавка бензо-15-краун-5 не влияет на данную характеристику электролита. Проводимость гель-электролита состава 8.5 мак. % ПАН + 81 мак. % ПК + 3 мак. % LiClO₄ + 7.5 мак. % 15-краун-5 при 20°C составила 10⁻³ См·см⁻¹ (см.²⁸²).

Авторы работы²⁸⁴ получили пленки композитного полимерного электролита, состоящего из порошка цеолита, диспергированного в гелях на основе ПАН с добавкой LiAsF₆. Гель-электролиты на основе смеси ПК/ЭК с ПАН с добавкой LiAsF₆ имеют ионную проводимость более 10⁻³ См·см⁻¹ при комнатной температуре. Добавление порошков цеолита увеличивает ионную проводимость при низких температурах, что обусловлено высокой степенью аморфности композитов. Граница литиевый электрод/электролит была изучена с помощью импедансной спектроскопии. Обнаружено уменьшение сопротивления переноса заряда через границу Li/ПГЭ, что свидетельствует об уменьшении площади пассивирующей пленки на поверхности лития. По данным метода циклической вольтамперометрии в ячейках Li/LiCoO₂ введение ПАН и порошка цеолита в электролит состава ПК/ЭК с добавкой LiAsF₆ не приводит к изменению окна электрохимической стабильности, и при плотности тока 0.5 мА·см⁻² потери емкости при циклировании не превышают соответствующих величин для жидких электролитов.

Высокопроводящий ПГЭ на основе ПАН предложен в работе²⁸⁵. В качестве пластификатора использовали растворы LiPF₆ или LiC(CF₃SO₂)₃ в ЭК/ДМК. Подготовка ПГЭ включает несколько стадий:

1) растворение литиевой соли в ЭК/ДМК;

2) добавление к полученному раствору ПАН и перемешивание в течение нескольких часов при комнатной температуре;

3) перенос жидкого раствора на алюминиевую подложку, предварительно нагретую до 90°C, не более чем на 30 с для сшивания ПАН;

4) охлаждение полученного геля до комнатной температуры.

Композиция состава LiPF₆ + ЭК + ДМК + ПАН при мольном соотношении 4:60:20:16 имела проводимость 5.9·10⁻³ См·см⁻¹ и напряжение пробоя 4.5 В.

Ионная проводимость полимерного электролита на основе ПАН и метакрилата лития (ПАН-LiMA) с добавкой LiClO₄ в ЭК составила 2.4·10⁻⁴ при 10°C и 1.9·10⁻³ См·см⁻¹ при 25°C.²⁸⁶

Сополимер ПАН с бутадиеном, полученный авторами работы²⁸⁷, имел предел прочности 3.0 МПа и проводимость 10⁻³ См·см⁻¹.

В работе²⁸⁸ был синтезирован новый сополимер ПАН с бис[2-(2-метоксиэтокси)этил]литаконатом — ПАНИ. Максимальную проводимость 1.9·10⁻³ См·см⁻¹ проявил гель-электролит состава 25 мак. % ПАН + 10 мак. % ПАНИ + 50 мак. % ЭК/БЛ + 15 мак. % LiClO₄.

Полимерные электролиты были также приготовлены на основе поливинилхлорида (ПВХ).²⁸⁹ Их получали растворением ПВХ в тетрагидрофуране (ТГФ) с последующим добавлением пластификаторов и соли лития, затем отливали на подложку и сушили при комнатной температуре до полного испарения ТГФ. Проводимость электролита состава 15 мак. % ПВХ + 40 мак. % ПК + 40 мак. % ЭК + 5 мак. % LiClO₄ при комнатной температуре достигает 1.2·10⁻³ См·см⁻¹. Попытки приготовить электролит путем прямого растворения ПВХ в ПК или ЭК не увенчались успехом:²⁹⁰ данные полимеры не растворяют ПВХ даже при повышенных температурах. Эту трудность удалось преодолеть, используя ТГФ, который растворяет все компоненты электролита.

Использование ПВДФ в качестве полимерной матрицы и растворов LiClO₄ в ПК в качестве пластификатора позволило получить ПГЭ с проводимостью от 10⁻⁵ до 10⁻³ См·см⁻¹ при комнатной температуре.²⁹¹

В последние годы активно ведут поиски полимерных композитов, а также двойных и тройных сополимеров, которые можно использовать в качестве полимерной матрицы для электролита.^{292–299}

В работах^{282, 300, 301} показано, что композит полиакрилена (ПА)/пористый полиэтилен (ПЭ) или ПА/полипропилен (ПП), примененный в качестве эффективного защитного покрытия литиевого электрода, играет, кроме того, роль электролитодержателя и проводника, поскольку входящий в состав композита ПА обладает ионной и электронной проводимостью.

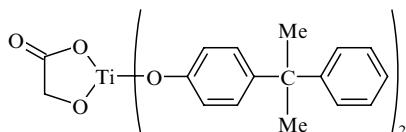
В последнее время появляется все больше сообщений о получении новых ПГЭ методом фотополимеризации.^{302, 303} Например, этим методом был синтезирован полиэтиленгликольдиакрилат. Сообщено^{304, 305} о получении гель-электролита УФ-облучением смеси олигоуретанметакрилата и полиэтиленгликольмонометакрилата; проводимость ПГЭ составляла порядка 10⁻³ См·см⁻¹.

Авторы работы³⁰⁶ синтезировали сополимер этиленоксид/пропиленоксид (80:20), имеющий на концах макромономера акрилатные группы, способные сшиваться под действием УФ-облучения. В качестве пластификаторов применяли ЭК/ПК (1:1 по объему); ЭК/БЛ (1:1 по объему); ПК; ПК/БЛ (1:1 по объему); БЛ и LiBF₄ (1 М). Полученные полимерные пленки обладали хорошими механическими свойствами в широком интервале изменения концентрации добавок к жидкому электролиту. Модуль сдвига снижался с увеличением содержания жидкого компонента, однако даже при содержании жидкости 90 мак. % оставался довольно высоким — 10 МПа. Ионная проводимость композиции с 1 М LiBF₄/БЛ уменьшалась с 3 до 1·10⁻³ См·см⁻¹ при понижении температуры от +20 до -20°C.

Недавно было предложено использовать в качестве полимерного гель-электролита тройные сополимеры. Авторы работы³⁰⁷ готовили тройные полимерные электролиты отливкой раствора из гомогенной смеси, содержащей 18 мак. % поли-[акрилонитрил](метилметакрилат)стирола] (поли(АМС)), 73 мак. % 1 М LiClO₄ в ЭК/ДМК (1:1 по объему) и 9 мак. % диоксида кремния. Ячейка Li/ПГЭ/углерод имеет обратимую емкость 305 мА·ч·г⁻¹ в интервале напряжений 0.01–1.5 В и эффективность циклирования выше 99%.

В следующей работе³⁰⁸ этих авторов ПГЭ содержал 12 мас.% поли(АМС), 75 мас.% пластификатора и 13 мас.% SiO₂. В качестве пластификатора использовали 1 М раствор LiBF₄ в ЭК/ДМК (1:1 по объему) или ЭК/ДМК БЛ (5:4:1 по объему) (БЛ добавляли для повышения ионной проводимости). В качестве катодного материала применяли LiCoO₂. Действительно, электролит состава LiBF₄ + ЭК + ДМК + γ -БЛ, добавленный в полимер, проявлял несколько лучшую ионную проводимость ($6.1 \cdot 10^{-3}$ См·см⁻¹), чем электролит состава LiBF₄ + ЭК + ДМК ($5.2 \cdot 10^{-3}$ См·см⁻¹). Полученные пленки ПГЭ имели толщину 60–80 мкм и характеризовались хорошими механическими свойствами.

Композитные электролиты на основе смеси литий-ион-проводящей керамики Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ и полимерного эфируретанового электролита предложены в работе³⁰⁹. Исследования с помощью электронного микроскопа показали, что керамическая и полимерная фазы разделены прослойками ~1 мкм. Проводимость сухого композита не превышала аналогичной характеристики исходного полимерного электролита. При воздействии паров растворителей (ДМФ, ацетонитрил, вода) проводимость значительно увеличивалась по сравнению с проводимостью после простой пластификации полимера. Обработка керамики совмещающим агентом



улучшает адгезию на поверхности раздела фаз полимер–керамика, но уменьшает общую проводимость исследованных образцов.

