

УДК 541-138:651.35

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КАТОДОВ  
ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНАМИ  
И ФТОРИД-ИОНАМИ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И РЗЭ**

**Е. С. Гусева<sup>1✉</sup>, С. С. Попова<sup>1</sup>, Р. К. Францев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Энгельсский технологический институт (филиал)  
Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А.  
Россия, 413100, Саратовская область, Энгельс, пл. Свободы, 17*

<sup>2</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие  
«Центральный научно-исследовательский институт машиностроения»  
Россия, 141070, Московская область, Королёв, Пионерская, 4*

✉ E-mail: kett-lada@mail.ru

Поступила в редакцию 25.11.2013 г.

Представлен обзор катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов, проведён анализ преимуществ и рассмотрены перспективы применения катодных материалов на основе литированных оксидов переходных металлов. Предложен способ улучшения электрохимических показателей и стабильности оксида марганца (IV), в основе которого лежит принцип гетеровалентного модифицирования ионами высокоотрицательных элементов – лантаноидов. Отмечена эффективность использования фуллерена, фторида лития, галогенпроизводных фуллеренов в качестве модифицирующей добавки в катодные материалы на основе MnO<sub>2</sub>.

*Ключевые слова:* лантан, литий, диоксид марганца, фторид лития, фуллерен, катодное внедрение, интеркалирование, литий-ионные аккумуляторы.

**Prospective Composite Materials for Lithium Ion Battery Cathodes Based on Transition Metals Oxide and Rare Earth Elements Oxides Modified with Fullerene and Fluoride Ions**

**Ekaterina S. Guseva<sup>1✉</sup>**, <https://orcid.org/0000-0001-7328-6765>, kett-lada@mail.ru  
**Svetlana S. Popova<sup>1</sup>**, <https://orcid.org/0000-0002-9389-3594>, tep@techn.sstu.ru  
**Roman K. Frantsev<sup>2</sup>**, <https://orcid.org/0000-0003-4390-6622>, frantsev@bk.ru

<sup>1</sup>*Engels Technological Institute (Branch)  
of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov  
17 pl. Liberty, Engels, Saratov region 413100, Russia*  
<sup>2</sup>*Federal State Unitary Enterprise  
“Central Research Institute of Mechanical Engineering”  
4 Pionerskaya St., Korolev, Moscow region 141070, Russia*

Received 25 November 2018

The review of cathode materials for lithium-ion batteries is presented, the analysis of advantages and application prospects of cathode materials on the basis of lithiated transition metals oxides is carried out. A method of heterovalent modification by ions of highly negative elements, lanthanum and its analogues for improving the electrochemical indices and stability of lithium manganese spinel is proposed. The effectiveness of fullerene, lithium fluoride, fullerenes halogen derivatives as modifying additive for MnO<sub>2</sub> cathode materials has been noticed.

*Keywords:* lanthanum, lithium, manganese dioxide, lithium fluoride, fullerene, cathode implementation, intercalation, lithium-ion batteries.

**DOI:** <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-4-161-191>

## ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) – одни из самых прогрессивно развивающихся автономных источников питания на рынке производства и потребления. Они широко применяются в военной технике, медицине, в измерительных и вычислительных приборах, в бытовых и промышленных электронных устройствах. По сравнению с аккумуляторами других типов они обладают малой массой и большей ёмкостью. К сожалению, ёмкость ЛИА по-прежнему недостаточна для использования их в электромотоциклах: запас хода современных электромотоциклов редко превышает 300 км. Между тем требования к энергоёмкости и мощности ЛИА растут. Прежде всего, это связано с появлением новых высокотехнологичных устройств на электротяге – электромотоциклов, беспилотных летательных аппаратов и т. п. К тому же они требуют длительного времени подзарядки и отличаются высокой себестоимостью. Лимитирующим фактором, определяющим поиск способов увеличения ёмкостных характеристик, является ёмкость катода ЛИА. В связи с этим исследование, поиск и разработка новых эффективных способов увеличения ёмкостных характеристик ЛИА путём усовершенствования состава и структуры катодных материалов являются определяющими в области теории и практики современного электрохимического материаловедения. Катодные материалы, используемые в ЛИА, должны обладать высокой способностью к обратимой интеркаляции  $\text{Li}^+$  и накоплению значительных количеств интеркалируемого лития в их структуре, определяющих их ёмкостные характеристики. Мощностные характеристики будут зависеть от механизма процесса интеркаляции-деинтеркаляции и сопровождающих его структурных изменений в материале. Разработка достаточно надёжных, доступных и дешёвых технологий получения катодных материалов на основе методов, обеспечивающих способность обратимо и в больших количествах интеркалировать ионы лития, является актуальной про-

блемой, без решения которой невозможно создание эффективных литий-ионных аккумуляторов с высокими удельными характеристиками [1–5].

В работе подробно рассмотрены закономерности интеркаляции и деинтеркаляции лития на  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ -электроде, показаны преимущества и перспективы применения оксидов переходных металлов в качестве легирующих добавок в структуре катодного материала с целью улучшения электрохимических характеристик системы.

Рассмотрены возможности использования галогенпроизводных фуллеренов, фторид-ионов в качестве модифицирующих добавок в катодные материалы на основе оксидов металлов. Результатами измерения параметров удельной ёмкости электродов обоснована роль углеродной и фторид-ионной добавки в электрохимическом поведении оксидных катодов ЛИА.

Методом электрохимического катодного внедрения синтезированы  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ -,  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ -,  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$ -,  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\delta}\text{F}_\delta$ -,  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{MnO}_{2-\delta}\text{F}_\delta(\text{C}_{60})_n$ -электроды, проведён сравнительный анализ их ёмкостных характеристик, позволяющий предложить технологию получения катодного материала с высокими удельными характеристиками.

## Содержание обзора

1. Катодные материалы для ЛИА.
2. Структура, свойства и применение литий-марганцевых шпинелей.
3. Закономерности интеркаляции и деинтеркаляции лития на  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ -электроде.
4. Преимущества и перспективы применения оксидов переходных металлов
5. Роль углеродной добавки в электрохимическом поведении оксидных катодов ЛИА.
6. Перспективы использования галогенпроизводных фуллеренов в качестве модифицирующей добавки в катодные материалы на основе оксидов металлов, их строение и реакционная способность.

7. Особенности формирования слоя  $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$  на поверхности  $\text{MnO}_2$ -электрода при электрохимической обработке его в фуллеренсодержащих апротонных органических растворах солей лития.

8. Особенности формирования слоя  $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\delta}\text{F}_\delta$  на  $\text{MnO}_2$ -электроде при введении в раствор соли лития фторид-ионов.

9. Сопоставительный анализ ёмкостных характеристик модифицированных электродов  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$ ,  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\delta}\text{F}_\delta$ ,  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{MnO}_{2-\delta}\text{F}_\delta(\text{C}_{60})_n$ .

## 1. КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИА

Основным фактором, определяющим ёмкость, мощность и цену литий-ионных аккумуляторов, является материал катода [6]. Размер частиц и площадь поверхности катодного материала определяют сопротивление твердофазной диффузии и реакции переноса заряда положительного электрода литий-ионной батареи. Таким образом, для создания аккумулятора, способного работать на высоких токах, необходимо уменьшение размеров кристаллов активного материала. Шпинели состава  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  являются хорошей альтернативой литированному оксиду кобальта благодаря высокой мощности, низкой цене и малой токсичности. Наряду с положительными свойствами катодного материала существует недостаток, связанный с падением ёмкости при циклировании за счёт растворения небольшого количества ионов марганца с поверхности шпинели и их переносом на анод, где они деактивируют поверхность анода. Это является основным препятствием на пути к успешной коммерциализации шпинелевых катодов. Предполагаемый механизм растворения ионов марганца включает в себя диспропорционирование по схеме  $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$ . Ионы двухвалентного марганца переходят в раствор, причём этот процесс ускоряется в кислой среде, например в присутствии следов  $\text{HF}$  [7–9].

В соответствии с этим существуют два базовых подхода к подавлению растворения ионов марганца: повышение средней степени окисления марганца и уменьшение кислотности среды. Первый путь предполагает гетеровалентное легирование по позициям  $\text{Mn}^{3+}$ , приводящее к повышению степени окисления марганца и затрудняющее его диспропорционирование.

Диоксид марганца – весьма сложное вещество, существующее во множестве модификаций и переходных форм. В зависимости от модификации  $\text{MnO}_2$  и от значения « $x$ » в уравнении токообразующей реакции ( $\text{MnO}_2 + x\text{Li}^+ + xe \rightarrow \text{Li}_x\text{MnO}_2$ ) она может протекать как необратимо, так и обратимо.

Если объём элементарной ячейки кристаллической решётки  $\text{MnO}_2$  мал, то внедрение иона лития совершается необратимо с её разрушением и построением нового вещества, например с  $x = 1$ .

Рассматривая токообразующую реакцию как окислительно-восстановительную, можно говорить о понижении степени окисления ионов марганца в  $\text{MnO}_2$  с +4 до +3. Такой вариант пригоден для однократного использования в литиевых источниках тока первичного типа, т. е. гальванических элементах. Напротив, если объём элементарной ячейки кристалла  $\text{MnO}_2$  достаточно велик, то соединение внедрения  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ , сохраняющее исходную кристаллическую решётку диоксида марганца, оказывается стабильным, и именно оно будет продуктом разряда. Литиевые источники тока, построенные на формировании подобных соединений – интеркалятов, – могут работать обратимо, так как катион  $\text{Li}^+$  может быть выведен обратно в раствор при изменении направления электрического тока. Интеркаляты являются пригодными для использования в перезаряжаемых литиевых источниках тока вторичного типа – аккумуляторах. В результате модифицирования достигается регулируемое разупорядочение структуры исходного диоксида марганца. Это позволяет увеличить скорость массопереноса (скорость внедрения лития в решётку катод-

ного материала), что делает возможным получение удельных характеристик материалов для аккумуляторов, сравнимых с лучшими материалами для источников тока дисковой конструкции [10]. Разнообразие способов модификации направлено на возрастание предельных плотностей тока разряда и улучшение вольт-амперных характеристик катодов в таких ЛХИТ при сохранении высокой удельной электрической ёмкости по сравнению с катодами на основе диоксида марганца (5–20 мА/см<sup>2</sup> при 2.1–2.8 В).

Установлено, что коррозия шпинелей  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  снижается при их допировании кобальтом, никелем и другими металлами. При использовании литий-марганцевой шпинели нестехиометрического состава и допированной ионами различных переходных металлов (Co, Ni, V, Cr, Zn, Mn и др.) улучшается циклируемость положительных электродов за счет стабилизации структуры шпинели и уменьшения тенденции к фазовым переходам. Однако обычно используемые допанты, входя в структуру исходного соединения в виде катиона замещения, не являются электрохимически активными

и приводят к одновременной потере ёмкости катодного вещества. Результаты исследований, направленных на изучение композиций из двух (или более) электрохимически активных фаз, которые можно использовать в качестве катодного материала, опубликовано мало, а в известных системах такого рода, как правило, работает только одна фаза.

Хотя литий-ионные аккумуляторы обеспечивают несколько меньшую энергетическую плотность, чем литиевые аккумуляторы, тем не менее, литий-ионные аккумуляторы безопасны при обеспечении правильных режимов заряда и разряда [11].

Согласно существующим литературным и патентным данным наноструктурированные объекты при условии наличия у них особой кристаллической структуры (рис. 1), обуславливающей смешанную электронно-ионную проводимость, возможности интеркаляции-деинтеркаляции и высокой подвижности ионов во внутренних полостях структуры (межслоевое пространство, туннели и пр.), могут быть использованы для создания электродных и мембранных материалов нового поколения в силу уникаль-

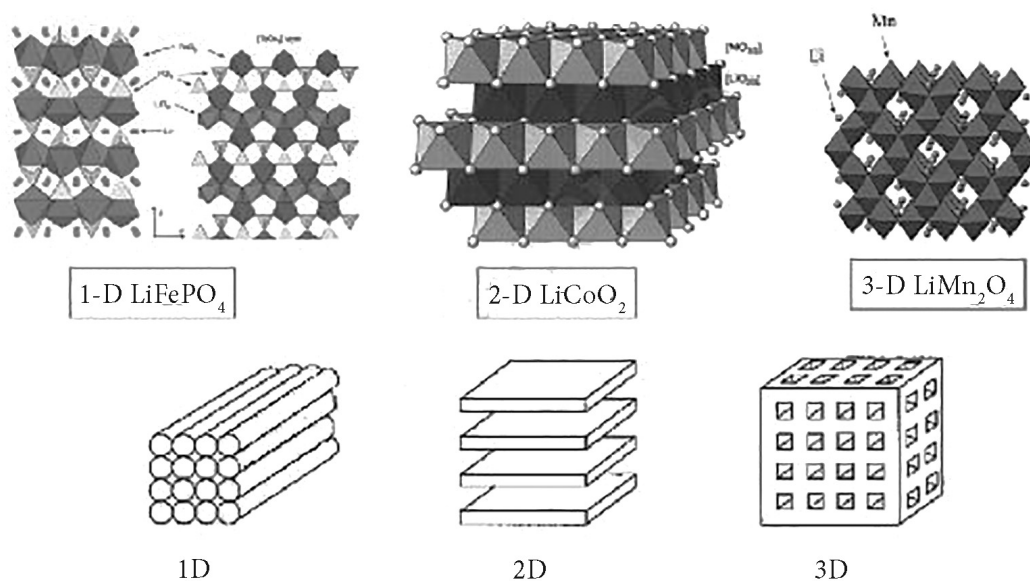


Рис. 1. Структурные модели компоновки широко применяемых в промышленности катодных материалов и схема их работы [11]

Fig. 1. Structural arrangement models of the widely used in the industry cathode materials and its working scheme [11]

ного сочетания выдающихся механических свойств, высокой дисперсности (большой площади поверхности) и смешанной проводимости.

Действительно, циклы интеркаляции-деинтеркаляции при функционировании мембраны или электродного материала сопровождаются существенным изменением параметров решётки и, как правило, образованием микротрещин, деламинированием зёрен суперионных проводников [12]. Поэтому при создании эффективных электродных материалов нового поколения необходимо выполнение жёстких микроструктурных требований, к которым относятся высокие прочностные характеристики в сочетании с большой удельной поверхностью электрода, что обеспечивает циклируемость (живучесть) электрода и эффективность его работы.

Необходимым условием является электрохимическая эффективность подобного материала, в частности характер потенциалообразующей реакции и ёмкость. Эти характеристики в основном определяются кристаллографическими и химическими особенностями используемых фаз. В це-

лом совокупности указанных требований удовлетворяют структуры с малым количеством дефектов, такие как наноконпозиты, состоящие из элементов, легко изменяющих свою степень окисления.

Общее поведение наноматериалов представляет комбинации объёмных и поверхностных свойств (рис. 2). Ежедневно появляются отчёты по новым свойствам и применению наноматериалов. Ясно, что наноструктурированные электроды позволят увеличить энергетические мощности хранения и зарядно-разрядной кинетики, а также улучшить циклическую устойчивость из-за их огромной площади поверхности и небольшого расстояния для диффузии носителя заряда, а также увеличения свободы для объёмного изменения в процессе литий-ионной интеркаляции-деинтеркаляции [12].

Важнейшими параметрами аккумуляторов являются: напряжение (В), максимальный ток разряда в постоянном и импульсном режимах (в величинах  $C$ :  $1C$  – сила тока, при которой полностью заряженный аккумулятор полностью разрядится за 1 час), ёмкость (А·ч), удельная энергия (Вт·ч/кг), удельная

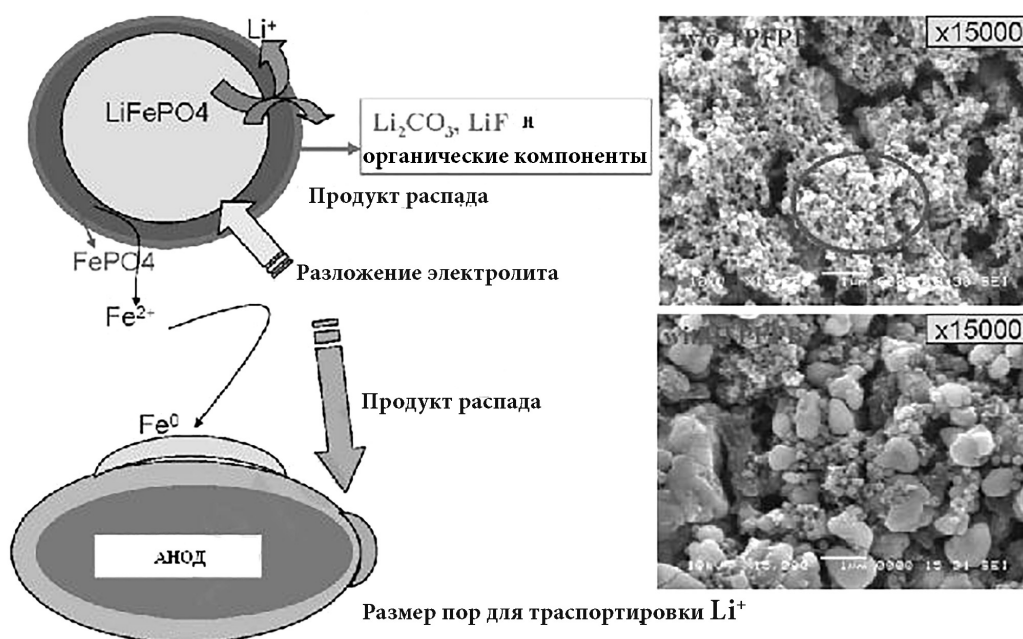


Рис. 2. Схема работы катода [11]

Fig. 2. The cathode working scheme [11]

мощность (Вт/кг), количество циклов в зависимости от глубины разряда, % саморазряда в месяц, температурный интервал работоспособности, стоимость единицы запасённой энергии (кВт·ч или А·ч), разрядные кривые – зависимость напряжения от глубины разряда при различной силе тока и температуре [13].

Отличительные особенности литиевых источников тока (ЛИТ) с неводным органическим электролитом от традиционных источников тока: 1) высокая удельная энергия; 2) хорошие низкотемпературные свойства; 3) большой срок годности; 4) экономическая эффективность.

Высокая удельная энергия связана с повышенным рабочим напряжением большинства электрохимических пар на основе лития. Литий, который имеет самый высокий отрицательный потенциал среди металлов в ряду напряжений ( $-3.045$  В), даёт возможность получить рабочие напряжения, превышающие напряжение традиционных систем.

Из табл. 1 видно, что наиболее перспективными являются литий-ионные аккумуляторы. Во всем мире исследования и разработки в области литий-ионных технологий сейчас стремительно развиваются, появляются новые типы литий-ионных аккумуляторов. В ближайшее десятилетие следует ожидать вытеснения с рынка устарев-

ших электрохимических схем литий-ионными аккумуляторами, особенно если удастся снизить их стоимость.

Преимущества лития состоят в том, что он обладает самым маленьким электрохимическим эквивалентом (отношением массы к заряду иона) и одновременно высоким отрицательным потенциалом по сравнению с любыми другими металлами ( $-3.045$  В) относительно стандартного водородного электрода). Кроме того, ионы лития обладают свойством интеркалировать в другие материалы, т. е. проникать в кристаллическую решётку с образованием обратимой химической связи (например, в оксиды металлов).

Ещё одним существенным преимуществом систем на основе лития является их способность к длительному хранению в состоянии готовности к работе. Герметизация элементов, возможная вследствие использования систем, не выделяющих газы в процессе разряда, защищает элементы от проникновения загрязнений от окружающей среды и предотвращает утечку электролита из элементов. Эти особенности в сочетании с отсутствием или очень малыми скоростями реакций саморазряда делают возможным сохранение первичных батарей литиевой системы в состоянии готовности к работе в течение 5–10 лет и более без создания специальных условий хране-

Таблица 1 / Table 1

Характеристики наиболее распространенных электрохимических схем аккумуляторов

Characteristics of the widespread electrochemical schemes of batteries

| Характеристики              | Pb-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Ni-Cd         | Ni-MH           | Литий-ионные      |
|-----------------------------|-----------------------------------|---------------|-----------------|-------------------|
| Плотность энергии, Вт·ч/кг  | 10÷35                             | 40÷60         | 40÷80           | 90÷120            |
| Удельная мощность, Вт/кг    | 180                               | 150           | 250÷1000        | 1000÷1800         |
| Количество циклов           | 200÷400                           | 500÷2000      | 400÷1500        | 2000÷5000         |
| Саморазряд, % в месяц       | 15÷35                             | 10÷20         | 8÷15            | 2÷3               |
| Максимальный постоянный ток | до 0.2С                           | до 2С         | до 2С           | до 4С             |
| Температурный диапазон, °С  | -20 ÷ +45                         | -10 ÷ +45     | -10 ÷ +40       | -60 ÷ +70         |
| Цена, \$/кВт·ч              | 270                               | 290           | 500÷1000        | 600÷1200          |
| Особенности                 | Наиболее распространены           | Эффект памяти | Выделение газов | Самые современные |

ния. Срок годности литиевых систем значительно больше, чем традиционных ХИТ. При массовом производстве системы на основе лития по затратам на один Вт·ч сравнимы с системами на основе ртути и серебра. Но более высокая экономическая эффективность аккумуляторов обусловлена следующими факторами (рис. 3):

- 1) миниатюризация оборудования и аппаратуры вследствие использования ЛИТ меньших размеров и массы;
- 2) возможность работы устройств в широкой области температур;
- 3) большой срок годности ЛИТ, уменьшающий затраты на обслуживание и замену источников питания;
- 4) не требуется создания специальных условий при хранении батарей;
- 5) высокие удельные характеристики (до 200 Вт·ч/кг) при относительно низкой цене элементов;
- 6) низкий саморазряд – чрезвычайно высокая сохранность своих характеристик (хранение до 10 лет и более);

7) широкий диапазон рабочих температур, батарея работоспособна от  $-20^{\circ}\text{C}$  до  $+50^{\circ}\text{C}$ ;

8) длительный срок службы при циклическом нагружении;

9) не требуют технического обслуживания;

10) отсутствует эффект памяти;

11) возможность различных конструктивных форм.

Основными причинами необратимой потери ёмкости являются:

1) медленное растворение электрода  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  по реакции диспропорционирования нестабильного  $\text{Mn}^{3+}$  в  $\text{Mn}^{4+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  вследствие наличия кислых примесей или продуктов окисления в электролите, образующихся при высоких потенциалах электрода;

2) неомогенность локальной структуры литий-марганцевой шпинели, которая может быть эквивалентно представлена как  $\text{LiMn}^{3+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_4$  с равным числом изотропных  $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$  октаэдров; последняя терминология используется только для высокоспинового  $\text{Mn}^{3+}$ , который и обуславливает

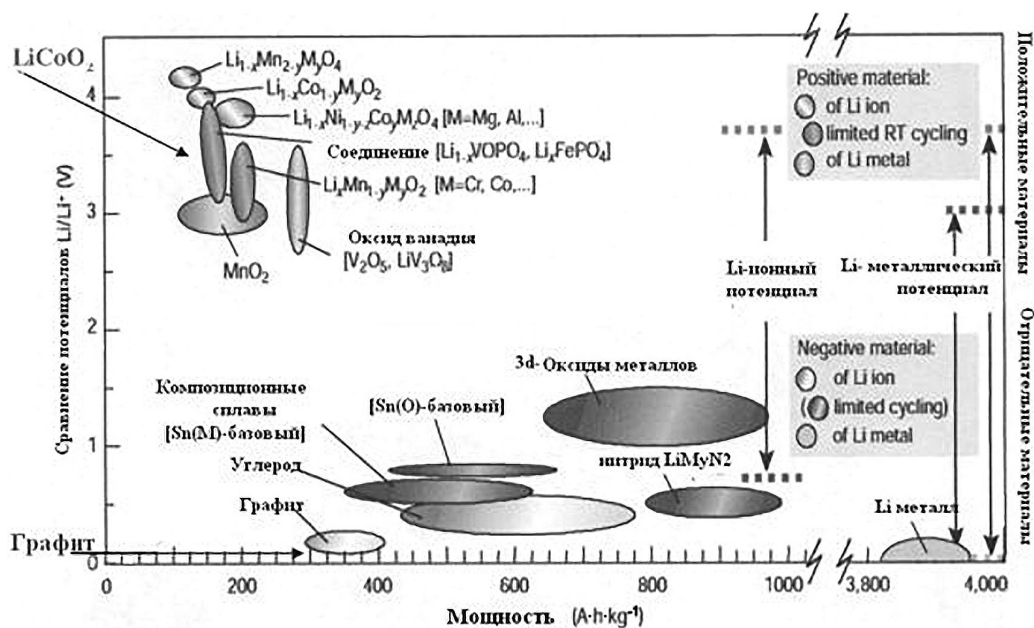


Рис. 3. Сравнительная оценка существующих анодных и катодных материалов для литий-ионных полимерных аккумуляторов [11]

Fig. 3. Comparative evaluation of existing anode and cathode materials for lithium-ion polymer batteries [11]

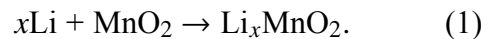
тетрагональное искажение кристаллической структуры.

Основные требования, предъявляемые к катодным материалам: химическая устойчивость и нерастворимость в электролите, низкий химический эквивалент, электропроводность. Благодаря большому выбору растворителей среди них всегда можно подобрать такой, который был бы инертен по отношению к данному катодному материалу. Поэтому на протяжении всего периода исследования и развития литиевых ХИТ было предложено огромное количество как неорганических, так и органических веществ, пригодных для использования в качестве положительных электродов.

В настоящее время предложено много различных электрохимических систем (табл. 2) и, соответственно, катодных материалов для использования в ЛИТ: оксиды, сульфиды, фториды, хлориды, полифторуглерод (CF<sub>x</sub>)<sub>n</sub> и т. д. [13].

Система Li–MnO<sub>2</sub> – это широко применяемая на практике электрохимическая система, которая обеспечивает разрядное напряжение 3 В и имеет достаточно высокую удельную энергию (200 Вт·ч/кг). В отли-

чие от систем с жидкими окислителями литий-диоксидмарганцевые элементы содержат твёрдый катод. В качестве электролита обычно используют раствор LiClO<sub>4</sub> в смешанном растворителе пропиленкарбонат + диметоксиэтан. Токообразующая реакция имеет вид:



Приведённая запись означает, что в результате реакции образуется так называемое соединение внедрения. Катодный процесс протекает следующим образом: электроны, поступающие из внешней цепи, поглощаются электронной подсистемой кристаллической решётки диоксида марганца, а компенсирующие заряд электронов катионы лития внедряются в кристаллическую решётку из раствора. Рассматривая реакцию (1) как окислительно-восстановительную, можно говорить о понижении степени окисления части атомов металла, образующего исходную кристаллическую решётку (Mn<sup>4+</sup> → Mn<sup>3+</sup>). Большинство твёрдых катодных материалов восстанавливается в апротонных диполярных растворителях по аналогичному механизму. При этом в за-

Таблица 2 / Table 2

Сравнительные характеристики катодных материалов для ЛИА  
Comparative characteristics of cathode materials for lithium power sources

| Параметр/тип                                 | LiCoO <sub>2</sub> | LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | LiNiMnCoO <sub>2</sub> | LiFePO <sub>4</sub> | LiNiCoAlO <sub>2</sub> |
|--|--------------------|----------------------------------|------------------------|---------------------|------------------------|
| Напряжение элемента, В                       | 3.6                | 3.7                              | 3.6–3.7                | 3.2                 | 3.6                    |
| Оптимальная глубина разряда, %               | 85–90              | 85–90                            | 85–90                  | 85–90               | 85–90                  |
| Допустимая глубина разряда, %                | 100                | 100                              | 100                    | 100                 | 100                    |
| Циклический ресурс, D. O. D. = 80%           | 700–1000           | 1000–2000                        | 1000–2000              | 1000–2000           | 1000–2000              |
| Оптимальная температура, °С                  | +20...+30          | +20...+30                        | +20+30                 | +20..+30            | +20...+30              |
| Диапазон рабочих температур, °С              | –10... +60         | –10...+45                        | –10+55                 | –10..+60            | –10...+55              |
| Срок службы лет, при +20°С                   | 5–7                | 10                               | 10                     | 20–25               | 20–25                  |
| Самразряд в мес., %                          | 1–2                | 1–2                              | 1–2                    | 1–2                 | 1–2                    |
| Максимальный ток разряда, мА/см <sup>2</sup> | 1С                 | 10С/30С 5с                       | 2С                     | 25–30С              | 1С                     |
| Максимальный ток заряда                      | 0.7–1С             | 0.7–1С                           | 0.7–1С                 | 1С                  | 0.7С                   |
| Минимальное время заряда, ч                  | 2–3                | 2–2.5                            | 2–3                    | 2–3                 | 2–3                    |
| Требования к обслуживанию                    | нет                | нет                              | нет                    | нет                 | нет                    |
| Уровень стоимости                            | высокий            | средний                          | средний                | низкий              | средний                |



висимости от соотношения параметров кристаллической решётки твёрдого тела и размеров катиона лития этот процесс может совершаться необратимо, с разрушением исходной решётки и образованием новых веществ, и обратимо, так что катион лития может быть выведен изменением направления электрического тока. В последнем случае процесс внедрения называют интеркаляцией, а образовавшиеся соединения внедрения – интеркалятами (от англ. *intercalate* – вставлять) [13].

Интенсивный поиск катодных материалов для литий-ионного аккумулятора при-

вёл к появлению целого ряда соединений внедрения, среди которых наиболее перспективными, получившими благодаря высокому рабочему напряжению, нетоксичности и низкой стоимости широкое распространение, являются литий-марганцевые шпинели. Однако эти материалы не лишены недостатков – существует проблема стабильности электродов в электролите при осуществлении процессов заряда-разряда.

Для наглядного представления о достоинствах и недостатках вышеуказанных катодных материалов обратимся к табл. 3.

Таблица 3 / Table 3

Сравнительная оценка достоинств и недостатков основных катодных материалов ЛИА [11]

Comparative evaluation of advantages and disadvantages of main cathode materials for lithium power sources [11]

| Материал катода                  | Достоинства   | Недостатки  |
|----------------------------------|---|---|
| LiCoO <sub>2</sub>               | 1. Хорошая циклируемость<br>2. Термическая стабильность<br>3. Отсутствие фазовых переходов<br>4. Допирование Со способствует усилению кристалличности и увеличению параметров ячейки  | 1. Высокая стоимость<br>2. Невозможность полной деинтеркаляции лития  |
| LiNiO <sub>2</sub>               | 1. Высокое рабочее напряжение<br>2. Большая удельная ёмкость<br>3. Низкая стоимость   | 1. Трудность синтеза LiNiO <sub>2</sub> стехиометрического состава<br>2. Термическая неустойчивость<br>3. Структурное разупорядочение и падение ёмкости при циклировании<br>4. Низкая циклируемость |
| LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | 1. Недорогой материал<br>2. Отсутствие токсичности, отвечает требованиям безопасности<br>3. Избыток лития способствует повышению сохранности заряда<br>4. Повышенная структурная разупорядоченность способствует структурной стабильности при внедрении добавочных ионов лития, что улучшает циклируемость в области 3 В  | 1. Ёмкость после циклирования в интервале от 3 до 4 В сильно падает   |
| LiFePO <sub>4</sub>              | 1. Безопасность и текущий рейтинг. Стоимость заявлена как не дорогие в будущем. LiFePO <sub>4</sub> является более безопасным катодным материалом, чем LiCoO <sub>2</sub><br>2. Соединение Fe–P–O сильнее, чем Со–О, так что при неправильном обращении (коротком замыкании, перегреве и т. д.) отщепление атомов кислорода происходит гораздо труднее<br>3. LiFePO <sub>4</sub> остаётся стабильным во время потери кислорода, которая обычно приводит к экзотермическим реакциям в других аккумуляторах | 1. Более низкие напряжение и плотность тока, чем у нормальных литий-ионных элементов  |

Теоретические удельные характеристики литий-димарганецтетроксидов существенно ниже, чем у соединений кобальта и никеля.

## 2. СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВЫХ ШПИНЕЛЕЙ

Судя по научным публикациям последнего десятилетия, наиболее перспективными катодными материалами для химических источников тока с литиевым анодом являются Li-содержащие шпинельные фазы. В первую очередь это относится к марганцевой шпинели  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , которая сочетает высокий потенциал по отношению к  $\text{Li}/\text{Li}^+$  (от  $-2.9$  до  $-4.2$  В) с относительно низкой стоимостью и отсутствием токсичного воздействия на человека и окружающую среду, а также с возможностью использования в паре с Li-содержащим графитовым анодом.