Полимерная матрица оказывает существенное влияние на дендритообразование в ПГЭ. Авторы работы³¹⁰ изучали эффекты ингибирования образования дендритов лития в электролите на основе полиакрилонитрила. Электролиты были получены растворением ПАН (до 17 мас.%) в смеси растворителей ПК/ЭК (1:1 по объему), содержащей LiClO₄ (1 М) при 120–140°C с последующим охлаждением до –15°C в течение 16 ч. После электролитического осаждения лития в течение 1 ч в жидких электролитах, содержащих до 3 мас.% ПАН, на поверхности раздела литий/электролит наблюдали образование дендритов лития, тогда как в гель-электролите (5–17 мас.% ПАН) их образование подавлялось. С учетом роста объемного сопротивления при увеличении содержания ПАН его оптимальная концентрация в электролите найдена равной 5–10 мас.%.

Для снижения объемного сопротивления авторы исследования³¹¹ предварительно циклировали металлический литиевый электрод в контакте с гелеобразным электролитом на основе ПАН с добавкой двух солей лития (LiBF₄ и LiPF₆). Циклирование проводили от +0.5 В до –0.5 В при 20°C сразу после сборки ячейки Li/PГЭ/Li. Импеданс при 100 Гц для ячеек с ПГЭ, содержащих LiBF₄, после хранения в течение 230 сут при 20°C был ниже 100 Ом. Ячейки с LiPF₆ требовали предварительного циклирования при потенциале >0.5 В и температуре 60°C. Значение импеданса при 10 кГц, которое определяет объемное сопротивление гель-электролита, было одинаковым для обоих видов ячеек и сохранялось неизменным во время хранения. Это подтверждено и на примере ячейки Li/PГЭ/(1,3,4-тиадиазол-2,5-дитиол + композитный катод на основе полианилина). По данным метода РФЭС после циклирования в гель-электролите с добавкой LiBF₄ оставался только слой LiF–LiOH, а в гель-электролите с добавкой LiPF₆ плотная и тонкая прослойка LiF «внедрялась» в смешанный слой LiF–LiOH. По предполо-

жению авторов слой, содержащий LiF и LiOH, который сформировался во время предварительного циклирования, стабилизирует границу Li/PГЭ.

В работах^{312,313} исследовали электролиты на основе следующих полимеров: диметиловый эфир тетраэтиленгликоля (тетраглим), диметиловый эфир полиэтиленгликоля ($M_w = 400$), полиметиленэтиленоксид. Цель исследования заключалась в изучении кинетики разложения жидких и твердых полиэфирных электролитов, содержащих LiPF₆ и комплексы на основе этой соли, с более высокой термической стабильностью и электрохимическими свойствами, сходными со свойствами чистой соли. Найдено, что бис(диглим)гексафторфосфат лития³¹³ и пентаметилдиэтилентриамингексафторфосфат лития³¹⁴ обладают высокой термической стабильностью и повышенной проводимостью в неводных средах.³¹⁵

В последнее время большой интерес вызывают электролиты на основе сополимера винилиденфторида и гексафторпропилена (ПВДФ–ГФП), имеющего промышленное название Купаг. С использованием LiClO₄, LiPF₆,³¹⁶ LiN(CF₃SO₂)₂,³¹⁷ а также смеси пластификаторов ЭК/этилметилкарбонат получены полимерные пленки ПВДФ–ГФП–электролита с хорошими механическими и электрохимическими свойствами. Авторы статьи³¹⁸ сначала отливали ПВДФ–ГФП-мембранны, используя такие растворители как ацетон, ТГФ, метилэтилкетон и N-МП, а затем вымачивали их в 1 М растворе LiBF₄ в ПК. Полученные полимерные электролиты имели проводимость порядка 10^{-3} См·см⁻¹.

Имеются сообщения о новых гель-электролитах на основе ПВДФ^{319–321} и ПВДФ–ГФП.^{322–327}

Поиски составов полимерных электролитов для литий-ионных аккумуляторов продолжаются. Ежегодно по данной проблеме появляется около 100 публикаций. Для более полного представления о состоянии дел в данной области рекомендуем обратиться к обзорным статьям^{329, 328, 329} и монографии²⁴².

VIII. Заключение

За последнее десятилетие литий-ионные аккумуляторы заняли прочное место на рынке источников тока. Их широко используют в портативной радиоэлектронной аппаратуре. В настоящее время ведутся интенсивные работы по созданию крупных аккумуляторов, предназначенных, в частности, для электромобилей. Успехи при разработке литий-ионных аккумуляторов определяются прогрессом в областях изучения процессов интеркаляции и создания высокоэффективных интеркаляционных материалов. Несмотря на явные достижения, остается еще довольно много проблем, требующих решения.

За время подготовки настоящего обзора к печати появились интересные публикации, касающиеся литиевых аккумуляторов. Например, интересную информацию можно получить из материалов 10-го Международного совещания по литиевым источникам тока, проходившего в Комо (Италия) в 2000 г. (см.^{330–353}), и из материалов объединенного совещания американского Электрохимического общества и Международного электрохимического общества, проходившего в 2001 г. в Сан-Франциско (США).^{354–390} Представляют интерес исследования, в которых рассмотрено применение наноматериалов (типа фуллеренов и нанотрубок) для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов,³⁸⁴ а в связи с этим и новые разработки технологий получения материалов с нанометровыми размерами.^{341, 346, 354, 373, 390} Следует обратить внимание на работы по поиску новых материалов как для отрицательного^{347, 349, 350, 364, 382, 386, 387} и положительного^{332, 360, 361, 362, 368, 370} электродов,^{345, 363, 375} так и для электролитов.^{330, 345, 363, 375} Наконец, можно выделить обобщающие обзоры^{329, 335, 340, 376}.

Литература

- И.А.Кедринский, В.Е.Дмитренко, Ю.М.Поваров, И.И.Грудянов. *Химические источники тока с литиевым электродом*. Изд-во Красноярск. ун-та, Красноярск, 1983
- В.С.Багоцкий, А.М.Скундин. *Химические источники тока*. Энергоиздат, Москва, 1981
- В.С.Багоцкий, А.М.Скундин. *Электрохимия*, **31**, 342 (1995)
- И.А.Кедринский, П.Е.Дмитренко, И.И.Грудяков. *Литиевые источники тока*. Энергоиздат, Москва, 1992
- К.Канамура, S.Shibaishi, H.Tamura, Z.Takehara. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2379 (1994)
- К.Канамура, S.Shibaishi, Z.Takehara. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2187 (1996)
- D.Aurbach, Y.Gofer, M.Ben-Zion, P.Aped. *J. Electroanal. Chem.*, **339**, 451 (1992)
- E.Plichta, S.Slane, M.Uchiyama, M.Salomon, D.Chua. *J. Electrochem. Soc.*, **136**, L143 (1994)
- M.Mori, Y.Naruoka, K.Naoi, D.Fauteux. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2340 (1998)
- D.Aurbach, Y.Gofer, M.Ben-Zion. *J. Power Sources*, **39**, 163 (1992)
- D.Aurbach, M.Moshkovich. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2629 (1998)
- D.Aurbach, E.Zinigrad, H.Teller, P.Dan. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1274 (2000)
- P.Dan, E.Mengeritski, Y.Geronov, D.Aurbach, I.Weisman. *J. Power Sources*, **54**, 143 (1995)
- T.Nagaura, K.Tozawa. *Prog. Batt. Solar Cells*, **9**, 209 (1990)
- K.Sekai, H.Azuma, A.Omara, S.Fujita, H.Imoto, T.Endo, K.Yamamura, Y.Nishi, S.Mashiko, M.Yokogama. *J. Power Sources*, **43**, 241 (1993)
- T.Nagaura. In *Materials of the 5th International Seminar Lithium Battery Technology and Application*. Deerfield Beach, FL, 1991. P. 255
- T.Nagaura. *Prog. Batt. Batt. Mat.*, **10**, 209 (1991)
- J.R.Dahn, R.Fong, M.J.Spoon. *Phys. Rev. B*, **42**, 6424 (1990)
- B.Scrosati. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2776 (1992)
- R.Bittihn, R.Herr, D.Hoge. *J. Power Sources*, **43**, 223 (1993)
- S.Megahed, B.Scrosati. *J. Power Sources*, **51**, 79 (1994)
- S.Megahed, W.Ebner. *J. Power Sources*, **54**, 155 (1995)
- S.Megahed, B.Scrosati. *Interface*, **4**, 34 (1995)
- B.Scrosati. *Nature (London)*, **373**, 557 (1995)
- K.M.Abraham. *Electrochim. Acta*, **38**, 1233 (1993)
- R.Koksbang, J.Baker, H.Shi, M.Y.Saidi. *Solid State Ion.*, **84**, 1 (1996)
- J.R.Dahn, T.Zheng, Y.Liu, J.S.Xue. *Science*, **270**, 590 (1995)
- A.R.Armstrong, P.G.Bruce. *Nature (London)*, **373**, 598 (1995)
- J.R.Dahn, U.Van Sacken, M.W.Juzkow, H.Al-Janaby. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2207 (1991)
- R.Gopal, D.W.Gibbons. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2918 (1994)
- B.C.Багоцкий, А.М.Скундин. *Электрохимия*, **34**, 732 (1998)
- Y.Asami, K.Tsuchiya, H.Nose, Sh.Suzuki, K.Mizuchina. *J. Power Sources*, **54**, 146 (1995)
- J.M.Tarascon, D.Guyomard. *Electrochim. Acta*, **38**, 1221 (1993)
- D.Guyomard, J.M.Tarascon. *J. Power Sources*, **54**, 92 (1995)
- S.Hossain. In *Extended Abstracts of Fall Meeting of the Electrochemical Society*. Miami Beach, 1994. P. 177
- M.Broussely, J.M.Bodet, R.J.Staniewicz. In *Extended Abstracts of Fall Meeting of the Electrochemical Society*. Miami Beach, 1994. P. 224
- J.M.Bodet, M.Broussely, J.L.Firmin, Y.Jumel, J.P.Planchat, R.Even, R.N.Thomas, J.Knight, J.Stacey, T.Keily, R.D.Wilson. In *Power Sources 15*. (Eds A.Attewell, T.Keily). International Power Sources Symposium Committee, Brighton, 1995. P. 221
- K.Brandt. *J. Power Sources*, **54**, 151 (1995)
- А.С.Фиалков. *Углерод: межслоевые соединения и композиты на его основе*. Аспект Пресс, Москва, 1997
- J.O.Besenhard, H.P.Fritz. *J. Electroanal. Chem.*, **53**, 329 (1974)
- J.O.Besenhard. *Carbon*, **14**, 111 (1976)
- J.O.Besenhard, H.Mohwald, J.J.Nickl. *Carbon*, **18**, 399 (1980)
- J.O.Besenhard, E.Theodorou, H.Mohwald, J.J.Nickl. *Synth. Met.*, **4**, 211 (1982)
- J.O.Besenhard, H.P.Fritz. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **22**, 950 (1983)
- R.Yazami, P.Touzain. *J. Power Sources*, **9**, 365 (1983)
- N.Takami, A.Satoh, M.Hara, T.Ohsaki. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 371 (1995)
- А.М.Скундин, О.Ю.Егоркина. *Электрохимия*, **31**, 373 (1995)
- M.W.Verbrugge, B.J.Koch. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 600 (1996)
- R.T.Carlin, J.Fuller, M.Hedenskoog. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L21 (1994)
- R.Yazami, D.Guerard. *J. Power Sources*, **43**, 39 (1993)
- J.R.Dahn, A.K.Sleigh, Hang Shi, J.N.Reimers, Q.Zhong, B.M.Way. *Electrochim. Acta*, **38**, 1179 (1993)
- Ju.Yamamura, Yo.Ozaki, A.Morita, A.Ohta. *J. Power Sources*, **43**, 233 (1993)
- H.Fujimoto A.Mabuchi, K.Tokumitsu, T.Kasuh. *J. Power Sources*, **54**, 440 (1995)
- A.Mabuchi, K.Tokumitsu, H.Fujimoto, T.Kasuh. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1041 (1995)
- R.Kanno, Y.Kawamoto, Y.Takeda, S.Ohashi, N.Imanishi, O.Yamamoto. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3397 (1992)
- N.Imanishi, H.Kashiwagi, T.Ichikawa, Y.Takeda, O.Yamamoto, M.Inagaki. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 315 (1993)
- M.Morita, N.Nishimura, Yo.Matsuda. *Electrochim. Acta*, **38**, 1721 (1993)
- O.Yamamoto, N.Imanishi, Y.Takeda, H.Kashiwagi. *J. Power Sources*, **54**, 72 (1995)
- K.Zaghib, K.Tatsumi, H.Abe, T.Ohsaki, Yo.Sawada, Sh.Higuchi. *J. Power Sources*, **54**, 435 (1995)
- M.Alamgir, Q.Zuo, K.M.Abraham. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L143 (1995)
- J.S.Xue, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3668 (1995)
- T.Zheng, Q.Zhong, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L211 (1995)
- U.Sato, M.Noguchi, A.Deuiachi, N.Oki, M.Endo. *Science*, 556 (1994)
- S.Yata, H.Kinoshita, M.Komori, N.Ando, T.Kashiwamura, T.Harada, K.Tanaka, T.Yamabe. *Synth. Met.*, **62**, 153 (1994)
- E.Peled, C.Menachem, D.Bar-Tow, A.Melman. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L4 (1996)
- G.Sandi, R.E.Winans, K.A.Carrado. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L95 (1996)
- B.Huang, Yu.Huang, Zh.Wang, L.Chen, R.Xue, F.Wang. *J. Power Sources*, **58**, 231 (1996)
- K.Sato, M.Noguchi, A.Demachi, N.Oki, M.Endo. *Science*, **264**, 556 (1994)
- Y.Matsumura, S.Wang, K.Shinohara, T.Maeda. *Synth. Met.*, **71**, 1757 (1995)
- W.Xing, J.S.Xue, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3046 (1996)
- K.Tokumitsu, A.Mabuchi, H.Fujimoto, T.Kasuh. *J. Power Sources*, **54**, 444 (1995)
- S.Wang, Y.Matsumura, T.Maeda. *Synth. Met.*, **71**, 1759 (1995)
- K.Tatsumi, T.Akai, T.Imamura, K.Zaghib, N.Iwashita, Sh.Higuchi, Y.Sawada. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1923 (1996)
- K.Tokumitsu, A.Mabuchi, H.Fujimoto, T.Kasuh. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2235 (1996)
- T.Zheng, Y.Liu, E.W.Fuller, S.Tseng, U.von Sacken, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2581 (1995)
- T.Zheng, W.R.McKinnon, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2137 (1996)
- Y.P.Wu, C.R.Wan, Y.X.Li, S.B.Fang, Y.Y.Jiang. *Electrochim. Solid-State Lett.*, **2**, 118 (1999)
- G.Sandi, K.A.Karrado, R.E.Winans, C.S.Johnson, R.Csencsits. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3644 (1999)
- W.Xing, R.A.Dunlap, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 62 (1998)
- F.Disma, L.Aymard, L.Dupont, J.-M.Tarascon. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3959 (1997)
- R.Kanno, Y.Takeda, T.Ichikawa, K.Nakanishi, O.Yamamoto. *J. Power Sources*, **26**, 535 (1989)
- O.Chusid, Y.Ein-Eli, D.Aurbach, M.Babai, Y.Carmeli. *J. Power Sources*, **43**, 47 (1993)
- B.Simon, J.P.Boeve, M.Broussely. *J. Power Sources*, **43**, 65 (1993)