Представляет интерес и физико-химические характеристики стехиометрической и дефектной шпинелей. Кубическая шпинель  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ( $\text{Li}[\text{Mn}^{3+} \text{Mn}^{4+}]\text{O}_4$ ,  $\alpha =$

$= 0.8230$  нм,  $V = 0.56103$  нм<sup>3</sup>) была впервые получена Викхемом и Крофтом. Методами рентгеновской, нейтронной и электронной дифракции показано, что при  $-23^\circ\text{C}$  это соединение претерпевает переход в орторомбическую фазу с параметрами, близкими к исходным кубической (Пр. гр. Fddd,  $\alpha = 0.82797$  нм,  $b = 0.82444$  нм,  $c = 0.81981$  нм). Замена части ионов марганца кобальтом приводит к тому, что переход в орторомбическую фазу подавляется (рис. 4).

Упорядочение обеспечивает высокую плотность состояний на уровне Ферми в широком интервале концентраций лития. Коэффициент химической диффузии лития в шпинели в четыре раза меньше, чем в простых оксидах [14, 15].

При увеличении температуры выше  $840^\circ\text{C}$   $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  теряет часть кислорода и переходит в тетрагональную фазу. С помощью термогравиметрического анализа и химического титрования исследована зависимость кислородной нестехиометрии  $\delta$  шпинели  $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-\delta}$  от парциального давления кислорода и показано, что тетрагональная

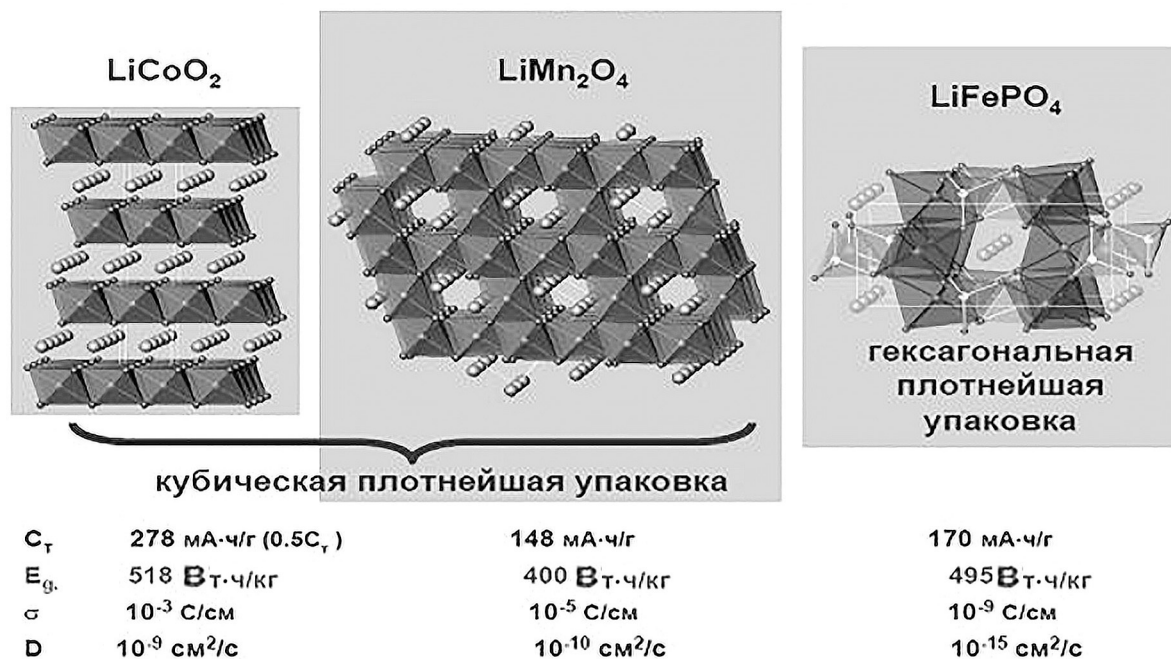
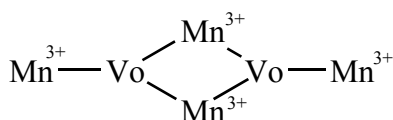


Рис. 4. Электрохимические характеристики основных шпинелей катодных материалов ЛИА [11]

Fig. 4. Electrochemical characteristics of main cathode materials spinel of lithium power sources [11]

фаза появляется при  $\delta = 0.07$ . Зависимость  $\delta$  от давления кислорода описывается уравнением  $\delta = k p_{O_2}^{(-0.67 \pm 0.06)}$ ;  $\delta_{\max} \sim 0.2$ . Для объяснения такой зависимости авторы предложили существование кластеров:

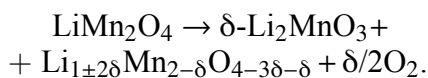


Молярная энтальпия и энтропия образования такого кластера составляют  $(116 \pm 9)$  кДж/моль и  $(31 \pm 4)$  Дж/моль·К соответственно.

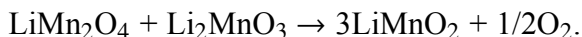
Образование кислородных вакансий в шпинели изучали П. Стробел и др. [16, 17]. В первом случае образование анионных вакансий происходит при постоянном катионном составе, а в последнем отмечается выделение  $Li_2MnO_3$  и изменение отношения  $Li/Mn$ .

Детальное исследование термической стабильности  $LiMn_2O_4$ , последовательность и температурные интервалы восстановления шпинели [16, 17]:

1.  $T = 780-915^\circ C$ : протекание поверхностной реакции, в ходе которой кислород из  $LiMn_2O_4$  уходит на поверхность зёрен, в результате чего происходит диспропорционирование шпинели с образованием тетрагональной шпинельной фазы и  $Li_2MnO_3$ :

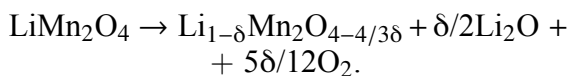


2.  $T > 915^\circ C$ :



$LiMnO_2$  существует до температуры  $\sim 1120^\circ C$ , после чего рекомбинирует с существующей шпинельной фазой с образованием однофазного шпинельного продукта.

3.  $T = 1060-1200^\circ C$ :



Полученный шпинельный продукт лежит на линии EB-BC  $Mn_3O_4 - LiMn_2O_4$ . От-

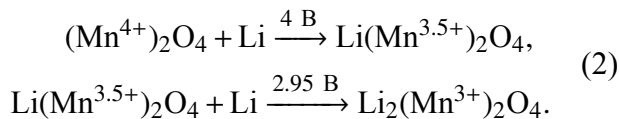
мечается также, что при высоких температурах ионы марганца занимают часть тетраэдрических позиций, в результате получается частично обращённая шпинель.

Кроме того, указанные составы проявляют заметную тенденцию к ионному обмену  $Li^+ \leftrightarrow H^+$  [17].

Структура, составы и валентность ионов марганца в различных шпинельных фазах представлена на рис. 5.

### 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИНТЕРКАЛЯЦИИ И ДЕИНТЕРКАЛЯЦИИ ЛИТИЯ НА $Li_xMn_2O_4$ -ЭЛЕКТРОДЕ

Процессы, протекающие в  $Li_xMn_2O_4$  шпинели при интеркаляции и деинтеркаляции лития, могут быть представлены двумя сегментами АВ и ВС (см. рис. 5), различающимися значениями потенциалов по отношению к  $Li^+/Li$ :



В точке С (состав  $Li_2Mn_2O_4$ ) отношение катион/анион достигает единицы (линия МО на рис. 5) и соответствует полностью интеркалированной шпинели. Длина сегмента ВС отражает ёмкость стехиометрической шпинели по отношению к интеркаляции лития. Можно отметить, что длина интеркаляционного сегмента между линиями ВЕ и МО, отражающего ёмкость, увеличивается при изменении состава исходной шпинели в направлении к точке Е. Это отвечает частичному замещению марганца в шпинельной структуре более легким литием и связанному с этим возрастанию ёмкости. Процесс заканчивается в точке Е, соответствующей стехиометрической шпинели с максимально возможным содержанием лития Е ( $Li_4Mn_5O_{12}$ ). Интеркаляционные линии удлиняются при смещении исходного состава от линии ВЕ по направлению к углу ВДЕ, т. е. в направлении составов с катионными вакансиями. Наиболее привлекательной в этом смысле является точка D ( $Li_2Mn_4O_9$ ), однако обратимая интер-

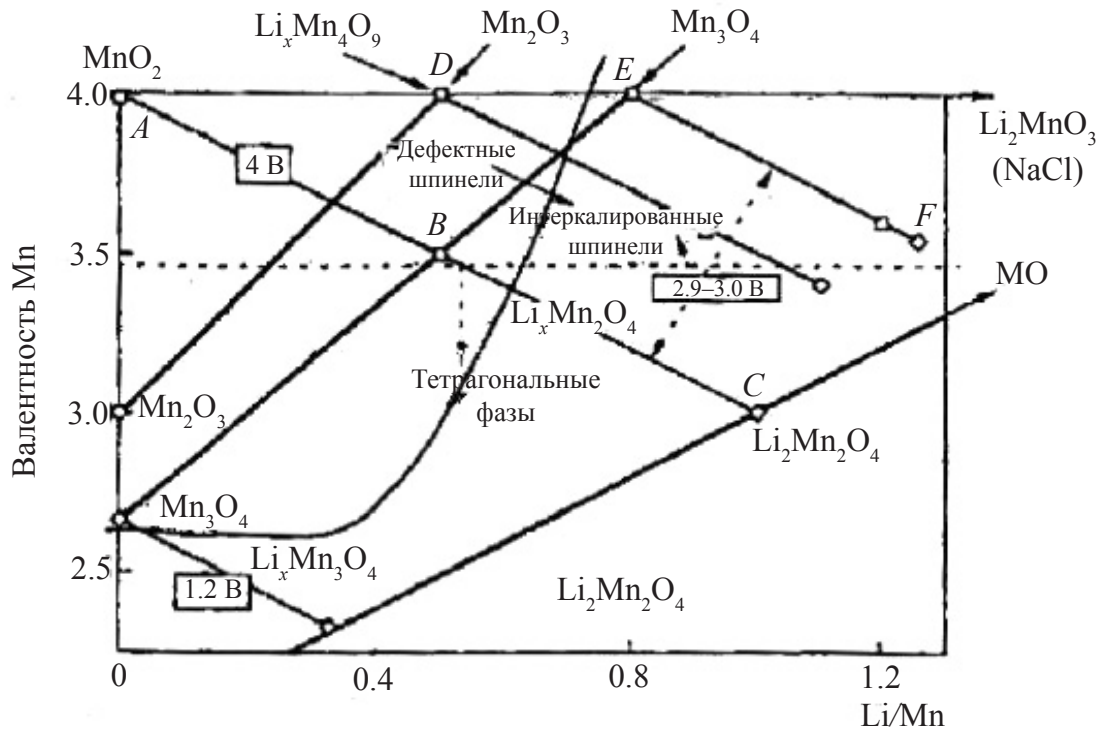


Рис 5. Диаграмма состав-валентность для системы Li–Mn–O. Известные фазы со структурой шпинели обозначены кубиками (кубические) и ромбами (тетрагональные), в том числе: А –  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>; В – LiMnO<sub>4</sub>; С – Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; D – Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>9</sub>; E – Li<sub>4</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Горизонтальная пунктирная линия отделяет области кубических и тетрагональных структур [18]

Fig. 5. Figure composition-valence for Li–Mn–O system. The known phases with spinel structure were marked by cubes (cubic) and diamond (tetragonal), including: A –  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>; B – LiMnO<sub>4</sub>; C – Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; D – Li<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>9</sub>; E – Li<sub>4</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. The horizontal dotted line separates the areas of cubic and tetragonal structures [18]

каляция в зоне шпинелей требует подачи потенциала, превышающего 4 В [12–14].

Принято считать, что переход из кубической в тетрагональную фазу является одним из важнейших факторов, вызывающих потери в обратимой ёмкости  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Тетрагональные искажения в марганцевых шпинелях, приводящие к образованию структуры гаусманнита, обусловлены эффектом Яна – Теллера. Известно, что симметрия понижается, когда количество  $\text{Mn}^{3+}$  в шпинели превышает 50%. В результате удалось установить, что как для состава с  $a = 0$  (стехиометрическая шпинель), так и для шпинели с избытком лития ( $a = 0.23$ ) процесс интеркаляции сопровождается появлением тетрагональной фазы, хотя во втором случае этот эффект, разумеется, значительно ослаблен.

Циклированию  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  в области 4 В плато соответствует теоретическая ёмкость 148 мА·ч/г. В реальных ячейках такое значение ёмкости не достигается, обычно оно составляет 120 мА·ч/г, или ~81% от теоретического значения. Теоретические значения могут быть достигнуты только при очень низких плотностях тока, хотя и при этих условиях длительное циклирование сопровождается снижением ёмкости.

При помощи нейтронографии было установлено, что источником ёмкостных потерь является большое количество остаточного лития в  $\text{LiMnO}_2$  ( $\text{Li}_{0.28}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ). Интересным является то, что проводимость катода в процессе интеркаляции-деинтеркаляции меняется незначительно. Во всяком случае, перехода в металлоподобное состоя-

ние, аналогично тому, как это происходит с  $\text{LiCoO}_2$ , в  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , не наблюдается.

Делаются попытки теоретически предсказать возможные пути влияния на ёмкостные характеристики. Так, на основании зонных расчётов сделан вывод о том, что таким путём является усиление связи  $\text{Mn-O}$ . Электрохимический процесс в области 4 В плато протекает в два этапа. Озуку и др. [19] установили, что в интервале составов  $0.27 < x < 0.6$  в восстановлении участвуют две кубические фазы  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $a_1 = 0.8945$  нм,  $a_2 = 0.8142$  нм); на разрядной кривой им соответствуют потенциалы 4.11 и 3.94 В. В интервале концентраций лития  $0.6 < x < 1$  шпинель является однофазной. По данным работы [19], двухфазная область существует при концентрациях лития  $0.1 < x < 0.45$ , а при  $0.45 < x < 1$  реакция протекает в однофазном режиме. Авторы утверждают, что потери ёмкости при циклировании происходят именно в двухфазной области и связывают это со структурной нестабильностью двухфазной шпинели.

Причиной этого явления авторы считают напряжения, которые возникают в решётке шпинели в процессе интеркаляции-деинтеркаляции и которые им удалось уменьшить, заменив часть марганца в шпинели железом ( $\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ ). В других работах высказывается иной взгляд на природу процессов, приводящих к деградации шпинельного электрода в области 4 В плато. Ячейка с электродом из  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  может циклироваться сотни раз даже при больших плотностях тока. Небольшие потери ёмкости связаны, по крайней мере частично, со структурной деградацией в конце процесса разряда (3.4 В) (рис. 6), которая вызвана образованием на поверхности частиц  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Присутствие этой фазы является, по мнению авторов, результатом выделения  $\text{MnO}$  из  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , являющегося продуктом перезаряда шпинельного электрода.

Предполагается, что основными причинами деградации катодного материала при внедрении в него лития в области концентрации, соответствующей 3 В, являются пе-

реход из кубической в тетрагональную фазу (в  $\sim 10$  раз по сравнению с 4 В областью) и связанное с этим снижение циклируемости.