84. D.Aurbach, Y.Ein-Eli, O.Chusid, Y.Carmeli, M.Babai, H.Yamin. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 603 (1994)
85. K.Takei, K.Kumai, Yo.Kobayashi, H.Miyashiro, T.Iwahori, T.Uwai, H.Ue. *J. Power Sources*, **54**, 171 (1995)
86. D.Aurbach, A.Zaban, Y.Gofer, Y.Ein-Eli, I.Weissman, O.Chusid, O.Abramson. *J. Power Sources*, **54**, 76 (1995)
87. A.Naji, J.Ghanbaja, P.Willmann, B.Humbert, D.Billaud. *J. Power Sources*, **62**, 141 (1996)
88. F.Cooوار, D.Billaud, J.Ghanbaja, P.Baudry. *J. Power Sources*, **62**, 179 (1996)
89. U.von Sacken, E.Nodwell, A.Sundher, J.R.Dahn. *Solid State Ion.*, **69**, 284 (1994)
90. J.O.Besenhard, M.W.Wagner, A.D.Jannakoudakis, P.D.Jannakoudakis, E.Theodoridou. *J. Power Sources*, **44**, 413 (1993)
91. Y.Ein-Eli, S.R.Thomas, V.R.Koch. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L195 (1996)
92. Z.X.Shu, R.S.McMillan, J.J.Murray, J.Davidson. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L161 (1995)
93. Z.X.Shu, R.S.McMillan, J.J.Murray, J.Davidson. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2230 (1996)
94. C.Wang, H.Nakamura, K.Komatsu, M.Yoshio, H.Yoshitake. *J. Power Sources*, **74**, 142 (1998)
95. Y.Ein-Eli, S.R.Thomas, V.R.Koch. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1159 (1997)
96. G.H.Wrodnigg, T.M.Wrodnigg, J.O.Besenhard, M.Winter. *Electrochem. Commun.*, **1**, 148 (1999)
97. Y.Ein-Eli, V.Koch. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2968 (1997)
98. H.Momose, A.Funahashi, J.Aragane, K.Matsui, S.Yoshitake, I.Mitsuishi, H.Awata, T.Iwahori. In *Extended Abstracts of 1977 Joint Meeting. (Electrochemical Society and International Society of Electrochemistry)*. Vol. 97-2. Paris, 1997. P. 251
99. K.Sumiya, K.Sekine, T.Takamura. In *Extended Abstracts of 1977 Joint Meeting. (Electrochemical Society and International Society of Electrochemistry)*. Vol. 97-2. Paris, 1997. P. 350
100. P.Yu, J.A.Ritter, R.E.White, B.N.Popov. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1280 (2000)
101. I.Kurabayashi, M.Yokoyama, M.Yamashita. *J. Power Sources*, **54**, 1 (1995)
102. M.Yoshio, H.Wang, K.Fukuda, Y.Hara, Y.Adachi. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1245 (2000)
103. M.G.Scott, A.H.Whitehead, J.R.Owen. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1506 (1998)
104. D.Billaud, A.Naji, P.Willmann. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1867 (1995)
105. M.Morita, T.Hanada, H.Tsutsumi, Y.Matsuda, M.Kawaguchi. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1227 (1992)
106. Y.Matsuda, M.Morita, T.Hanada, M.Kawaguchi. *J. Power Sources*, **43**, 75 (1993)
107. W.J.Weydanz, B.M.Way, T.Van Buuren, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 900 (1994)
108. M.Ishikawa, T.Nakamura, M.Morita, Y.Matsuda, S.I.Tsujioka, T.Kawashima. *J. Power Sources*, **55**, 127 (1995)
109. B.M.Way, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 907 (1994)
110. A.M.Wilson, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 326 (1995)
111. A.M.Wilson, J.N.Reimers, E.W.Fuller, J.R.Dahn. *Solid State Ion.*, **74**, 249 (1994)
112. J.S.Xue, K.Myrtle, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2927 (1995)
113. Y.Idota, T.Kubota, A.Matsufuji, Y.Maekawa, T.Miyasaki. *Science*, **276**, 1395 (1997)
114. J.O.Besenhard, J.Yang, M.Winter. *J. Power Sources*, **68**, 87 (1997)
115. I.A.Courtney, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2045 (1997)
116. I.A.Courtney, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2943 (1997)
117. H.Li, X.Huang, L.Chen. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1**, 241 (1998)
118. W.F.Liu, X.J.Huang, Z.X.Wang, H.Li, L.Q.Chen. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 59 (1998)
119. T.Brousse, R.Retoux, U.Herterich, D.M.Schleich. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1 (1998)
120. I.A.Courtney, W.R.McKinnon, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 59 (1999)
121. O.Mao, R.A.Dunlap, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 405 (1999)
122. O.Mao, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 414 (1999)
123. O.Mao, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 423 (1999)
124. O.Mao, R.L.Turner, I.A.Courtney, B.D.Fredericksen, M.I.Bucket, L.J.Krause, J.R.Dahn. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 3 (1999)
125. O.Mao, R.A.Dunlap, I.A.Courtney, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 4195 (1998)
126. G.M.Ehrlich, C.Durand, X.Chen, T.A.Hugener, F.Spiess, S.L.Suib. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 886 (2000)
127. N.Li, C.R.Marin, B.Scrosati. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 316 (2000)
128. J.Yang, M.Wachtler, M.Winter, J.O.Besenhard. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 161 (1999)
129. J.T.Vaughey, J.O'Hara, M.M.Thackeray. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 13 (2000)
130. K.D.Kepler, J.T.Vaughey, M.M.Thackeray. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 307 (1999)
131. D.Larcher, L.Y.Beauleiu, D.D.MacNeil, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1658 (2000)
132. Y.Xia, T.Sakai, T.Fujieda, M.Wada, H.Yoshinaga. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, A9 (2001)
133. D.L.Foster, J.Wolfenstein, J.R.Read, W.K.Behl. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 203 (2000)
134. H.Marimoto, M.Tatsumisago, T.Minami. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, A16 (2001)
135. S.Sconocchia, R.Tossici. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1**, 159 (1998)
136. H.Kim, J.Chi, H.-J.Sohn, T.Kang. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 4401 (1999)
137. T.Shodai, K.Saito, S.Okada, Y.Sakurai, J.Yamaki. In *Extended Abstracts of 1977 Joint Meeting. (Electrochemical Society and International Society of Electrochemistry)*. Vol. 97-2. Paris, 1997. P. 264
138. F.Leroux, G.R.Goward, W.P.Power, L.F.Nazar. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1**, 255 (1998)
139. D.Peramunage, K.M.Abraham. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2609 (1998)
140. D.Peramunage, K.M.Abraham. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2615 (1998)
141. Z.Shi, M.Liu, J.L.Gole. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 312 (2000)
142. H.Li, X.Huang, L.Chen, Z.Wu, Y.Liang. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 547 (1999)
143. I.S.Kim, P.N.Kumta, G.E.Bломgren. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 493 (2000)
144. J.N.Reimers, E.W.Fulle, E.Rossen, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3396 (1993)
145. B.Garcia, J.Farcy, J.P.Pereira-Ramos, J.Perichon, N.Baffier. *J. Power Sources*, **54**, 373 (1995)
146. S.Yamada, M.Fujiwara, M.Kanda. *J. Power Sources*, **54**, 209 (1995)
147. R.V.Moshtev, P.Zlatilova, V.Manev, A.Sato. *J. Power Sources*, **54**, 329 (1995)
148. J.M.Paulsen, J.R.Mueller-Neuhaus, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 508 (2000)
149. J.B.Bates, N.J.Dudney, B.J.Neudecker, F.X.Hart, H.P.Jun, S.A.Hackney. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 59 (2000)
150. K.Kanamura, A.Goto, Rho Young Ho, T.Umegaki, K.Toyoshima, Ken-ichi Okada, Yukiya Hakuta, T.Adschiri, K.Arai. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 256 (2000)
151. S.Myung, N.Kumagai, S.Komba. *J. Appl. Electrochem.*, **30**, 1081 (2000)
152. E.Endo, T.Yasuda, A.Kita, K.Yamaura, K.Sekai. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1291 (2000)
153. J.Cho, C.S.Kim, S.I.Yoo. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 362 (2000)
154. H.J.Kweon, D.G.Park. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 128 (2000)
155. J.Cho, G.Kim. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 253 (1999)
156. W.Li, J.Currie. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2773 (1997)
157. J.Cho, G.Kim, H.S.Lim. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3571 (1999)

158. J.Cho, H.Jung, Y.C.Park, G.B.Kim, H.S.Lim. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 15 (2000)
159. M.Winter, J.O.Besenthal, M.Spahr, P.Novak. *Adv. Mater.*, **10**, 725 (1998)
160. T.J.Boyle, D.Ingersoll, M.Rodriquez, C.J.Tafoya, D.H.Doughtu. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1683 (1999)
161. W.-S.Yoon, K.-K.Lee, K.-B.Kim. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2023 (2000)
162. W.-S.Yoon, K.-K.Lee, K.-B.Kim. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, A35 (2001)
163. R.Alcantara, J.C.Jumas, P.Lavela, J.O.Fourcade, J.L.Tirado. *J. Power Sources*, **81**–**82**, 547 (1999)
164. H.Kobayashi, H.Shigemura, M.Tabuchi, H.Sakaebe, K.Adó, H.Kageyama, A.Hirano, R.Kanno, M.Wakita, Sh.Morimoto, S.Nasu. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 960 (2000)
165. L.Croguennec, C.Pouillerie, C.Delmas. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1314 (2000)
166. M.Balasubramanian, X.Sun, X.Q.Yang, J.McBreen. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2903 (2000)
167. R.K.B.Gover, R.Kanno, B.Mitchell, M.Yonemura, Y.Kawamoto. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4045 (2000)
168. W.Lu, C.W.Lee, R.Venkatachalamapathy. *J. Appl. Electrochem.*, **30**, 1119 (2000)
169. J.M.Paulsen, C.L.Thomas, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 861 (2000)
170. C.-C.Chang, J.Y.Kim, P.N.Kumta. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1722 (2000)
171. C.Pouillerie, L.Croguennec, Ph.Biensan, P.Willmann, C.Delmas. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2061 (2000)
172. C.Pouillerie, L.Croguennec, C.Delmas. *Solid State Ion.*, **132**, 15 (2000)
173. G.Prado, A.Rougier, L.Fournes, C.Delmas. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2880 (2000)
174. J.R.Mueller-Neuhaus, R.A.Dunlap, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3598 (2000)
175. H.Huang, P.G.Bruce. *J. Power Sources*, **54**, 52 (1995)
176. J.M.Tarascon, F.Coowar, G.Amatucci, F.K.Shokoohi, D.G.Guyomard. *J. Power Sources*, **54**, 103 (1995)
177. J.-P.Pereira-Ramos. *J. Power Sources*, **54**, 120 (1995)
178. G.Pistoia, R.Rosati. *J. Power Sources*, **58**, 135 (1996)
179. G.Pistoia, A.Antonini, D.Zane, M.Pasquali. *J. Power Sources*, **56**, 37 (1995)
180. Y.Xia, H.Takeshige, H.Noguchi, M.Yoshio. *J. Power Sources*, **56**, 61 (1995)
181. H.Huang, P.G.Bruce. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L76 (1994)
182. Т.Л.Курова, Л.С.Каневский, А.М.Скундин, Э.И.Качибая, Р.А.Имнадзе, Т.В.Паикидзе. *Электрохимия*, **35**, 1002 (1999)
183. S.H.Kang, J.B.Goodenough. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 536 (2000)
184. T.Kanasaki, K.Amezawa, N.Yamamoto. *Solid State Ion.*, **133**, 51 (2000)
185. Y.Gao, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1783 (1996)
186. S.J.Wen, T.J.Richardson, L.Ma, K.A.Striebel, P.N.Ross Jr., E.J.Cairns. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L136 (1996)
187. D.H.Jang, Y.J.Shin, S.M.Oh. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2204 (1996)
188. I.J.Davidson, R.J.McMillan, J.J.Murray, G.E.Greedan. *J. Power Sources*, **54**, 232 (1995)
189. L.Croguennec, P.Deniard, R.Brec, P.Biensan, M.Broussely. *Solid State Ion.*, **89**, 127 (1996)
190. L.Croguennec, P.Deniard, R.Brec. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3323 (1997)
191. G.Vitins, K.West. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2587 (1997)
192. Y.I.Jang, B.Hyang, Y.M.Chiang, D.R.Sadoway. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1**, 13 (1998)
193. H.Wang, Y.I.Jang, Y.M.Chiang. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 490 (1999)
194. Y.M.Chiang, D.R.Sadoway, Y.I.Jang, B.Huang, H.Wang. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 107 (1999)
195. Y.I.Jang, Y.M.Chiang. *Solid State Ion.*, **130**, 53 (2000)
196. S.H.Kim, W.M.Im, J.K.Hong, S.M.Oh. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 413 (2000)
197. J.Kim, A.Manthiram. *Nature (London)*, **390**, 265 (1997)
198. J.Kim, A.Manthiram. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 55 (1999)
199. C.R.Horn, U.Bergmann, J.Kim, K.A.Striebel, A.Manthiram, S.P.Cramer, E.J.Cairns. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 395 (2000)
200. J.J.Xu, A.J.Kinser, B.B.Owens, W.H.Smyrl. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1**, 1 (1998)
201. S.Passerini, F.Caustier, M.Giorgette, W.H.Smyrl. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 483 (1999)
202. Y.K.Sun, Y.S.Jeon, H.J.Lee. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 7 (2000)
203. S.H.Park, K.S.Park, Y.K.Sun, K.S.Nahm. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2116 (2000)
204. G.Amatucci, N.Pereira, T.Zheng, J.Tarascon. *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A171 (2001)
205. M.Yoshio, Y.Xia, N.Kumada, S.Ma. *J. Power Sources*, **101**, 79 (2001)
206. B.Ammundsen, J.Desilvestro, T.Grouts, D.Hassel, J.B.Metson, E.Regan, R.Steiner, P.J.Pickering. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4078 (2000)
207. J.Cho, B.Park. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 355 (2000)
208. D.S.Ahn, M.Y.Song. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 874 (2000)
209. J.Cho, G.B.Kim, H.S.Lim, C.S.Kim, S.I.Yoo. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 607 (1999)
210. J.M.Tarascon, W.R.MacKinnon, F.Coowar, T.N.Bowmer, G.Amatucci, D.Guyomard. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1421 (1994)
211. H.Kawai, M.Nagata, H.Tukamoto, A.R.West. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1**, 212 (1998)
212. H.Kawai, M.Nagata, H.Tukamoto, A.R.West. *J. Mater. Chem.*, **8**, 837 (1998)
213. P.Arora, D.Zhang, B.N.Popov, R.E.White. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1**, 249 (1998)
214. S.Panero, P.Reale, F.Bonino. *Solid State Ion.*, **128**, 43 (2000)
215. T.A.Kerr, J.Gaublicher, L.Nazar. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 460 (2000)
216. A.K.Padhi, K.S.Nanjundaswamy, J.B.Goodenough. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188 (1997)
217. A.Anderson, J.O.Thomas, B.Kalska, L.Haggstrom. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**, 66 (2000)
218. A.Anderson, B.Kalska, L.Haggstrom, J.O.Thomas. *Solid State Ion.*, **130**, 41 (2000)
219. A.Yamada, S.C.Chung, K.Hinokuma. *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A224 (2001)
220. *Lithium Batteries: New Materials, Developments and Perspectives*. (Ed. G.Pistoia). Elsevier, New York, 1994
221. *Nonaqueous Electrochemistry*. (Ed. D.Aurbach). Marcel Dekker, New York; Basel, 1999
222. A.Webber. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2586 (1991)
223. R.Jüschke, G.Henkel, P.Sartori. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **52**, 359 (1997)
224. R.Jüschke, M.Köckerling, P.Sartori. *Z. Naturforsch. B, Chem. Sci.*, **53**, 135 (1998)
225. F.Kita, A.Kawakami, J.Nie, T.Sonoda, H.Kobayashi. *J. Power Sources*, **68**, 307 (1997)
226. J.Barthel, E.Carl, H.J.Gores. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 218 (1999)
227. J.Barthel, M.Wühr, R.Buestrich, H.J.Gores. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2527 (1995)
228. J.Barthel, R.Buestrich, E.Carl, H.J.Gores. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3565 (1996)
229. J.Barthel, R.Buestrich, E.Carl, H.J.Gores. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3572 (1996)
230. M.Handa, S.Fukuda, Y.Sasaki. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L235 (1997)
231. J.Barthel, R.Buestrich, H.J.Gores, M.Schmidt, M.Wühr. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3866 (1997)
232. J.Barthel, A.Schmid, H.J.Gores. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 21 (2000)
233. X.Sun, H.S.Lee, X.Q.Yang, J.McBreen. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3655 (1999)
234. H.S.Lee, X.Q.Yang, C.L.Xiang, J.McBreen. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2813 (1998)