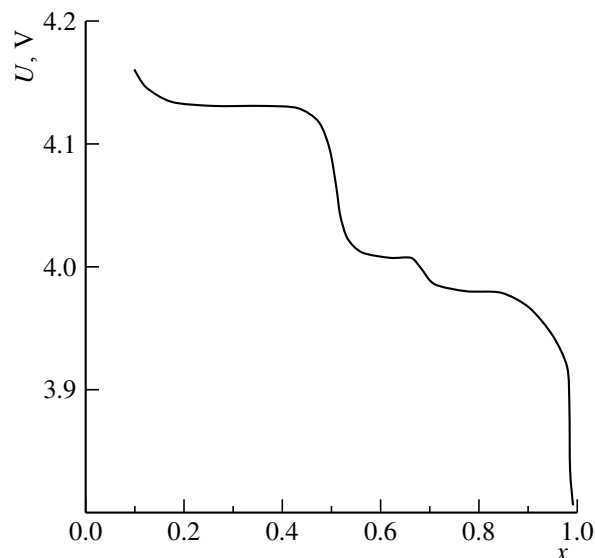


Рис. 6. Зависимость напряжения от состава  $\text{Li}_x\text{MnO}_{2+d}\text{O}_4$  при  $0^\circ\text{C}$  [19]

Fig. 6. Voltage dependence on the composition of  $\text{Li}_x\text{MnO}_{2+d}\text{O}_4$  at  $0^\circ\text{C}$  [19]

В качестве ещё одной причины плохой циклируемости  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  в области 3 В плато называется асимметрия процессов расширения-сжатия решётки  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  в ходе электрохимической интеркаляции и деинтеркаляции, вызванная эффектом Яна – Теллера. В работах [19, 20] из первых принципов анализируются источники больших объёмных изменений (5.6%), сопровождающих переход от  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  к  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ , такие как интеркаляция дополнительных ионов лития, эффект Яна – Теллера и внедрение антисвязывающих электронов  $d$ -орбитали  $\text{Mn}$ .

Традиционный способ получения шпинелей – отжиг соединений лития, таких как  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{NO}_3$ ,  $\text{LiI}$ , с оксидами, ацетатами или гидроксидами марганца на воздухе. Отжиг производится либо при температурах  $700\text{--}900^\circ\text{C}$ , либо при  $400\text{--}500^\circ\text{C}$ . Температура отжига оказывает влияние как на морфологию получаемого продукта, так и на его структурные характеристики. В частности, методом рентгеновской

абсорбционной спектроскопии дольной тонкой структуры (XAFS) было установлено, что изменение в длинах связей Mn–Mn, происходящее в процессе разряда, для HT (High temperatur)-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> существенно больше, чем для LT (low temperature)-LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [21]. Попутно можно отметить, что авторы [21] наблюдали монотонное уменьшение параметра кубической решётки Li[Li<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>]O<sub>4</sub> в процессе потенциостатического окисления при 4.35 В, в то время как изменение параметра решётки равновесного продукта, полученного термически из MnOОН и LiОН, в зависимости от содержания лития прямо противоположно.

Кроме того, существенное влияние на качество катодного материала оказывает и совершенство кислородной подрешётки.

В настоящее время усилия большого числа исследователей направлены на разработку низкотемпературных методик, базирующихся в основном на прекурсорных и золь-гель-методах. Золь-гель-метод позволяет получить субмикронные порошки с малой дисперсией частиц по размерам. Установлено, что степень кристалличности возрастает при повышении температуры отжига или уровня кислотности среды, что сопровождается увеличением ёмкости. Понижение температуры способствует получению материала с большой удельной поверхностью, при этом наблюдается улучшение циклируемости.

Другими способами понижения температуры являются механохимия, позволяющая получать высокодисперсный материал с хорошими электродными свойствами, и гидротермальный метод. Только многократное циклирование в диапазоне 4 В приводит к ухудшению характеристик, что, возможно, происходит вследствие потери шпинели кислорода при высоких потенциалах [21]. Использование литиевых источников тока при повышенных рабочих температурах предъявляет особые требования к характеристикам шпинели Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4+d</sub>. В некоторых работах приводятся данные, свидетель-

ствующие о положительном влиянии одно-временных добавок алюминия и фтора.

Широко изучается возможность воздействия на катодные свойства шпинели за счёт частичного марганца в LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> другими элементами. Однако результаты большинства работ не показали сколь-либо значительного улучшения свойств по сравнению с простой литий-марганцевой шпинелью. Так, в некоторых работах, где систематически изучены электрохимические свойства LiM<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (M – Ti, Ge, Fe, Zn, Ni) в диапазоне напряжений 3.5–4.5 В, показано, что и двух-, и трёхвалентные легирующие элементы удельную ёмкость только уменьшают, а на циклируемость не влияют. Так, для состава с  $x = 0.5$  коэффициент диффузии лития на порядок меньше, чем для литий-марганцевой шпинели [20–21].

#### 4. ПРЕИМУЩЕСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Оксиды переходных металлов, благодаря тому, что проявляют полупроводниковые, ферромагнитные, сегнетоэлектрические, электрохромные, фотохромные и другие функциональные свойства, представляют вещества, перспективные для изготовления плёночных структур с новыми электрическими, магнитными и оптическими характеристиками. Обусловливается это наличием в атомах переходных элементов незавершённых *d*-электронных оболочек и, как следствие, широкого набора валентных состояний атомов. Оксиды *d*-металлов и комплексные соединения на их основе занимают особое место среди их соединений. Оксиды переходных металлов, имеющих ширину запрещённой зоны – 1–5 эВ, занимают промежуточное положение между полупроводниками и диэлектриками. Целый ряд оксидов, однако, проявляют свойства металлов и полуметаллов – в основном состоянии или на металлической стороне фазового перехода металл-полупроводник. Важную роль в свойствах этих соединений играют дефекты собственной и примесной при-

роды. Способность переходных элементов менять валентное состояние, наличие неподеленных пар электронов у атомов кислорода, легкость обмена кислородом с окружающей средой, различные примесные центры создают разнообразие дефектов, которые, образуя дискретные уровни в запрещенной зоне, существенно влияют на физико-химические свойства рассматриваемых веществ. Различают два класса оксидов переходных металлов: оксиды, в которых ион металла имеет  $d0$  – электронную конфигурацию, и оксиды с частично заполненной  $d$ -оболочкой. Первый класс оксидов имеет заполненную  $2p$ -валентную зону кислорода и пустую  $d$ -зону проводимости металла. Энергетические щели находятся в интервале 3–5 эВ. Многие из них теряют кислород при высоких температурах, становясь нестехиометрическими. Потеря кислорода или включение в эти оксиды атомов электроположительного металла сопровождается переходом электронов в зону проводимости. Природа электронной проводимости материала зависит от силы электрон-фононного взаимодействия и от ширины зоны проводимости, получаемой из  $d$ -состояний металла [22].

Примеры различных типов оксидов переходных металлов (рис. 7):

– оксиды  $d0$ -металлов  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ;

– при допировании или слабом восстановлении проявляют примесную проводимость  $n$ -типа;

– оксиды  $dn$ -металлов  $\text{TiO}$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Ti}_5\text{O}_9$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_3\text{O}_5$ ,  $\text{V}_4\text{O}_7$ ,  $\text{VO}_2$ ,

– металлические парамагнетики Паули, проявляющие температурно-индуцированный переход неметалл-металл  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;

– ОПМ (оксиды переходных металлов), содержащие частично заполненные  $d$ -состояния, могут обладать свойствами металлов или полупроводников.

Различают два типа металлического поведения: одно обусловлено сильным кати-

он-катионным взаимодействием, возникающим в результате незначительного расстояния катион-катион, а другое обусловлено сильным катион-анионным взаимодействием, возникающим в результате большого ковалентного смещения  $2p$ -орбиталей кислорода с  $d$ -орбиталями катиона.

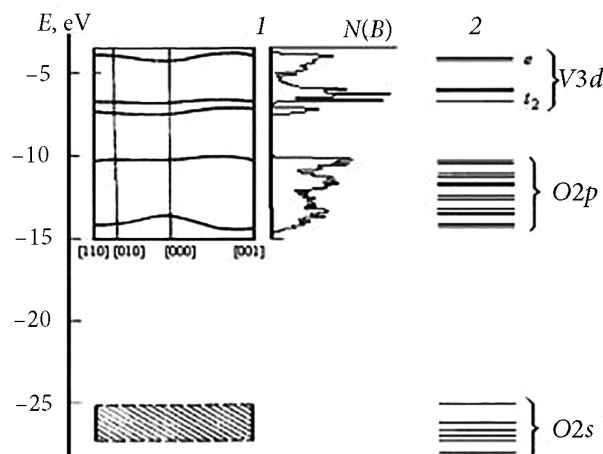


Рис. 7. Зонная структура  $\text{V}_2\text{O}_5$  (1) и энергетическая диаграмма кластера  $\text{VO}_6$  (2) [23]

Fig. 7. Zone structure of  $\text{V}_2\text{O}_5$  (1) and energy diagram of  $\text{VO}_6$  (2) cluster [23]

К переходным относятся элементы, в электронных структурах которых заполняются  $d$ - и  $f$ -подуровни. Любые  $d$ -орбитали в пространстве выходят далеко за пределы атома или иона, поэтому электроны на них подвергаются сильному воздействию координационного окружения (рис. 8).

Одновременно сами  $d$ -электроны сильно влияют на соседние атомы и ионы. Напротив,  $4f$ -орбитали расположены довольно глубоко внутри электронной оболочки атома или иона и довольно сильно экранируются внешними  $5s$ - и  $5p$ -электронами. Поэтому взаимодействие  $4f$ -электронов с соседними атомами или ионами мало отражается на химических свойствах, например, лантанидов. Это является причиной близости химических свойств лантанидов.  $d$ -элементы же по химическим свойствам значительно отличаются друг от друга.

Наиболее важными общими свойствами, которые отличают переходные металлы, являются следующие:

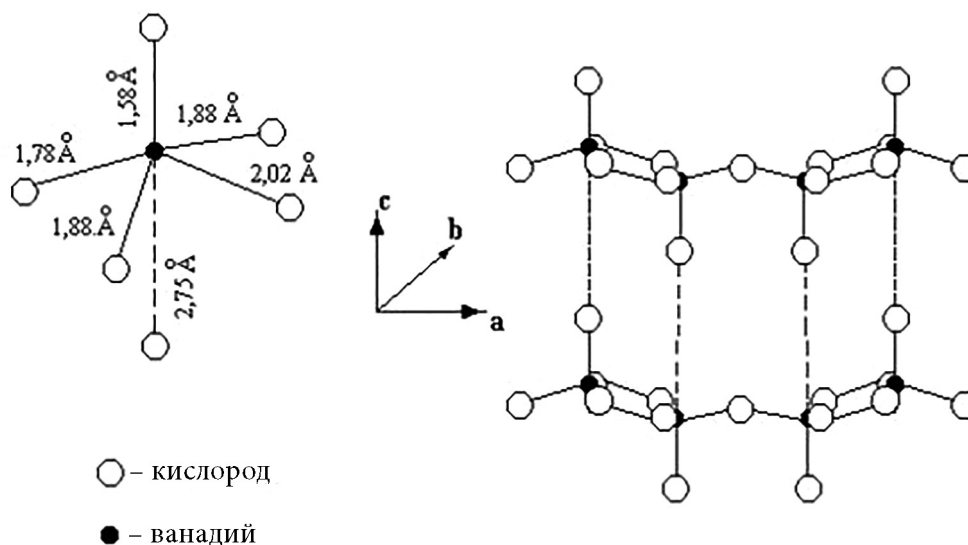


Рис. 8. Основной блок структуры  $V_2O_5$  и проекция структуры  $V_2O_5$  на плоскость (010) [23]

Fig. 8. The main block of the  $V_2O_5$  structure and  $V_2O_5$  structure projection on plane [23]

1) значительная твердость, прочность, высокая температура плавления и кипения, высокая проводимость, способность образовывать разнообразные сплавы;

2) широкий набор степеней окисления, кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств их соединений;

3) незавершённые конфигурации  $d$ -орбиталей обуславливают особенности магнитного поведения их соединений;

4) соединения переходных элементов чаще окрашены, чем непереходных;

5) наличие нестехиометрических соединений, не отвечающих целочисленным формальным валентным состояниям  $d$ -элементов;

6) кластерная структура ряда соединений;

7) образование комплексных соединений с акцепторными лигандами (карбонилы, цианиды, нитрозилов и др.) и  $\pi$ -комплексов (сэндвичевые соединения типа ферроцена, дибензолхрома и т. д.), в которых степень окисления  $d$ -элемента равна нулю или принимает отрицательные значения;

8) соединения переходных металлов с водородом являются в большинстве случаев фазами внедрения.

Близость энергии свободных  $np$ -орбиталей к энергиям занятых электронами валентных  $ns$ - и  $(n-1)d$ -орбиталей и участие атомных орбиталей всех типов связи с лигандами, так называемых координационных связей с ярко выраженной делокализацией и многоцентровым характером молекулярных орбиталей, обычно не выполняется правило четности; атомы  $d$ -элементов часто имеют высокие координационные числа и способны находиться в высоком ( $6+$ ,  $7+$ ,  $10+$ ) валентном состоянии, образуя комплексные анионы [22].

## 5. РОЛЬ УГЛЕРОДНОЙ ДОБАВКИ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ ОКСИДНЫХ КАТОДОВ ЛИА

Углеродные материалы (УМ) весьма широко используются в различных областях науки и техники, что предопределяет неослабевающий интерес к ним со стороны исследователей. Представления о структуре и свойствах различных форм углерода и их производных постоянно развиваются и систематизируются, что нашло отражение в ряде монографий и обзоров [24–26]. Слоистая структура таких углеродных ма-



териалов как графит и углеродные волокна позволяет получать на их основе соединения внедрения с различными интеркалирующими агентами (анионы и молекулы кислот, катионы металлов, кислородсодержащие соединения и др.) [27]. В последние десятилетия прогресс модифицирования углерода через образование соединений внедрения графита (СВГ) позволил создать новые материалы с уникальным сочетанием физико-химических свойств.

В традиционных технологиях изготовления катодных материалов на основе оксидов переходных металлов в их состав с целью увеличения их электропроводности вводят графиты, сажи и другие углеродные материалы. Однако, как оказалось, углерод, в частности графит, сам способен участвовать в электрохимических превращениях и образовывать соединения типа  $Me_xC_6$ , где  $Me = Li, Ca, Ln$  и др.

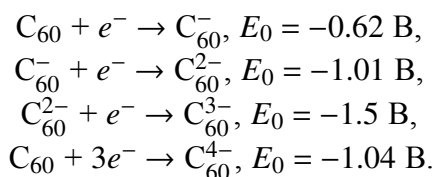
В отличие от обычного графита, углеродные нанотрубки позволяют получить обратимую удельную ёмкость 80–640  $mA \times \text{ч}/г$  ( $Li_{0.2}C_6 - Li_{1.7}C_6$ ) и 450–600  $mA \times \text{ч}/г$  ( $Li_{1.2}C_6 - Li_{1.6}C_6$ ) соответственно. Удельная ёмкость может быть увеличена до 790 и 1000  $mA \cdot \text{ч}/г$  ( $Li_{2.1}C_6$  и  $Li_{2.7}C_6$ ) при проведении дополнительно химического травления [28].

Однако реальная удельная ёмкость значительно ниже вследствие графеноподобной структуры углеродной нанотрубки (УНТ). Некоторые учёные пытались изготовить микроструктуры УНТ с улучшенными электрохимическими свойствами. Например, одномерный массив высокоориентированных УНТ был получен методом химического осаждения (CVD). Примечательно, что если синтезировать трубку в трубке (УНТ диаметром 20 нм в матрично синтезированных УНТ диаметром 250) то удельная ёмкость возрастает по сравнению с матричными УНТ. Это связано с тем, что внутренние каналы создают больше электрохимически активных центров для интеркаляции ионов лития. Очевидно, что прямым путём к увеличению удельной ёмкости является

изготовление композитных электродов УНТ с другими материалами. В таких гибридных системах нанотрубки действуют как эффективный буфер, ограничивающий влияние механических напряжений, вызванных изменением объёма при циклировании [29].

Ионы лития могут внедряться по механизму интеркаляции в  $LiC_6$ , адсорбироваться и накапливаться на обеих поверхностях, на краях слоя и ковалентных участках, в нанопоровых полостях и дефектных местах, в промежуточном слое и пустотах.

Реакция образования металлопроизводных фуллеренов  $C_{60}M_x$  может протекать как по механизму присоединения атомов металла к углеродным атомам (экзоэдральный механизм), так и по механизму внедрения (эндоэдральный). При этом «х» в молекуле  $C_{60}M_x$  может меняться от 0 до 30 и более. Известно, что в присутствии допирующих катионов  $Li^+$  в области потенциалов от  $-1.6$  до  $+1.0$  В электровосстановление фуллерена  $C_{60}$  сопровождается образованием сольватированных анионов:



(Значения равновесного стандартного потенциала даны по водородной шкале.)

Стандартный равновесный потенциал  $C_{60}/LiC_{60} = -1.1$  В,  $\Delta G_{\text{гидр}}^0 = -500$  кДж/моль [30].