235. X.Sun, H.S.Lee, S.Lee, X.Q.Yang, J.McBreen. *Electrochim. Solid-State Lett.*, **1**, 239 (1998)
236. C.W.Lee, R.Venkatachalapathy, J.Prakash. *Electrochim. Solid-State Lett.*, **3**, 63 (2000)
237. A.M.Armand, J.M.Chabagno, M.Duclot. In *The Second International Meeting on Solid Electrolytes. (Extended Abstracts)*. St. Andrews, Scotland, 1978. P. 20
238. A.M.Armand, J.M.Chabagno, M.Duclot. In *Fast Ion Conduction in Solid*. (Eds P.Vashishta, J.N.Mundy, G.K.Shenoy). Elsevier, New York, 1979. P. 131
239. J.Y.Song, Y.Y.Wang, C.C.Wan. *J. Power Sources*, **77**, 183 (1999)
240. C.Booth, C.V.Nicholas, D.J.Wilson. In *Polymer Electrolyte Reviews. Vol. 2*. (Eds J.R.MacCallum, C.A.Vincent). Elsevier, New York, 1989
241. A.M.Armand. In *Polymer Electrolyte Reviews. Vol. 1*. (Eds J.R.MacCallum, C.A.Vincent). Elsevier, New York, 1987
242. F.M.Gray. In *Polymer Electrolytes*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997. P. 12
243. Y.G.Andreev, P.G.Bruce. *Electrochim. Acta*, **45**, 1417 (2000)
244. P.R.Sorensen, T.Jacobson. *Electrochim. Acta*, **27**, 1675 (1982)
245. C.D.Robitaille, D.Fauteux. *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 307 (1986)
246. M.Armand, W.Gorecki, R.Andreani. In *Proceedings of the Second International Meeting on Polymer Electrolyte*. (Ed B.Scrosati). Elsevier, New York, 1990. P. 91
247. C.Brisson, M.Rosso, J.-N.Chazalviel, S.Lascaud. *J. Power Sources*, **94**, 212 (2001)
248. J.E.Weston, B.C.H.Steele. *Solid State Ion.*, **7**, 75 (1982)
249. C.Liquan. In *Materials for Solid State Batteries*. (Eds B.V.R.Chowdari, S.Radhakrishna). World Scientific Publishing, Singapore, 1986. P. 69
250. W.Wieczorek, K.Such, J.Plocharski, J.Przyluski. In *Proceedings on Polymer Electrolytes*. Elsevier Applied Science, London, 1990. P. 339
251. F.Capuano, F.Groce, B.Scrosati. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1918 (1991)
252. О.В.Ярмоленко, А.Е.Укше, Т.И.Мовчан, О.Н.Ефимов, А.Ф.Зуева. *Электрохимия*, **31**, 388 (1995)
253. F.Croce, L.Persi, F.Ronci, B.Scrosati. *Solid State Ion.*, **135**, 47 (2000)
254. S.H.Chung, Y.Wang, L.L.Persi, F.Croce, S.G.Greenbaum, B.Scrosati, E.Plichta. *J. Power Sources*, **97–98**, 644 (2001)
255. W.Krawiec, L.G.Scanlon, J.P.Fellner, R.A.Vaia, E.P.Giannelis. *J. Power Sources*, **54**, 310 (1995)
256. M.C.Borghini, M.Mastragostino, S.Passarini, B.Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2118 (1995)
257. Y.W.Kim, W.Lee, B.K.Chi. *Electrochim. Acta*, **45**, 1473 (2000)
258. Q.Li, H.Y.Sun, Y.Takeda, N.İmanishi, J.Yang, O.Yamamoto. *J. Power Sources*, **94**, 2, 201 (2001)
259. D.W.Kim, Y.G.Lee, J.K.Park. *Thermochim. Acta*, **276**, 105 (1996)
260. J.M.G.Cowie, A.C.S.Martin, A.M.Firth. *Br. Polym. J.*, **20**, 247 (1988)
261. K.Nagaoka, H.Naruse, I.Shinohara, M.Watanabe. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **22**, 659 (1984)
262. D.Fish, I.M.Khan, E.Wu, J.Smid. *Br. Polym. J.*, **20**, 281 (1988)
263. S.Kohjiya, T.Kawabata, K.Maeda, S.Yamashita. In *Proceedings Second International Meeting on Polymer Electrolytes*. (Ed. B.Scrosati). Elsevier, New York, 1990. P. 75
264. K.M.Abraham, M.Alamgir. *Chem. Mater.*, **3**, 339 (1991)
265. L.J.Lyons, B.A.Southworth, D.Stam, C.H.Yuan, R.West. *Solid State Ion.*, **91**, 169 (1996)
266. L.Lestel, S.Boileau, H.Cheradame. In *Proceedings of the Second International Meeting on Polymer Electrolytes*. (Ed. B.Scrosati), Elsevier, New York, 1990. P. 143
267. J.F.LeNest, A.Gandini, H.Cheradame. *Br. Polym. J.*, **20**, 253 (1988)
268. H.Cheradame, P.Niddam-Mercier. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **88**, 77 (1989)
269. M.C.Borghini, M.Mastragostino, A.Zanelli. *Electrochim. Acta*, **41**, 2369 (1996)
270. A.Ferri, L.Edman, M.Forsyth, D.R.MacFarlane, J.Sun. *Electrochim. Acta*, **45**, 1237 (2000)
271. M.Forsyth, S.Jiazeng, D.R.MacFarlane. *Electrochim. Acta*, **45**, 1249 (2000)
272. И.А.Кедринский, В.Е.Дмитренко, И.И.Грудянов. В кн. *Литиевые источники тока*. Энергоатомиздат, Москва, 1992. С. 56
273. M.Alamgir, K.M.Abraham. In *Lithium Batteries: New Materials, Developments and Perspectives. Vol. 5*. (Ed. G.Pistoia). Elsevier, New York, 1993. P. 109
274. F.Croce, F.Gerace, G.Dautzemberg, S.Passarini, G.B.Appetecchi, B.Scrosati. *Electrochim. Acta*, **39**, 2187 (1994)
275. Z.Jiang, B.Carroll, K.M.Abraham. *Electrochim. Acta*, **42**, 2667 (1997)
276. C.S.Kim, S.M.Oh. *Electrochim. Acta*, **46**, 1323 (2001)
277. K.Hayamizu, Y.Aihara, S.Arai, W.S.Price. *Solid State Ion.*, **107**, 1 (1998)
278. Y.Aihara, S.Arai, K.Hayamizu. *Electrochim. Acta*, **45**, 1321 (2000)
279. G.B.Appetecchi, G.Dautzemberg, B.Scrosati. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 6 (1996)
280. X.Q.Yang, H.S.Lee, L.Hanson, J.McBreen, Y.Okamoto. *J. Power Sources*, **54**, 198 (1995)
281. K.M.Alamgir, M.Abraham. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1657 (1990)
282. О.В.Ярмоленко, Д.Г.Белов, О.Н.Ефимов. *Электрохимия*, **37**, 321 (2001)
283. О.В.Ярмоленко, А.Е.Укше, И.К.Якущенко, Т.И.Мовчан, О.Н.Ефимов. *Электрохимия*, **32**, 508 (1996)
284. S.Slane, M.Salomon. *J. Power Sources*, **55**, 7 (1995)
285. G.B.Appetecchi, F.Croce, P.Romagnoli, B.Scrosati, R.Oesten. *Electrochim. Commun.*, **1**, 83 (1999)
286. K.H.Lee, J.K.Park, W.J.Kim. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **37**, 247 (1999)
287. Y.Takeshita, T.Ichiono, S.Nishi. *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1835 (1999)
288. Y.W.Kim, M.S.Gong, B.K.Chi. *J. Power Sources*, **97–98**, 654 (2001)
289. M.Alamgir, K.M.Abraham. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L96 (1993)
290. M.Watanabe, M.Kanba, H.Matsuda, K.Tsunemi, K.Mizoguchi, E.Tsuchida, I.Shinohara. *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **741** (1981)
291. T.Nagatomo, C.Ihicawa, O.F.Omato. *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 305 (1987)
292. M.Kono, M.Nishiura, E.Ishiko. *J. Power Sources*, **81–82**, 748 (1999)
293. J.Saunier, F.Alloin, J.-Y.Sanchez. *Electrochim. Acta*, **45**, 1255 (2000)
294. A.Reiche, A.Weinkauf, B.Sander, F.Rittig, G.Fleischer. *Electrochim. Acta*, **45**, 1327 (2000)
295. K.Chi, Y.W.Kim, H.K.Shin. *Electrochim. Acta*, **45**, 1371 (2000)
296. Y.Aihara, K.Hayamizu, K.Sugimoto, T.Bando, T.Iguchi, J.Kuratomi, T.Ono, K.Kuwana. *J. Power Sources*, **97–98**, 628 (2001)
297. T.Itoh, N.Hirata, Z.Wen, M.Kubo, O.Yamamoto. *J. Power Sources*, **97–98**, 637 (2001)
298. Y.Zheng, F.Chi, G.Ungar, P.V.Wright. *J. Power Sources*, **97–98**, 641 (2001)
299. C.-H.Kim, K.-H.Lee, W.-S.Kim, J.-K.Park. *J. Power Sources*, **94**, 2, 163 (2001)
300. Д.Г.Белов, О.Н.Ефимов, Г.П.Белов, Г.И.Козуб, Т.Н.Данильчук, Г.К.Ельяшевич, Е.С.Оболонкова, О.В.Лебедева. В кн. *Международная конференция «Фундаментальные проблемы науки о полимерах*. Москва, 1997. С. 2
301. O.N.Efimov, D.G.Belov, G.I.Kozub, L.I.Tkachenko, L.P.Krinichnaya, G.N.Petrova. *Synth. Met.*, **79**, 193 (1996)
302. R.A.M.Hikmet, M.R.J.Peeters. *Solid State Ion.*, **126**, 25 (1999)
303. R.A.M.Hikmet. *Solid State Ion.*, **127**, 199 (2000)
304. А.П.Котова, И.А.Матвеева, А.Г.Овчаренко, О.Н.Ефимов, О.В.Ярмоленко, Б.И.Западинский. В кн. *Ежегодная научная конференция «Полимеры и композиты*. Звенигород, 2001. С. 40
305. О.В.Ярмоленко, О.Н.Ефимов. В кн. *Конференция «Научные исследования в наукоградах Московской области. Новые материалы и технологии. Инновации XXI века*. Черноголовка, 2001. С. 121