Таким образом, направление исследований должно быть сконцентрировано на поисках более эффективных методов контроля размера, морфологии, количества и распределения функциональных компонентов и улучшения взаимодействий в пограничном слое.

Сферическая сопряженная ненасыщенная система (фуллерен)  $C_n$  ( $n > 20$ ) представляет собой образование из выпуклых замкнутых многогранников из атомов углерода, имеющих пятиугольные или шестиугольные грани. Атомам углерода в незаме-

ценных фуллеренах свойственно находиться в  $sp^2$ -гибридном состоянии с координационным числом 3. Наиболее полно изучен фуллерен  $C_{60}$

Однако связь С–С, являющаяся общей стороной для двух шестиугольников, составляет 1.39 Å, а связь С–С, общая для шести- и пятиугольника, длиннее и равна 1.44 Å. Кроме того, связь первого типа двойная, а второго – одинарная, что существенно для химии фуллерена  $C_{60}$  (рис. 9). Следующим по распространенности является фуллерен  $C_{70}$ , отличающийся от фуллерена  $C_{60}$  вставкой пояса из 10 атомов углерода в экваториальную область  $C_{60}$ , в результате чего молекула  $C_{70}$  оказывается вытянутой [31].

Фуллерены получают чаще всего электродуговым или электроннолучевым способом, а также посредством лазерного распыления графита в гелиевой атмосфере. Сажа, которая конденсируется на поверхности реактора, обрабатывается в кипящем бензоле, толуоле, ксилоле или прочих органических растворителях. Раствор выпаривается, образуя черный конденсат, на десять-пятнадцать процентов состоящий из фуллеренов  $C_{70}$  и  $C_{60}$ , а также очень небольшого количества высших фуллеренов. Соотношение между разными фуллеренами может варьироваться, это зависит от параметров синтеза,

однако обычно  $C_{60}$  преобладает, его больше в несколько раз. Среди высших более всего  $C_{78}$ ,  $C_{76}$  и  $C_{84}$ . Особый интерес представляют различные классы производных фуллеренов: металлофуллерены и гетерофуллерены (продукты взаимодействия их с галогенами, водородом, продукты присоединения органических радикалов). Важно, что молекула  $C_{60}$  способна присоединять до 48 заместителей, не разрушая углеродного каркаса. Так, например, получен  $C_{60}F_{48}$ . Способность фуллеренов и их производных поглощать ультрафиолетовое излучение, высокая электроноакцепторная способность позволяют применять их в фотосенсорах, солнечных батареях, устройствах разнообразной молекулярной электроники, в биологии и медицине как противовирусные и противомикробные средства, как агенты в фотодинамической терапии, в качестве катализаторов для синтеза алмазов, сверхпроводящих материалов, а также в качестве красителей для копировальных машин, синтеза металлов и сплавов с новыми свойствами используемых для электродов, способных запасать примерно в пять раз большее количество водорода, в отличие от электродов никель-металлогидридных аккумуляторов.

Кроме того, такие батареи характеризуются более высокой эффективностью, ма-

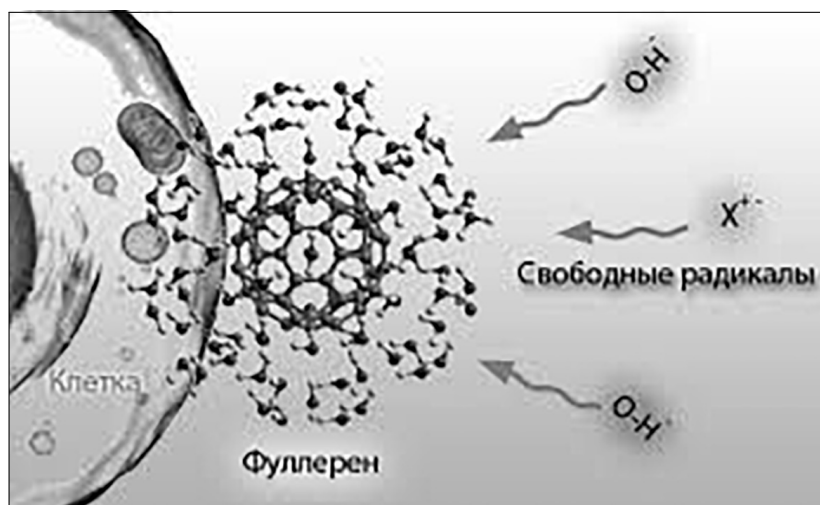


Рис. 9. Реакционная способность молекулы фуллерена [39]

Fig. 9. The reactivity of the fullerene molecule [39]

лым весом, а также экологической и санитарной безопасностью по сравнению с ЛИТ. Такие аккумуляторы могут найти широкое применение для питания персональных компьютеров и слуховых аппаратов, в качестве основы для создания запоминающей среды со сверхвысокой плотностью информации.

Фуллерены представляют большой интерес в качестве основы для производства аккумуляторных батарей, принцип действия которых основан на реакции присоединения водорода, что приводит к меньшим необратимым изменениям структуры по сравнению с гексагональным графитом, а значит, и количество циклов заряд-разряд аккумулятора увеличится. В ТГ может проникнуть больше ионов лития, что означает увеличение удельной ёмкости ЛИА с электродом из ТГ [32].

## 6. ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФТОРПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ В КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ, ИХ СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Большой интерес к полигалогенфуллеренам и более чем десятилетнее изучение галогенирования фуллеренов привели к разработке эффективных методов синтеза полифтор-, полихлор- и полибромфуллеренов [33]. Установлено строение выделенных индивидуальных полигалогенпроизводных фуллеренов.

На основе полифторфуллеренов были впервые синтезированы соединения с ароматическим аннуленовым фрагментом, содержащие сопряжённые связи C=C только в транс-конфигурации. Неоднократно высказываемые предположения о перспективности использования полигалогенфуллеренов для получения донорно-акцепторных диад с улучшенными электроакцепторными свойствами и для создания на их основе молекулярных устройств стимулировали изучение окислительно-восстановительного, электрохимического и фотофизического

го поведения полигалогенфуллеренов и их производных (рис. 10, 11).

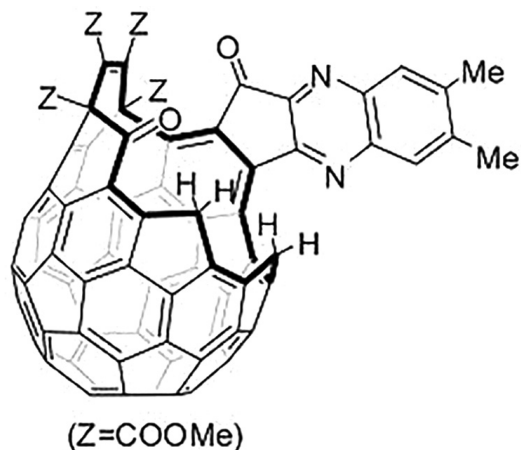


Рис. 10. Схема возможных направлений проявления реакционной способности модели фуллерена [40, 41]

Fig. 10. Scheme of possible directions of the reactivity manifestation of fullerene model [40, 41]

Для проектирования новых материалов на основе полигалогенфуллеренов необходимо знание как физических, так и химических свойств этих соединений [34].

Фуллерены как полиненасыщенные соединения склонны вступать в реакции радикального и нуклеофильного присоединения, циклоприсоединения, но они крайне редко взаимодействуют с сильными электрофильными реагентами. Для получения полигалогенфуллеренов обычно используют реакции фуллерена с широким набором галогенирующих агентов. Хотя число возможных геометрических изомеров полигалогенфуллеренов чрезвычайно велико, получены лишь немногие из них.

Полифторпроизводные фуллерена C<sub>60</sub> [35], наиболее многочисленные среди выделенных и охарактеризованных полигалогенфуллеренов, могут быть получены фторированием фуллерена молекулярным фтором непосредственно или в матрице фторид содержащих материалов; фторидами переходных металлов в высоких степенях окисления; фторированием полихлор- и полибромфуллеренов. Исследована структура соединения C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> с группой симметрии C<sub>3v</sub>, трёх изомеров C<sub>60</sub>F<sub>36</sub> (T-, C<sub>3</sub> и C<sub>1</sub> симметрии),

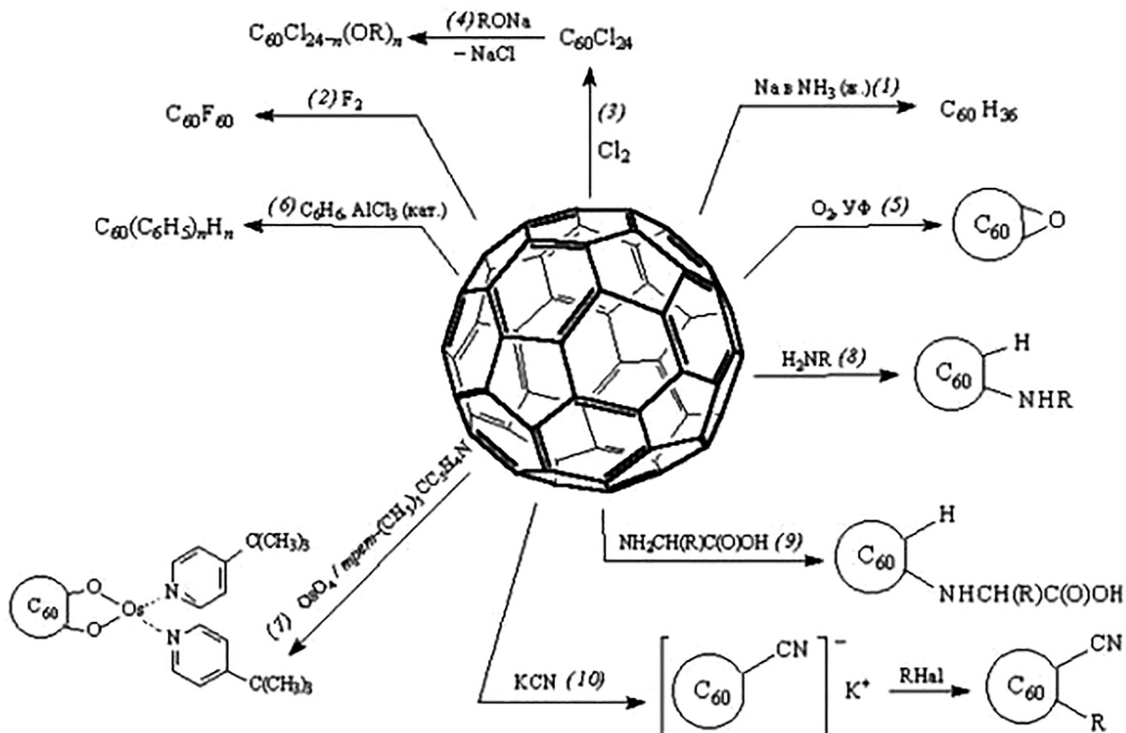


Рис. 11. Реакционная активность фуллерепа [40, 41]

Fig. 11. Reactivity of fullerene [40, 41]

$D_3$  и  $S_6$  изомеров  $C_{60}F_{48}$ . Выделены и частично охарактеризованы полифторфуллерены  $C_{60}F_{2n}$  ( $n = 1-4$ ),  $C_sC_{60}F_{16}$ ,  $D_{5d}C_{60}F_{20}$ ,  $T_hC_{60}F_{24}$ ,  $C_{60}F_{38}$

Реакция фуллерепа с молекулярным фтором происходит по радикальному механизму. При использовании в качестве фторирующих агентов фторидов металлов, находящихся в высоких степенях окисления, реакция протекает по механизму одноэлектронного окисления фуллерепа (и продуктов его частичного фторирования) катионами металла с последующим присоединением фторид-иона к промежуточному катион-радикалу. На это указывает зависимость степени фторирования фуллерепа от потенциала окисления металла. Селективное образование полифторфуллеренов  $C_{60}F_{18}$ ,  $C_{60}F_{36}$  и  $C_{60}F_{48}$  наблюдается и при проведении реакции фуллерепа с фтором в матрицах фторидов ряда металлов с невысокой степенью окисления.

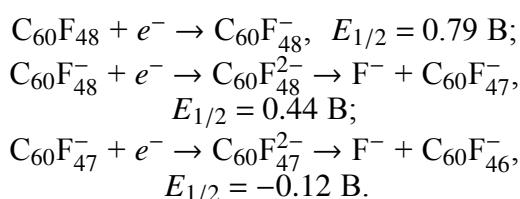
Преимуществом такого подхода к технологии синтеза является возможность про-

ведения синтеза полифторфуллеренов в точном режиме, что важно при разработке промышленных установок.

При фторировании полигалогенфуллеренов в мягких условиях образуется термодинамически нестабильный, но кинетически устойчивый  $T_h-C_{60}F_{24}$ .

Известно, что фуллерен  $C_{60}$  при первом потенциале полуволны  $E_{1/2}^1 = -0.59$  В (в  $CH_2Cl$  по отношению к насыщенному каломельному электроду) образует анион-радикал  $C_{60}^-$ . Присоединение электроотрицательных групп к фуллереновому каркасу в целом приводит его к увеличению электроноакцепторных свойств. Его восстановительный потенциал смещается в область больших положительных величин; для  $C_{60}F_{48}$  на 1.38 В. Высокое сродство к электрону полифторфуллеренов иллюстрирует факт масс-спектрометрического обнаружения продуктов фторирования в газовой фазе: долгоживущих дианионов  $C_{60}F_{48}^{2-}$  трианиона  $C_{60}F_{18}^{3-}$ .

Восстановление  $C_{60}F_{48}$  при потенциалах  $E_{1/2}^{II} = 0.44$ ,  $E_{1/2}^{III} = 0.37$  и  $E_{1/2}^{IV} = -0.12$  В ( $CH_2Cl_2$ , н.к.э.) протекает необратимо и сопровождающиеся дефторированием полифторфуллеренов. Степень дефторирования обычно определяется силой восстановительного агента и возможностью протекания параллельных процессов замещения и присоединения. Согласно данным масс-спектрометрии реакции, протекающие при последовательном восстановлении  $C_{60}F_{48}$ , можно представить следующей схемой:



Отметим, что процесс на этом не останавливается: со временем доля полифторфуллеренов с меньшим числом атомов фтора возрастает.

Окислительно-восстановительные потенциалы полифторфуллеренов монотонно возрастают по мере увеличения числа при-

соединённых атомов фтора, а также при введении в молекулу других электроноакцепторных фрагментов (табл. 4).

Величина потенциала зависит, кроме того, от расположения атомов фтора на фуллереновом каркасе. Из трёх изученных изомеров  $C_{60}F_{36}$  восстановление наиболее трудно протекает в случае *T*-изомера,  $C_1$  и  $C_3$  изомеры восстанавливаются при значениях на 30 и 80 мВ больше. Этот факт коррелирует с повышенной химической стабильностью изомера *T*- $C_{60}F_{36}$  относительно  $C_1$  и  $C_3$  изомеров [35].

#### 7. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СЛОЯ $La_yMn_{1-y}O_2(C_{60})_n$ НА ПОВЕРХНОСТИ $MnO_2$ -ЭЛЕКТРОДА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ЕГО В ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ АПРОТОННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ЛИТИЯ

Согласно результатам исследования редокс-активности фуллерена  $C_{60}$  в диметилформамидных растворах солей лантана и лития в циклическом потенциодина-

Таблица 4 / Table 4

Окислительно-восстановительные потенциалы полифторфуллеренов и некоторых их производных (в  $CH_2Cl_2$ )  
The redox potentials of polypropylene and some of its derivatives (in  $CH_2Cl_2$ )

| Соединение                           | $E_{1/2}$ , В           |                              |
|--------------------------------------|-------------------------|------------------------------|
|                                      | (относительный, н.к.э.) | относительно $C_{60}/C_{60}$ |
| $C_{60}$                             | -0.59                   | 0.00                         |
| $C_{60}F_2$                          | -0.55                   | 0.04                         |
| $C_{60}F_4$                          | -0.51                   | 0.08                         |
| $C_{60}F_{18}$                       | -0.33                   | 0.26                         |
| $C_{60}F_{18}O$                      | -0.28                   | 0.31                         |
| $C_{60}F_{15}[C(CO_2Et)_2CO_2R]^*_3$ | -0.10 – (-0.0054)       | 0.49–0.51                    |
| <i>T</i> - $C_{60}F_{36}$            | 0.04                    | 0.63                         |
| $C_1$ - $C_{60}F_{36}$               | 0.07                    | 0.66                         |
| $C_3$ - $C_{60}F_{36}$               | 0.12                    | 0.71                         |
| $C_{60}F_{36}^b$                     | 0.24                    | 0.82                         |
| $C_{60}F_{48}$                       | 0.78                    | 1.38                         |

Примечание. \*R = Et, пирен-, перилен, ферроцен- или тетрагифульваленсодержащие фрагменты; <sup>b</sup> – смесь изомеров *T*- $C_{60}F_{36}$  и  $C_3$ - $C_{60}F_{36}$  (1:10).

мическом режиме пики их электровосстановления-электроокисления на ЦПДК (циклические потенциодинамические кривые) (100 мВ/с) смещаются до  $-0.9 \dots -2.3$  В: обладая объёмной, турбостратной структурой, они обратимо восстанавливаются, образуя стабильные мультианионы, и способны поглощать значительные количества высокоотрицательных катионов металлов (лантан, литий) за счёт наличия между молекулами в решётке довольно объёмных пустот, встраиваясь в них ионы  $\text{Li}^+$  образуют экзодральные соединения ионного строения состава  $\text{M}_3\text{C}_{60}$ . Внутри самих молекул  $\text{C}_{60}$  также много пустот. Поэтому  $\text{C}_{60}$  способен образовывать как экзо-, так и эндодральные соединения. Эндодральные соединения включения характерны для лантана –  $\text{La}_x\text{C}_{60}$ . Металл (La) не может выйти из углеродного каркаса, при этом влияет на электронное состояние и реакционную способность углеродного каркаса. При катодной обработке  $\text{MnO}_2$  в  $\text{C}_{60}$ , адсорбируясь на поверхности  $\text{MnO}_2$ , наряду с ионами лантана, участвует в процессе интеркалирования и способствует ускорению последующего процесса интеркалирования лития и накоплению его в модифицированном электроде состава  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$  с образованием соединения  $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$ , что подтверждается результатами электронной микроскопии (табл. 5) [36].

Ход ЦПДК  $\text{MnO}_2$  с модифицированным слоем  $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$  указывает на высокую обратимость процесса интеркалирования-деинтеркалирования лантана в фуллеренсодержащем растворе (рис. 12).

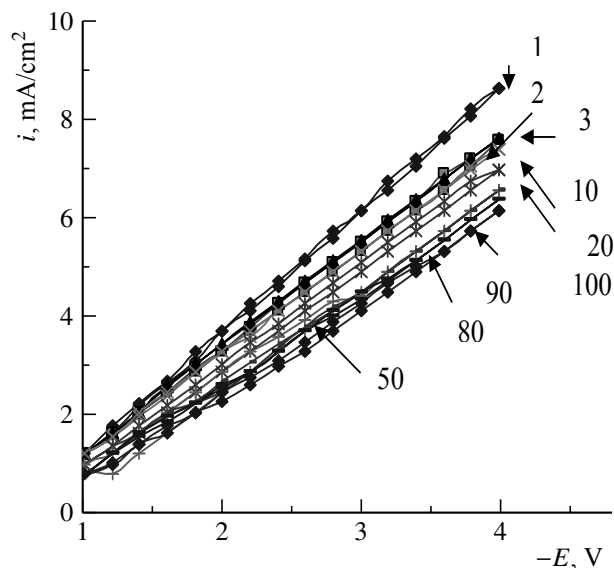


Рис. 12. ЦПДК  $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$ -электрода в 0.5 М растворе  $\text{La}(\text{OH}(\text{C}_4\text{H}_6\text{COO})_3$  в ДМФ с добавкой  $\text{C}_{60} = 28.1$  г/л (полученные в условиях лаборатории на базе Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А.) [36]

Fig. 12. CPC of  $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$ -electrode in 0.5 M  $\text{La}(\text{OH}(\text{C}_4\text{H}_6\text{COO})_3$  into DMF with addition  $\text{C}_{60} = 28.1$  г/л (it was obtained in the laboratory of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov) [36]

Плотность тока на первом цикле при смещении  $E$  от  $-1$  до  $-4$  В возрастает от 1.5 до 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . На 100-м цикле плотность тока при  $E_{\text{нач}} = -1$  В снижается до 1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , а при  $E_{\text{р}} = -4$  В составляет  $\sim 8$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Поляризирующее действие тока сказывается практически только на первых 10 циклах.

Согласно спектральным исследованиям (рис. 13),  $\text{C}_{60}$ , подобно другим высшим фуллеренам, адсорбируясь на  $\text{MnO}_2$ , «поглощает» два атома Mn благодаря взаимодействию неспаренного электрона, делокализо-

Таблица 5 / Table 5

Элементный состав электродов  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{La}_y\text{MnO}_2$ ,  $\text{La}_y\text{MnO}_2(\text{C}_{60})_n$ , %  
The elemental composition of  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{La}_y\text{MnO}_2$ ,  $\text{La}_y\text{MnO}_2(\text{C}_{60})_n$ -electrodes, %

| Материал электрода                                      | C    | Mn    | O     | La   | F |
|---|------|-------|-------|------|---|
| $\text{MnO}_2$  | 3.44 | 79.28 | 17.28 | –    | – |
| $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$                  | 3.54 | 75.58 | 20.38 | 0.5  | – |
| $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$ | 9.05 | 68.14 | 18.00 | 4.80 | – |

ванного по «клетке» фуллерена, с общим ядерным спином пары  $Mn_2^{n+}$ , в которой валентное состояние ионов марганца близко к  $2^+$ .

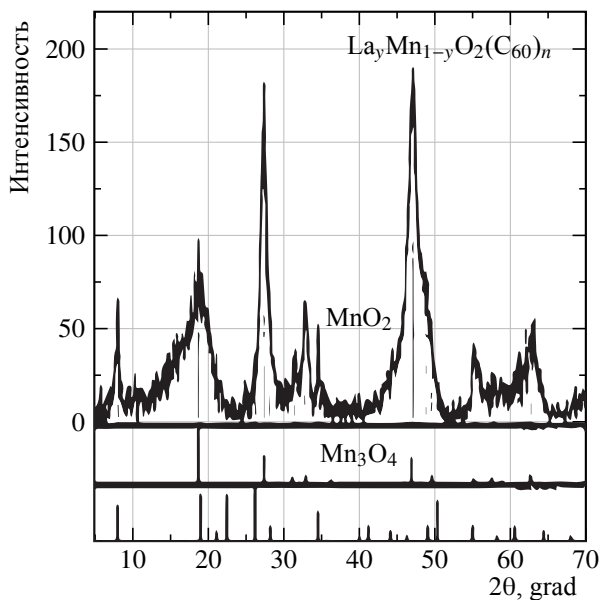


Рис. 13. Рентгеновские дифрактограммы  $La_yMn_{1-y}O_2(C60)_n$ -электрода (полученные в условиях лаборатории в Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург) [36]

Fig. 13. X-ray diffractograms of  $La_yMn_{1-y}O_2(C60)_n$ -electrode (it was obtained in the laboratory at the Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg) [36]

Дополнительная сверхтонкая структура указывает на неполную компенсацию спиновых магнитных моментов  $4f$ -электронов, перешедших на фуллереновый «каркас».

#### 8. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СЛОЯ $La_yMn_{1-y}O_{2-\delta}F_\delta$ НА $MnO_2$ -ЭЛЕКТРОДЕ ПРИ ВВЕДЕНИИ В РАСТВОР СОЛИ ЛАНТАНА ФТОРИД-ИОНОВ

Комплексные фториды лития, в частности с редкоземельными металлами, получили распространение в литиевых батареях, суперконденсаторах и других преобразователях и накопителях энергии нового поколения благодаря их высокой анионной проводимости, электрохимической ста-

бильности, пожаро- и взрывобезопасности их растворов в органических растворителях. Благодаря высокой энергии сольватации для них характерны синергетические эффекты и отрицательный температурный коэффициент электропроводности. Слабосвязанные фторид-ионы могут вносить значительный вклад в повышение ионной проводимости [37, 38].

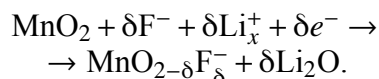
Ион фтора включается в подрешётку кислорода и меняется кинетика электронного переноса. Увеличение восстановительной способности приводит к увеличению внедрения ионов лития в глубь электрода. Фтор также способен окислять в электрическом разряде кислород, образуя фторид кислорода  $OF_2$  и диоксифторид  $O_2F_2$ . Во всех соединениях фтор проявляет степень окисления  $-1$ . Разница в заряде фтора ( $F^-$ ) ведёт к двукратному количеству фтора на аналогичном заряде переходного металла, что, в свою очередь, приведёт к возрастанию свободного объёма в структуре катодного материала и ускорению транспорта лития.

Основные преимущества модифицирования катодного материала фторидами:

- расширение объёма  $\sim 4.5\%$ , что способствует улучшению диффузии Li;
- высокая разность диапазона потенциалов;
- высокая удельная энергия.

Недостаток шпинелей, в состав которых не входит фтор, – это уменьшение объёма шпинели для внедрения ионов лития  $\sim 7\%$ , что, в свою очередь, ограничивает возможности катодного материала [29, 39–41].

Согласно ходу кривых  $i-t$  (рис. 14) на  $MnO_2$ -электроде скорость процесса интеркалирования лантана сильно зависит от концентрации вводимого в раствор LiF: при увеличении концентрации LiF от 0.875 до 3.4 г/л плотность тока на электроде снижается в 4 раза. Это может быть связано с протеканием реакции



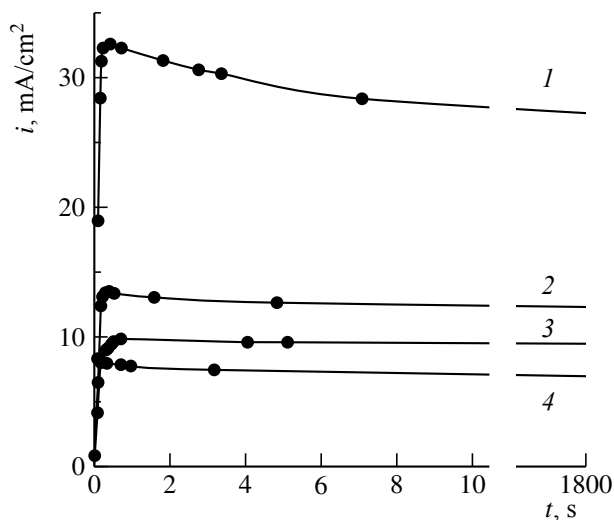


Рис. 14. Потенциостатические кривые  $\text{MnO}_2$ -электрода при  $E_k = -2.9$  В в 0.5 М растворе салицилата лантана в ДМФ с добавками фторида лития, г/л: 1 – 14, 2 – 7, 3 – 3.5, 4 – 1.75 (полученные в условиях лаборатории на базе Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А.) [36]

Fig. 14. Potentiostatic curves of  $\text{MnO}_2$ -electrode at  $E_c = -2.9$  V in 0.5 M solution of lanthanum salicylate in DMF with lithium fluoride additives, g/l: 1 – 14, 2 – 7, 3 – 3.5, 4 – 1.75 (it was obtained in the laboratory of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov) [36]

Во всех соединениях фтор проявляет степень окисления  $-1$ . Чтобы фтор проявлял положительную степень окисления, требуется создание эксимерных молекул или иные экстремальные условия. Это требует искусственной ионизации атомов фтора [42–47].

После катодной обработки в растворе салицилата лантана с добавками фторида лития бестоковые хронопотенциограммы показали, что потенциал при различных концентрациях добавки, начиная с насыщенного раствора 14 г/л до 1.75 г/л, изменялся от  $-0.85$  до  $-0.4$  В (рис. 15).

Исследование внедрения фторид-ионов в структуру диоксидно марганцевого электрода методом сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии показало изменение распределения соотношения компонентов в структуре катодного материала и изменения его фазового состава.

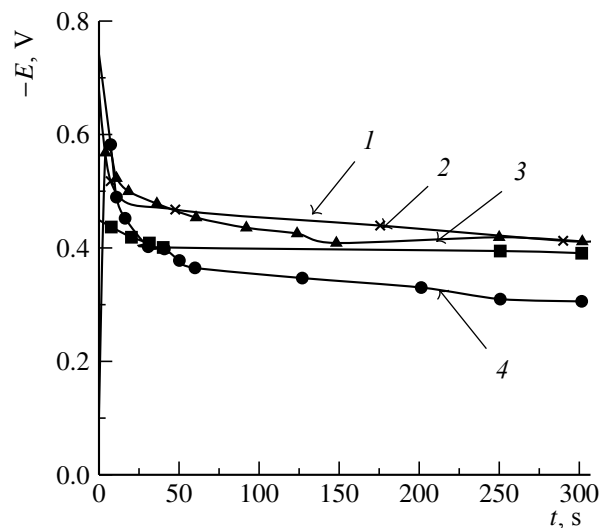


Рис. 15. Бестоковые хронопотенциограммы  $\text{MnO}_2$ -электрода в растворе салицилата La с различной концентрацией добавки LiF, г/л: 1 – 14; 2 – 7; 3 – 3.5; 4 – 1.75 (полученные в условиях лаборатории на базе Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А.) [36]

Fig. 15. Currentless chronopotentiometries of  $\text{MnO}_2$ -electrode in the lanthanum salicylate solution with different additiv concentrations of LiF, g/l: 1 – 14, 2 – 7, 3 – 3.5, 4 – 1.75 (it was obtained in the laboratory of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov) [36]

Зависимости кривых, снятых при различных потенциалах при прямом и обратном направлении тока, лежат в одной области значений. Величина токов уменьшается в отличие от фуллеренсодержащих растворов. Увеличение начального рабочего потенциала от  $-2$  до  $-4.5$  В способствует высокой обратимости. Присутствие фторидов в структуре катодного материала согласно данным по составу компонентов в катодном материале подтверждает, что фтор способен внедряться в кислородную подрешётку, в связи с этим изменяется относительное, в атомных % содержание лантана в модифицированном  $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\sigma}\text{F}_\sigma$ -электроде, уменьшается относительное содержание (в атомных %) марганца.

Скорость процесса (см. рис. 15) скачкообразно возрастает и достигает максимального значения при концентрации 14 г/л (насыщенный раствор). Образование и накопление продуктов взаимодействия ионов фтора с поверхностью идёт



предположительно путём послойного наращивания с образованием оксофторидов состава  $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\delta}\text{F}_\delta$  и  $\text{Li}_\delta\text{MnO}_{2-\delta}\text{F}_\delta$ .

Таблица 6 / Table 6

Кинетические характеристики  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\sigma}\text{F}_\sigma$ -электрода (концентрация LiF – 14 г/л)

Kinetic characteristics of the  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\sigma}\text{F}_\sigma$ -electrode (concentration of LiF – 14 g/l)

|  |                |
|--|----------------|
| $k_{\text{BLi}} = \Delta i / \Delta(1/\sqrt{t})$ , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{c}^{1/2}$<br>(константа внедрения)              | 0.096±0.002    |
| $C_{\text{Li}} \sqrt{D_{\text{Li}}}$ , $\text{моль}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{c}^{-1/2} \cdot 10^{-5}$<br>( $D$ – коэффициент диффузии) | 17.7±2<br>18±2 |
| $i(0)$ , $\text{mA}/\text{cm}^2$   | 30             |

При циклировании в потенциодинамическом режиме обнаружено значительное расширение диапазона рабочих токов на  $\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\delta}\text{F}_\delta$ -электроде в растворе  $\text{La}(\text{OH}-\text{C}_4\text{H}_6-\text{COO})_3$  в ДМФ с добавкой LiF. По мере накопления продуктов реакции возрастает величина  $\Delta E/\Delta i$ , однако после 80-го цикла процесс стабилизируется и переходит в стационарный режим.

## 9. СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЁМКОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

$\text{Li}_x\text{MnO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ ,  
 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$ ,  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-\delta}\text{F}_\delta$ ,  
 $\text{Li}_x\text{La}_y\text{MnO}_{2-\delta}\text{F}_\delta(\text{C}_{60})_n$

Будучи электрон-дефицитным соединением, фуллерен служит хорошим акцептором электронов и способен принимать от 1 до 6 электронов на 1 молекулу. Лантан, литий выступают в качестве доноров. В результате восстановительный потенциал может ( $E_{\text{восст}}^0 = -0.77$  В) смещаться почти на 1 В в положительную сторону для  $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$ .