306. M.Nishiura, M.Kono, N.Namegaya, Y.Matsuda. *Electrochim. Solid-State Lett.*, **1**, 246 (1998)
307. D.W.Kim. *J. Power Sources*, **76**, 175 (1998)
308. D.W.Kim, Y.K.Sun, J.H.Cho, S.I.Moon. *Electrochim. Solid-State Lett.*, **2**, 256 (1999)
309. K.M.Nairn, A.S.Best, P.J.Newman, D.R.MacFarlane, M.Forsyth. *Solid State Ion.*, **121**, 115 (1999)
310. T.Tatsuma, M.Taguchi, M.Iwaku, T.Sotomura, N.Oyama. *J. Electroanal. Chem.*, **472**, 142 (1999)
311. T.Sotomura, K.Adachi, M.Taguchi, M.Iwaku, T.Tatsuma, N.Oyama. *J. Power Sources*, **81–82**, 192 (1999)
312. A.M.Christie, A.Lisowska-Oleksiak, C.A.Vincent. *Electrochim. Acta*, **40**, 2405 (1995)
313. C.A.Vincent. *Electrochim. Acta*, **40**, 2035 (1994)
314. D.S.Wright. Ph. D. Thesis. Cambridge University, Cambridge, 1989
315. A.M.Christie. Ph. D. Thesis. St. Andrews, Scotland, 1995
316. A.M.Christie, L.Christie, C.A.Vincent. *J. Power Sources*, **74**, 77 (1998)
317. L.Christie, A.M.Christie, C.A.Vincent. *J. Power Sources*, **81–82**, 378 (1999)
318. T.Michot, A.Nishimoto, M.Watanabe. *Electrochim. Acta*, **45**, 1347 (2000)
319. A.Magistris, P.Mustarelli, F.Parazzoli, E.Quartarone, P.Piaggio, A.Bottino. *J. Power Sources*, **97–98**, 657 (2001)
320. C.R.Jarvis, W.J.Macklin, A.J.Macklin, N.J.Mattingley, E.Kronfli. *J. Power Sources*, **97–98**, 664 (2001)
321. P.Periaramy, K.Tatsumi, M.Shikano, T.Fujieda, T.Sakai, Y.Saito, M.Mizuhata, A.Kajinami, S.Deki. *Solid State Ion.*, **126**, 285 (1999)
322. H.Wang, H.Huang, S.L.Wunder. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2853 (2000)
323. C.S.Kim, S.M.Oh. *Electrochim. Acta*, **45**, 2101 (2000)
324. Y.-G.Lee, J.K.Park. *J. Power Sources*, **97–98**, 616 (2001)
325. H.Huang, S.L.Wunder. *J. Power Sources*, **97–98**, 649 (2001)
326. X.Liu, H.Kusawake, S.Kuwajima. *J. Power Sources*, **97–98**, 661 (2001)
327. J.-W.Kim, W.-J.Cho, C.-S.Ha. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **40**, 19 (2002)
328. K.Murata, S.Izuchi, Y.Yoshihisa. *Electrochim. Acta*, **45**, 1501 (2000)
329. F.B.Dias, L.Plomp, J.B.Jveldhuis. *J. Power Sources*, **88**, 169 (2000)
330. E.J.Plichta, W.K.Behl. *J. Power Sources*, **88**, 192 (2000)
331. Y.J.Park, K.S.Park, J.G.Kim, M.K.Kim, H.G.Kim, H.T.Chung. *J. Power Sources*, **88**, 250 (2000)
332. C.-C.Chang, J.Y.Kim, P.N.Kumta. *J. Power Sources*, **89**, 16 (2000)
333. K.L.Heitner. *J. Power Sources*, **89**, 128 (2000)
334. J.McBreen, H.S.Lee, X.Q.Yang, X.Sun. *J. Power Sources*, **89**, 163 (2000)
335. D.Aurbach. *J. Power Sources*, **89**, 206 (2000)
336. S.Passerini, B.B.Owens, F.Coustier. *J. Power Sources*, **89**, 29 (2000)
337. B.Kennedy, D.Patterson, S.Camilleri. *J. Power Sources*, **90**, 156 (2000)
338. S.-I.Tobishima, K.Takei, Y.Sakurai, J.-I.Yamaki. *J. Power Sources*, **90**, 188 (2000)
339. K.Tokumitsu, H.Fujimoto, A.Mabuchi, T.Kasuh. *J. Power Sources*, **90**, 206 (2000)
340. R.Moshtev, B.Johnson. *J. Power Sources*, **91**, 86 (2000)
341. P.Yu, B.S.Haran, J.A.Ritter, R.E.White, B.N.Popov. *J. Power Sources*, **91**, 107 (2000)
342. D.Zhang, B.S.Haran, A.Durairajan, R.E.White, Y.Podrazhansky, B.N.Popov. *J. Power Sources*, **91**, 122 (2000)
343. M.Majima, S.Ujjie, E.Yagasaki, S.Inazawa, K.Miyazaki. *J. Power Sources*, **92**, 108 (2001)
344. C.Natarajan, H.Fujimoto, A.Mabuchi, K.Tokumitsu, T.Kasuh. *J. Power Sources*, **92**, 187 (2001)
345. R.A.M.Hikmet. *J. Power Sources*, **92**, 212 (2001)
346. C.Wang, A.J.Appleby, F.E.Little. *J. Power Sources*, **93**, 174 (2001)
347. S.B.Ng, J.Y.Lee, Z.L.Liu. *J. Power Sources*, **94**, 63 (2001)
348. H.-Q.Xiang, S.-B.Fang, Y.-Y.Jiang. *J. Power Sources*, **94**, 85 (2001)
349. H.Huang, E.M.Kelder, J.Schoonman. *J. Power Sources*, **94**, 108 (2001)
350. O.Crosnier, T.Brousse, X.Devaux, P.Fragnaud, D.M.Schleich. *J. Power Sources*, **94**, 169 (2001)
351. P.Novak, F.Joho, M.Lanz, B.Rykart, J.-C.Panitz, D.Alliata, R.Kotz, O.Haas. *J. Power Sources*, **97–98**, 39 (2001)
352. H.Wang, M.Yoshio. *J. Power Sources*, **101**, 35 (2001)
353. M.Lanz, E.Lehmann, R.Imhof, I.Exnar, P.Novak. *J. Power Sources*, **101**, 177 (2001)
354. S.-H.Kang, J.B.Goodenough, L.K.Rabenberg. *Electrochim. Solid-State Lett.*, **4**, A49 (2001)
355. A.Cheblet, H.C.Shiao, H.-p.Lin, M.Salomon, V.Manivannan. *Electrochim. Solid-State Lett.*, **4**, A65 (2001)
356. Y.Wang, X.Guo, S.Greenbaum, J.Liu, K.Amine. *Electrochim. Solid-State Lett.*, **4**, A68 (2001)
357. Y.-I.Jang, B.J.Neudecker, N.J.Dudney. *Electrochim. Solid-State Lett.*, **4**, A74 (2001)
358. J.Reed, G.Ceder, A.Van Der Ven. *Electrochim. Solid-State Lett.*, **4**, A78 (2001)
359. X.Zhang, J.K.Pugh, P.N.Ross Jr. *Electrochim. Solid-State Lett.*, **4**, A82 (2001)
360. Y.-S.Lee, M.Yoshio. *Electrochim. Solid-State Lett.*, **4**, A105 (2001)
361. J.Cho, T.-J.Kim, Y.J.Kim, B.Park. *Electrochim. Solid-State Lett.*, **4**, A159 (2001)
362. H.Huang, S.-C.Yin, L.F.Nazar. *Electrochim. Solid-State Lett.*, **4**, A170 (2001)
363. X.Sun, H.S.Lee, X.Q.Yang, J.McBreen. *Electrochim. Solid-State Lett.*, **4**, A184 (2001)
364. Y.Xia, T.Sakai, T.Fujieda, M.Wada, H.Yoshinaga. *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A471 (2001)
365. J.S.Gnanaraj, M.D.Levi, E.Levi, G.Salitra, D.Aurbach, J.E.Fischer, A.Claye. *J. Electrochim. Soc.*, **148**, A525 (2001)
366. A.Marquez, P.B.Balbuena. *J. Electrochim. Soc.*, **148**, A624 (2001)
367. A.Hasegawa, K.Yoshizawa, T.Yamabe. *J. Electrochim. Soc.*, **148**, A701 (2001)
368. H.Shigemura, H.Sakaebe, H.Kageyama, H.Kobayashi, A.R.West, R.Kanno, S.Morimoto, S.Nasu, M.Tabuchi. *J. Electrochim. Soc.*, **148**, A730 (2001)
369. Q.Wang, H.Li, X.Huang, L.Chen. *J. Electrochim. Soc.*, **148**, A737 (2001)
370. A.Yamada, Y.Kudo, K.-Y.Liu. *J. Electrochim. Soc.*, **148**, A747 (2001)
371. D.A.Stevens, J.R.Dahn. *J. Electrochim. Soc.*, **148**, A803 (2001)
372. C.Sigala, A.Le Gal La Salle, Y.Piffard, D.Guyomard. *J. Electrochim. Soc.*, **148**, A812 (2001)
373. H.Li, L.Shi, W.Lu, X.Huang, L.Chen. *J. Electrochim. Soc.*, **148**, A915 (2001)
374. A.Kajiyama, K.Takada, T.Inada, M.Kouguchi, S.Kondo, M.Watanabe. *J. Electrochim. Soc.*, **148**, A981 (2001)
375. Y.Sasaki, M.Handa, K.Kurashima, T.Tonuma, K.Usami. *J. Electrochim. Soc.*, **148**, A999 (2001)
376. A.M.Скундин. Электрохимическая энергетика, **1**, 5 (2001)
377. M.Broussely, S.Herreyre, P.Biensan, P.Kasztejna, K.Nechev, R.J.Staniewicz. *J. Power Sources*, **97–98**, 13 (2001)
378. Sh.Zhang, M.S.Ding, Kang Xu, J.Allen, T.R.Jow. *Electrochim. Solid-State Lett.*, **4**, A206 (2001)
379. F.Kong, R.Kostecki, G.Nadeau, X.Song, K.Zaghib, K.Kinoshita, F.McLarnon. *J. Power Sources*, **97–98**, 58 (2001)
380. J.-S.Kim. *J. Power Sources*, **97–98**, 70 (2001)
381. D.Aurbach, J.S.Gnanaraj, M.D.Levi, E.A.Levi, J.E.Fischer, A.Claye. *J. Power Sources*, **97–98**, 92 (2001)
382. H.Huang, E.M.Kelder, J.Schoonman. *J. Power Sources*, **97–98**, 114 (2001)
383. H.Buqa, P.Golob, M.Winter, J.O.Besenhard. *J. Power Sources*, **97–98**, 122 (2001)
384. T.Ishihara, A.Kawahara, H.Nishiguchi, M.Yoshio, Y.Takita. *J. Power Sources*, **97–98**, 129 (2001)
385. E.Frackowiak, J.Machnikowski, H.Kaszmarska, F.Beguin. *J. Power Sources*, **97–98**, 140 (2001)
386. L.Fang, B.V.R.Chowdari. *J. Power Sources*, **97–98**, 181 (2001)
387. T.Momma, N.Shiraishi, A.Yoshizawa, T.Osaka, A.Gedanken, J.Zhu, L.Sominski. *J. Power Sources*, **97–98**, 198 (2001)