Результаты исследования многокомпонентных фторидов на основе  $\text{LnF}_3$  с анионной проводимостью показали, что величина смещения падает при увеличении разности между радиусами ионов  $\text{Ln}^{3+}$  и катионов щелочного или щелочно-земельного металла ( $\Delta r$ ). Поляризационная ёмкость модифицированных электродов тем более резко меняется в первые 10–20 с, чем ниже кон-

центрация добавки, но при увеличении времени контакта с раствором ( $t = 20 \dots 120$  с) перестаёт зависеть от концентрации добавки и составляет величину  $\approx 32 \pm 2$  мкФ/см<sup>2</sup>, что на порядок выше, чем на начальном этапе ( $C_{\text{пол}} \approx 2.8 \pm 0.2$  мкФ/см<sup>2</sup>).

При более длительном контакте бестоковый потенциал сохраняет постоянное значение, и ёмкость электрода стабилизируется. Повышение стабильности заряда литированного диоксида марганца при модифицировании наряду с ионами лантана и его аналогов, фторид-ионами и фуллереном при потенциалах катодного внедрения щелочного металла обусловлено образованием на поверхности  $\text{MnO}_2$ -электрода слоя оксофторидов типа  $\text{MnO}_{2-\sigma}\text{F}_\sigma$ , которые отличаются высокой стабильностью структуры и явно выраженной устойчивостью к восстановительным процессам. Значительное накопление ионов в междоузлиях и возможность их диффузии внутри кристаллической решётки по вакансионному механизму создают благоприятные условия для захвата фторид-ионов кубическими центрами ионов  $\text{La}^{3+}$  и перехода последних в тетрагональную форму.

Полученные данные о влиянии состава модифицированного  $\text{MnO}_2$ -электрода (табл. 7) на его потенциал в разомкнутой цепи и при поляризации в рабочем растворе хорошо согласуются в части увеличения ёмкости по литию с результатами циклирования в гальваностатическом режиме. В ряду электродов  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$ ,  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2\text{F}_\delta$ ,  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2\text{F}_\delta(\text{C}_{60})_n$  наблюдается значительное увеличение ёмкостных характеристик в процессе циклирования (табл. 8).

Наиболее высокие значения ёмкостных характеристик показывают электрод смешанного состава, где присутствуют продукты модифицирования  $\text{MnO}_2$  при внедрении одновременно всех трёх компонентов.

Обнаруженный синергетический эффект от совместного влияния добавок фуллереновой сажи и фторида лития в растворе

Таблица 7 / Table 7

Элементный состав электродов  $MnO_2$ ,  $La_yMnO_2$ ,  $La_yMnO_2(C_{60})_n$ ,  $La_yMn_{1-y}O_2F_\delta$  (для наглядности – обобщённые данные), %

The elemental composition of  $MnO_2$ ,  $La_yMnO_2$ ,  $La_yMnO_2(C_{60})_n$ ,  $La_yMn_{1-y}O_2F_\delta$ -electrodes, %

| Материал электрода        | C    | Mn    | O     | La   | F     |
|---------------------------|------|-------|-------|------|-------|
| $MnO_2$                   | 3.44 | 79.28 | 17.28 | –    | –     |
| $La_yMnO_2$               | 3.54 | 75.58 | 20.38 | 0.5  | –     |
| $La_yMnO_2(C_{60})_n$     | 9.05 | 68.14 | 18.00 | 4.80 | –     |
| $La_yMn_{1-y}O_2F_\delta$ | 5.13 | 62.09 | 16.23 | 5.10 | 11.45 |

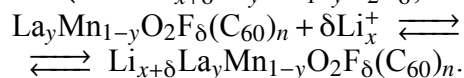
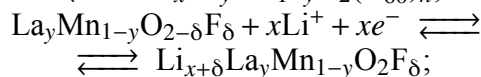
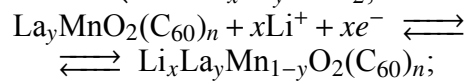
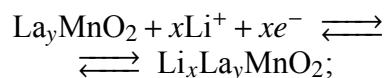
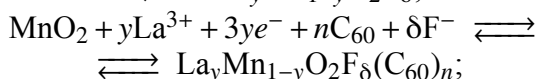
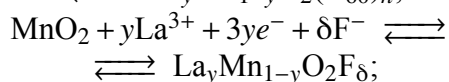
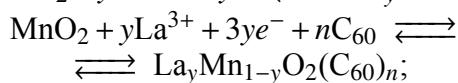
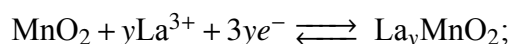
Таблица 8 / Table 8

Значения удельной ёмкости заряда/разряда в зависимости от номера цикла при гальваностатическом режиме ( $i_p = 0.05 \text{ mA/cm}^2$ ), конечный потенциал разряда  $E_p = -(0.2 \pm 0.1) \text{ В}$

Specific charge/discharge capacity values depending on the cycle number in galvanostatic mode ( $i_p = 0.05 \text{ mA/cm}^2$ ), the final discharge potential  $E_p = (0.2 \pm 0.1) \text{ V}$

| Электрод   | Номер цикла $N$ | Удельная разрядная ёмкость $Q_p$ , $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ | Удельная зарядная ёмкость $Q_z$ , $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ | Отдача по ёмкости, % |
|--|-----------------|---|--|----------------------|
| $Li_xMnO_2$                                      | 1               | 218   | 240.0  | 91.1                 |
|  | 50              | 39  | 240.0  | 16.4                 |
|  | 100             | 20  | 240.0  | 8.3                  |
| $Li_xLa_yMn_{1-y}O_2$                            | 1               | 173   | 240.0  | 72.1                 |
|  | 50              | 70  | 240.0  | 29.4                 |
|  | 100             | 28  | 240.0  | 11.9                 |
| $Li_xLa_yMn_{1-y}O_{2-\sigma}(C_{60})_n$         | 1               | 182   | 240.0  | 82                   |
|  | 50              | 78  | 240.0  | 32.6                 |
|  | 100             | 32  | 240.0  | 13.8                 |
| $Li_xLa_yMn_{1-y}O_{2-\sigma}F_\sigma$           | 1               | 176   | 240  | 74                   |
|  | 50              | 76  | 240  | 31.6                 |
|  | 100             | 33  | 240  | 13.8                 |
| $Li_xLa_yMn_{1-y}O_{2-\sigma}F_\sigma(C_{60})_n$ | 1               | 180   | 240  | 75.2                 |
|  | 50              | 105   | 240  | 44                   |
|  | 100             | 40  | 240  | 17                   |

соли лантана очевидно обусловлен протеканием реакций:



Полученные данные по анализу влияния добавки фуллерена в электролит при

модифицировании  $MnO_2$ -электрода лантаном на процесс последующего интеркалирования-деинтеркалирования лития позволяет сделать вывод об эффективности использования фуллерена в качестве модификатора, позволяющего повысить сохранность заряда на электроде, тем самым увеличить длительность циклирования. Модифицирование фуллереном на стадии предобработки  $MnO_2$ -электрода позволяет получить материалы с наименьшими ограничениями по диффузии лития, с большой токопроводимостью и наименьшим сопротивлением.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведённый анализ научно технической литературы показал, что в качестве положительных электродов литиевых аккумуляторов с неводными органическими электролитами широко применяются композиционные соединения оксидов переходных металлов, имеющие туннельную, канальную, шпинельную и слоистую структуры.

Наиболее перспективными катодными материалами для химических источников тока с литиевым анодом являются Li-содержащие шпинельные фазы. В первую очередь это относится к марганцевой шпинели  $LiMn_2O_4$ , которая сочетает высокий потенциал по отношению к  $Li^+/Li$  (от  $-2.9$  до  $-4.2$  В) с относительно низкой стоимостью и отсутствием токсичного воздействия на человека и окружающую среду, а также с возможностью использования в паре с Li-содержащим графитовым анодом.

Модифицирующая добавка на основе фуллерена представляет большой интерес в производстве аккумуляторных батарей. Принцип действия добавки основан на реакции присоединения водорода, приводящей к наименьшим необратимым изменениям структуры и увеличению количества циклов заряда-разряда аккумулятора.

Комплексная добавка фторида лития, в частности с редкоземельными металлами, получила распространение в литиевых батареях, суперконденсаторах и других преобразователях и накопителях энергии нового поколения благодаря её высокой анионной проводимости, электрохимической стабильности, пожаро- и взрывобезопасности в органических растворителях. Слабосвязанные фторид-ионы вносят значительный вклад в повышение ионной проводимости литий-ионных аккумуляторов.

Обобщение полученных экспериментальных результатов в сочетании с основополагающими теоретическими положениями позволило сформулировать основные научные принципы повышения ёмкости и улучшения электрических характеристик катодных материалов на основе оксидов переходных металлов путём легирования.

Электрохимическое модифицирование следует проводить в растворах, содержащих соли лантана, фторид-ионы с высокими электроакцепторными свойствами и объёмные, стерически стабильные, электрохимически активные высшие фуллерены. Последние способны к эндо- и экзотермическому взаимодействию как с ионами раствора, так и с оксидообразующим переходным металлом (Mn) в составе катодного материала.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гнеденков С. В., Синябрюхов С. Л., Цветников А. К., Опра Д. П., Сергиенко В. И. Перспективные катодные материалы на основе новых фторуглеродных соединений // Вестн. ДВО РАН. 2010. № 5. С. 5–11.
2. Aurbach D., Markovsky B., Salitra G., Markevich E., Talyossef Y., Koltypin M., Nazar L., Ellis B., Kovacheva D. Review on electrode-electrolyte

solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries // J. Power Sources. 2007. Vol. 165. P. 491–499.

3. Yuan X., Liu H., Zhang J. Lithium-ion Batteries: Advanced Materials and Technologies. New York: CRC Press, 2011. 414 p.

4. Armstrong A. R., Paterson A. J., Robertson A. D., Bruce P. G. Nonstoichiometric

Layered  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  with a High Capacity for Lithium Intercalation / Deintercalation // Chem. Mater. 2002. Vol. 14, iss. 2. P. 710–719.

5. Кедринский И. А., Яковлев В. Г. Li-ионные аккумуляторы. Красноярск: Платина, 2002. 268 с.

6. Качибая Э. И., Имнадзе Р. А., Паикидзе Т. В., Карсеева Е. И., Коровин Н. В., Кулова Т. Л., Скундин А. М. Структура и электрохимические свойства допированных кобальтом литий-марганцевых шпинелей для перезаряжаемых литиевых источников тока // Электрохимическая энергетика. 2002. Т. 2, № 1. С. 12–17.

7. Кулова Т. Л., Карсеева Е. И., Скундин А. М., Лапин Н. В., Дьянкова Н. Я. Сравнительное изучение синтеза и электрохимических свойств литированного оксида кобальта из различных исходных компонентов. Сообщение 2. Электрохимические свойства кобальтита лития, синтезированного из оксида кобальта и гидроксида лития // Электрохимическая энергетика. 2003. Т. 3, № 4. С. 169–173.

8. Кулова Т. Л., Карсеева Е. И., Скундин А. М., Качибая Э. И., Имнадзе Р. А., Паикидзе Т. В. Структура и электрохимическое поведение литий-марганцевых шпинелей, допированных хромом и никелем // Электрохимия. 2004. Т. 40, № 5. С. 558–564.

9. Карсеева Е. И., Комарова О. В., Коровин Н. В., Кулова Т. Л., Скундин А. М. Исследование циклируемости положительного электрода литий-ионного аккумулятора в разных электролитах // Тез. докл. Восьмой междунар. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов МЭИ. М.: МЭИ, 2002. С. 71–72.

10. Вовчук В. Е., Митькин В. Н., Галицкий А. А., Кузовников А. М. Разработка усовершенствованных методов неразрушающей диагностики промышленных и опытных литиевых источников тока // Электрохимическая энергетика. 2007. Т. 7, № 2. С. 103–114.

11. Коровин Н. В., Скундин А. М. Химические источники тока. М.: МЭИ, 2003. 740 с.

12. Куренкова М. Ю. Влияние конструкционно-технологических параметров на разрядные характеристики литиевых элементов: дис. ... канд. техн. наук. Саратов, 2005. 147 с.

13. Францев Р. К., Попова С. С., Комаров А. В. Исследование механизма твердофазного электрохимического восстановления марганца (IV) при интеркалировании лантана и лития в структуру  $\text{MnO}_2$ -электрода // Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей: материалы III Междунар. науч.-техн. конф. Кострома: Изд-во КГУ им. Н. А. Некрасова, 2010. С. 37–42.

14. Wieser M. E., Holden N., Böhlke J. K. Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. 2013. Vol. 85, № 5. P. 1047–1078.

15. Kapteijn F., Singoredjo L., Andreini A., Moulijn J. A. Activity and selectivity of pure manganese

oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia // Applied Catalysis B: Environmental. 1994. Vol. 3. P. 173–189.

16. Ильин А. А., Курочкин В. Ю., Ильин А. П., Смирнов Н. Н. Механохимический синтез и каталитические свойства ферритов свинца, меди и марганца // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2007. Т. 50, № 5. С. 76–81.

17. Цырульников П. Г., Сальников В. С., Дроздов В. А., Стукен С. А., Бубнов А. В., Григоров Е. И., Калинин А. В., Зайковский В. И. Исследование термоактивации алюмомарганцевых катализаторов полного окисления // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32, № 2. С. 439–446.

18. Келлерман Д. Г., Горшков В. С. Структура, свойства и применение литий-марганцевых шпинелей // Электрохимия. 2001. Т. 37, № 12. С. 1413–1423.

19. Ohzuku T., Ariyoshi K., Takeda S., Sakai Y. Synthesis and characterization of 5 V insertion material of  $\text{Li}[\text{Fe}_y\text{Mn}_{2-y}]\text{O}_4$  for lithium-ion batteries // Electrochim. Acta. 2001. Vol. 46. P. 2327–2336.

20. Tae-Joon K., Dongyeon S., Jaephil C., Byungwoo P. Enhancement of the electrochemical properties of  $\text{o-LiMnO}_2$  cathodes at elevated temperature by lithium and fluorine additions // J. Power Sources. 2006. Vol. 154. P. 268–272.

21. Amaral F. A., Bocchi N., Brocenschi R. F., Biaggio S. R. Structural and electrochemical properties of the doped spinels  $\text{Li}_{1.05}\text{M}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.98}\text{N}_{0.02}$  ( $\text{M} = \text{Ga}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{or Co}^{3+}$ ;  $\text{N} = \text{S}^{2-} \text{ or F}^-$ ) for use as cathode material in lithium batteries // J. Power Sources. 2010. Vol. 195. P. 3293–3299.

22. Корольков Д. В. Электронное строение и свойства соединений непереходных элементов. СПб.: Химия, 1992. 312 с.

23. Фотиев А. А., Слободин Б. В., Ходос М. Я. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1988. 272 с.

24. Curl R. F. Pre-1990 evidence for the fullerene proposal // Carbon. 1992. Vol. 30, iss. 8. P. 1149–1155.

25. Вольнин М. Е. Фуллерен – новая аллотропная форма углерода // Вестн. РАН. 1993. № 1. С. 25–30.

26. Satpathy S. Electronic structure of the truncated-icosahedral  $\text{C}_{60}$  cluster // Chem. Phys. Lett. 1986. Vol. 130, iss. 6. P. 545–550.

27. Ишанходжаева М. М., Смирнова А. И. Физическая химия. Основы химической термодинамики. Термохимия: учебно-методическое пособие. СПб.: Изд-во ВШТЭ СПбГУ ИТД, 2016. 29 с.

28. Larsson S., Volosov A. Optical spectrum of the icosahedral  $\text{C}_{60}$ -“follene-60” // Chem. Phys. Lett. 1987. Vol. 137, iss. 6. P. 501–504.

29. Герасимов В. И. Изомеры фуллеренов // Физика и механика материалов. 2000. Vol. 20, № 1. P. 25–31.

30. Пожарский А. Ф. Супрамолекулярная химия. Ч. 2. Самоорганизующиеся молекулы // Соросовский образоват. журн. 1997. Т. 9. С. 40–47.
31. Wu Z. C., Daniel A. J., Thomas F. G. Vibrational motions of buckminsterfullerene // Chem. Phys. Lett. 1987. Vol. 137, iss. 3. P. 291–294.
32. Weeks D. E., Harter W. G. Rotation–vibration spectra of icosahedral molecules. II. Icosahedral symmetry, vibrational eigenfrequencies, and normal modes of buckminsterfullerene // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90. P. 4744–4771.
33. Krätschmer W., Fostiropoulos K., Huffman D. R. The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C<sub>60</sub> molecule // Chem. Phys. Lett. 1990. Vol. 170, iss. 2–3. P. 167–170.
34. Krätschmer W., Huffman D. R. Fullerites: new form of crystalline carbon // Carbon. 1992. Vol. 30, iss. 8. P. 1143–1147.
35. Осипьян Ю. А., Кведер В. В. Фуллерены – новые вещества для современной техники // Материаловедение. 1997. № 1. С. 2–6.
36. Попова С. С., Францев Р. К., Гусева Е. С., Жускеев А. Р. Особенности катодного модифицирования MnO<sub>2</sub>-электрода в фуллеренсодержащих апротонных органических растворах // Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та. 2013. № 1 (69). С. 71–73.
37. Сорокин Н. И. Активационные объемы и энталпии активации для различных механизмов ионного переноса в нестехиометрических фторидах со структурой флюорита и тисонита // Электрохимия. 2000. Т. 36, № 4. С. 497–498.
38. Вовчук В. Е., Митькин В. Н., Галицкий А. А., Кузовников А. М. Разработка усовершенствованных методов неразрушающей диагностики промышленных и опытных литиевых источников тока // Электрохимическая энергетика. 2007. Т. 7, № 2. С. 103–114.
39. Юровская М. А. Методы получения производных фуллеренов // Соросовский образоват. журнал. 2000. Т. 6, № 5. С. 26–30.
40. Сидоров Л. Н., Макеев Ю. А. Химия фуллеренов // Соросовский образоват. журнал. 2000. Т. 1, № 5. С. 21–25.
41. Whitacre J., Yazami R., Hamwi A., Smart M. C., Bennett W., Prakash G. K., Miller T., Bugga R. Low operational temperature Li-CF<sub>x</sub> batteries using cathodes containing sub-fluorinated graphitic materials // J. Power Sources. 2006. Vol. 160. P. 577–584.
42. Zhang Q., D’Astorg S., Xiao P., Zhang X., Lu L. Carbon-coated fluorinated graphite for high energy and high power densities primary lithium batteries // J. Power Sources. 2010. Vol. 195. P. 2914–2917.
43. Valand T., Nilsson G. The influence of F-ions on the electrochemical reactions on oxide covered Al // Corrosion Science. 1977. Vol. 17. P. 449–459.
44. Атовмян Л. О., Укше Е. А. Твердые электролиты. Проблемы кристаллохимии суперионных проводников // Физическая химия. Современные проблемы: сб. М.: Химия, 1983. С. 92–116.
45. Потанин А. А. Твердотельный химический источник тока на основе ионного проводника типа трифторида лантана // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева). 2001. Т. XLV, № 5–6. С. 58–63.
46. Опра Д. П., Гнеденков С. В., Синебрюхов С. Л., Цветников А. К., Устинов А. Ю., Сергиенко В. И. Первичный литиевый источник тока на основе органического фторуглеродного полимерного материала // Вестн. ДВО РАН. 2013. № 5. С. 23–32.
47. Исикава Н. Новое в технологии соединений фтора. М.: Мир, 1984. 592 с.

## REFERENCES

1. Gnezdov S. V., Sinebrjuhov S. L., Zvetnikov A. K., Opra D. P., Sergienko V. I. Promising cathode materials based on new fluorocarbon compounds. *Vestnik DVN RAN*, 2010, no. 5, pp. 5–11 (in Russian).
2. Aurbach D., Markovsky B., Salitra G., Markevich E., Talyossef Y., Koltypin M., Nazar L. Ellis B., Kovacheva D. Review on electrode-electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2007, vol. 165, pp. 491–499.
3. Yuan X., Liu H., Zhang J. *Lithium-ion Batteries: Advanced Materials and Technologies*. New York, CRC Press, 2011. 414 p.
4. Armstrong A. R., Paterson A. J., Robertson A. D., Bruce P. G. Nonstoichiometric Layered Li<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>2</sub> with a High Capacity for Lithium Interca-  
lation / Deintercalation. *Chem. Mater.*, 2002, vol. 14, iss. 2, pp. 710–719.
5. Kedrinskij I. A., Yakovlev V. G. *Li-ionnie akkumulatori* [Li-ion batteries]. Krasnojarsk, Platina Publ., 2002. 268 p. (in Russian).
6. Kachibaj E. I., Imnadze R. A., Paikidze T. V., Karseeva E. I., Korovin N. V., Kulova T. L., Skundin A. M. Structure and electrochemical properties of cobalt doped lithium-manganese spinels for rechargeable lithium current sources. *Electrochemical Energetics*, 2002, vol. 2, no. 1, pp. 12–17 (in Russian).
7. Kulova T. L., Karseeva E. I., Skundin A. M., Lapin N. V., Djankova N. Ja. Comparative study of synthesis and electrochemical properties of lithium cobalt oxide from different initial components. *Message 2. Electrochemical properties of lithium cobalt synthesized*

from cobalt oxide and lithium hydroxide. *Electrochemical Energetics*, 2003, vol. 3, no. 4, pp. 169–173 (in Russian).

8. Kulova T. L., Karseeva E. I., Scundin A. M., Kachibaja E. I., Imnadze R. A., Paikidze T. V. Structure and electrochemical behavior of lithium-manganese spinels doped with chromium and Nickel. *Russ. J. Electrochem.* 2004, vol. 40, no. 5, pp. 493–499.

9. Karseeva E. I., Komarova O. V., Korovin N. V., Kulova T. L., Scundin A. M. Research of cyclability of positive electrode of lithium-ion battery in different electrolytes. *Abstracts Eighth international scientific and technical conference of students and postgraduates MEI*. Moscow, MEI, 2002, pp. 71–72 (in Russian).

10. Vovchuk V. E., Mitjkin V. N., Galitskij A. A., Kuzovnikov A. M. Development of advanced methods of non-destructive diagnostics of industrial and experimental lithium current sources. *Electrochemical Energetics*, 2007, vol. 7, no. 2, pp. 103–114 (in Russian).

11. Korovin N. V., Skundin N. V., Scundin A. M. *Himicheskie istochniki toka* [Chemical current source]. Moscow, 2003. 740 p. (in Russian).

12. Kurenkova M. Ju. *Vlijanie konstrukcionno-technologicheskikh parametrov na razrjadnie charakteristiki litievih elementov* [Influence of design and technological parameters on the discharge characteristics of lithium elements]. Diss. Cand. Sci. (Techn.). Saratov, 2005. 147 p. (in Russian).

13. Frantsev R. K., Popova S. S., Komarov A. V. Study of the mechanism of solid-phase electrochemical reduction of manganese (IV) in the intercalation of lanthanum and lithium in the MnO<sub>2</sub>-electrode structure. *Electrochemical and electrolytic-plasma methods of modification of metal surfaces: materials III international scientific and technical conf.* Costroma, Izd-vo KGU im. N. A. Nekrasova, 2010, pp. 37–42 (in Russian).

14. Wieser M. E., Holden N., Böhlke J. K. Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2013, vol. 85, no. 5, pp. 1047–1078.

15. Kapteijn F., Singoredjo L., Andreini A., Molijn J. A. Activity and selectivity of pure manganese oxides in the selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1994, vol. 3, pp. 173–189.

16. Iljin A. A., Kurochkin V. Ju., Iljin A. P., Smirnov N. N. Mechanochemical synthesis and catalytic properties of lead, copper and manganese ferrites. *Himija i himicheskaja tehnologija* [Chemistry and chemical technology], 2007, vol. 50, no. 5, pp. 76–81.

17. Zirulnikov P. G., Salnikov V. S., Drozdov V. A., Stuken S. A., Bubnov A. V., Grigorov E. I., Kalinkin A. V., Zaikovskiy V. I. The study of thermoactivation aljumokaliyevyh catalysts for complete oxidation. *Kinetika i kataliz* [Kinetics and catalysis], 1991, vol. 32, no. 2, pp. 439–446 (in Russian).

18. Kellerman D. G., Gorshkov V. S. Structure, properties, and application of lithium-manganese

spinel. *Russ. J. Electrochem.*, 2001, vol. 37, no. 12, pp. 1227–1236.

19. Ohzuku T., Ariyoshi K., Takeda S., Sakai Y. Synthesis and characterization of 5 V insertion material of Li[Fe<sub>y</sub>Mn<sub>2-y</sub>]O<sub>4</sub> for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46, pp. 2327–2336.

20. Tae-Joon K., Dongyeon S., Jaephil C., Byungwoo P. Enhancement of the electrochemical properties of o-LiMnO<sub>2</sub> cathodes at elevated temperature by lithium and fluorine additions. *J. Power Sources*, 2006, vol. 154, pp. 268–272.

21. Amaral F. A., Bocchi N., Brocenschi R. F., Biaggio S. R. Structural and electrochemical properties of the doped spinels Li<sub>1.05</sub>M<sub>0.02</sub>Mn<sub>1.98</sub>O<sub>3.98</sub>N<sub>0.02</sub> (M = Ga<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, or Co<sup>3+</sup>; N = S<sup>2-</sup> or F<sup>-</sup>) for use as cathode material in lithium batteries. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 3293–3299.

22. Koroljov D. V. *Electronnoe stroenie i svoystva soedinenij neperehodnyh elementov* [Electronic structure and properties of connections of non-transitive elements]. Saint Petersburg, Khimija Publ., 1992. 312 p. (in Russian).

23. Fotiev A. A., Slobodin B. V., Khodos M. Ya. Vanadaty. Composition, synthesis, structure, properties. Moscow, Nauka Publ., 1988. 272 p. (in Russian).

24. Curl R. F. Pre-1990 evidence for the fullerene proposal. *Carbon*, 1992, vol. 30, iss. 8, pp. 1149–1155.

25. Volnin M. E. Fullerene – a new allotropic form of carbon. *Vetnik RAN*, 1993. no. 1, pp. 25–30 (in Russian).

26. Satpathy S. Electronic structure of the truncated-icosahedral C<sub>60</sub> cluster. *Chem. Phys. Lett.*, 1986, vol. 130, iss. 6, pp. 545–550.

27. Ichanhodgaeva M. M., Smirnov A. I. *Fizicheskaja himija. Osnovi himicheskoy termodinamiki. Termochimija* [Physical chemistry. Fundamentals of chemical thermodynamics. Thermochemistry]. Saint Petersburg, 2016. 29 p. (in Russian).

28. Larsson S., Volosov A. Optical spectrum of the icosahedral C<sub>60</sub>-“follene-60”. *Chem. Phys. Lett.*, 1987, vol. 137, iss. 6, pp. 501–504.

29. Gerasimov V. I. Fullerene isomers. *Fizika i mehanika materialov* [Physics and mechanics of materials], 2000, vol. 20, no. 1, pp. 25–31 (in Russian).

30. Pogarskij A. F. Supramolecular chemistry. Part 2. Self-organizing molecules. *Sorocovskij obrazovatelnyj gurnal* [Soros educational magazine], 1997, vol. 9, pp. 40–47 (in Russian).

31. Wu Z. C., Daniel A. J., Thomas F. G. Vibrational motions of buckminsterfullerene. *Chem. Phys. Lett.*, 1987, vol. 137, iss. 3, pp. 291–294.

32. Weeks D. E., Harter W. G. Rotation–vibration spectra of icosahedral molecules. II. Icosahedral symmetry, vibrational eigenfrequencies, and normal modes of buckminsterfullerene. *J. Chem. Phys.*, 1989, vol. 90, pp. 4744–4771.

33. Krätschmer W., Fostiropoulos K., Huffman D. R. The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C<sub>60</sub> molecule. *Chem. Phys. Lett.*, 1990, vol. 170, iss. 2–3, pp. 167–170.
34. Klätschmer W., Huffman D. R. Fullerites: new form of crystalline carbon. *Carbon*, 1992, vol. 30, no. 8, pp. 1143–1147.
35. Osipjan Ju. A. Kveder V. V. Fullerenes-new substances for modern technology. *Materialovedenie* [Materials science], 1997, no. 1, pp. 2–6 (in Russian).
36. Popova S. S., Fransev R. K., Guseva E. S., Ghuskeev A. R. Features of cathodic modification of MnO<sub>2</sub>-electrode in fullerene-containing aprotic organic solutions. *Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of Saratov State Technical University], 2013, no. 1 (69), pp. 71–73 (in Russian).
37. Sorokin N. I. Activation volumes and activation enthalpies for various mechanisms of ion transfer in non-stoichiometric fluorides with the structure of fluorite and tisonite. *Russ. J. Electrochem.*, 2000, vol. 36, no. 4, pp. 441–442.
38. Vovchuk V. E., Mitjkin V. N., Galitzkij A. A., Kuzovnikov A. M. Development of advanced methods of non-destructive diagnostics of industrial and experimental lithium current sources. *Electrochemical Energetics*, 2007, vol. 7, no. 2, pp. 103–114 (in Russian).
39. Jurovskaja M. A. Methods of obtaining derivatives of fullerenes. *Sorocovskij obrazovatel'nyj gurnal* [Soros educational magazine], 2000, vol. 6, no. 5, pp. 26–30 (in Russian).
40. Sidorov L. N., Makeev Ju. A. Chemistry of fullerenes. *Sorocovskij obrazovatel'nyj gurnal* [Soros educational magazine], 2000, vol. 1, no. 5, pp. 21–25 (in Russian).
41. Whitacre J., Yazami R., Hamwi A., Smart M. C., Bennett W., Prakash G. K., Miller T., Bugga R. Low operational temperature Li-CFx batteries using cathodescontaining sub-fluorinated graphitic materials. *J. Power Sources*, 2006, vol. 160, pp. 577–584.
42. Zhang Q., D'Astorg S., Xiao P. Zhang X., Lu L. Carbon-coated fluorinated graphite for high energy and high power densities primary lithium batteries. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 2914–2917.
43. Valand T., Nilsson G. The influence of F-ions on the electrochemical reactions on oxide covered Al. *Corrosion Science*, 1977, vol. 17, pp. 449–459.
44. Atovmjan L. O., Ukche E. A. Solid electrolyte. Problems of crystal chemistry of superionic conductors. In: *Fizicheskaja chimija. Sovremennije problemy* [Physical chemistry. Modern problems]. Moscow, Khimija Publ., 1983, pp. 92–116 (in Russian).
45. Potanin A. A. Solid-state chemical current source based on ion conductor of lanthanum trifluoride type. *Rossijskij himicheskij zhurnal* [Russian Chemical Journal], 2001, vol. XLV, no. 5–6, pp. 58–63 (in Russian).
46. Opra D. P., Gnedenkov S. V., Sinebrjuhov S. L., Czvetnikov A. K., Ustinov A. Ju., Sergienko V. I. Primary lithium current source based on organic fluorocarbon polymer material. *Vestnik DVN RAN*, 2013, no. 5, pp. 23–32 (in Russian).
47. Isikava N. *Novoe v tehnologii soedinenij ftora* [New in technology of fluorine compounds]. Moscow, Mir Publ., 1984. 592 p. (in Russian).

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Гусева Екатерина Станиславовна** – кандидат химических наук, докторант, Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: 8(9378)19-37-48, e-mail: kett-lada@mail.ru

**Попова Светлана Степановна** – доктор химических наук, профессор, Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: 8(9378)19-37-48, e-mail: tep@techn.sstu.ru

**Францев Роман Константинович** – кандидат химических наук, начальник лаборатории ФГУП Центрального научно-исследовательского института машиностроения, Королёв, Московская область. E-mail: frantsev@bk.ru

#### Библиографическое описание статьи

Гусева Е. С., Попова С. С., Францев Р. К. Перспективные композиционные материалы для катодов литий-ионных аккумуляторов на основе модифицированных фуллеренами и фторид-ионами оксидов переходных металлов и РЗЭ // *Электрохимическая энергетика*. 2018. Т. 18, № 4. С. 161–191. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-4-161-191>

#### For citation

Guseva E. S., Popova S. S., Frantsev R. K. Prospective Composite Materials for Lithium Ion Battery Cathodes Based on Transition Metals Oxide and Rare Earth Elements Oxides Modified with Fullerene and Fluoride Ions. *Electrochemical Energetics*, 2018, vol. 18, no. 4, pp. 161–191 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2018-18-4-161-191>