388. G.X.Wang, J.-H.Ahn, M.J.Lindsay, L.Sun, D.H.Bradhurst, S.X.Dou, H.K.Liu. *J. Power Sources*, **97–98**, 211 (2001)
389. P.A.Connor, J.T.S.Irvine. *J. Power Sources*, **97–98**, 223 (2001)
390. N.Li, C.R.Martin, B.Scrosati. *J. Power Sources*, **97–98**, 240 (2001)

THE CURRENT STATE AND THE PROSPECTS FOR THE DEVELOPMENT OF RECHARGEABLE LITHIUM BATTERIES

A.M.Skundin, O.N.Efimov, O.V.Yarmolenko

*A.N.Frumkin Institute of Electrochemistry, Russian Academy of Sciences
31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)952–0846
Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)524–4401*

The state-of-the-art of research into the development and improvement of the most promising class of chemical power sources, namely, rechargeable lithium batteries, is considered. The main problems related to the design of batteries with a lithium metal electrode are formulated, and the use of alternative negative electrodes is substantiated. Primary attention is paid to the studies devoted to the operation principles of lithium-ion batteries and to the key routes for improvement of these devices, which mainly concern elaboration of new materials for lithium-ion batteries. A separate section is devoted to polymeric electrolytes for lithium and lithium-ion rechargeable batteries.

Bibliography — 390 references.

Received 10th December 2001