

УДК 541.136.3

ЛИТИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ, ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

А.М.Скундин

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва, Россия

Поступила в редакцию 15.12.2000 г.

Рассмотрены современное состояние разработок литий-ионных аккумуляторов, основные проблемы и перспективы их усовершенствования.

A modern state of developments of lithium-ion batteries, as well as their main problems and the directions of their advancing are reviewed.

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы отметили свой первый десятилетний юбилей. Идея создания литий-ионных аккумуляторов получила бурное развитие в начале 90-х годов. Этому предшествовало более двадцати лет, посвященных попыткам создания аккумуляторов (перезаряжаемых источников тока) с отрицательным электродом из чистого металлического лития и с неводным (апротонным) электролитом. Значительные успехи, достигнутые в 70-80-е годы в области создания первичных (одноразовых) источников тока с литиевым анодом, вселяли уверенность, что и проблема создания перезаряжаемых источников тока будет решена довольно быстро. Однако при этом возникли трудности с отрицательным электродом. При его заряде, т.е. при катодном осаждении лития, возникают осложнения, типичные для гальванической практики. Известно, что поверхность лития в апротонных электролитах покрывается пассивной пленкой. Эта пленка имеет свойства твердого электролита с проводимостью по ионам лития. Пленка достаточно тонкая (ее толщина не превышает единиц нанометров), и она хорошо защищает литий от саморазряда, т.е. от взаимодействия с электролитом. При катодном осаждении лития образуется свежая очень активная поверхность, на которой нарастает пассивная пленка, а так как литий осаждается в форме дендритов, то во многих случаях пленка полностью обволакивает отдельные микрочастицы лития,

предотвращая их электронный контакт с основой. Такое явление получило название "инкапсулирование". Инкапсулирование приводит к тому, что при каждом заряде часть лития выбывает из дальнейшей работы. Поэтому во вторичные элементы с металлическим литиевым электродом приходится закладывать избыточное по сравнению со стехиометрическим количество лития. Этот избыток составляет от 4- до 10-кратного, таким образом, эффективная удельная емкость лития уменьшается от теоретического значения 3828 мА·ч/г до значений 380–800 мА·ч/г. Кроме того, дендритообразование может привести к коротким замыканиям, т.е. к пожаро- и взрывоопасности таких устройств. Еще в 80-е годы очень много усилий было направлено на разработку таких электролитов, которые обеспечили бы образование гладких литиевых осадков, и хотя в этом направлении были достигнуты определенные успехи, проблема создания циклируемого металлического литиевого электрода до сих пор остается нерешенной.

Проблемы, связанные с использованием металлического лития, пытались обойти, применив в качестве отрицательного электрода подходящий литиевый сплав. Наиболее популярным был сплав лития с алюминием. На таком электроде при разряде происходит вытравливание лития из сплава, т.е. понижение его концентрации, а при заряде концентрация лития в сплаве возрастает. Активность лития в сплаве несколько меньше, чем в чистом металлическом литии,

так что потенциал сплавного электрода несколько более положителен (примерно на 0,2-0,4 В). Это приводит, с одной стороны, к снижению рабочего напряжения, но с другой стороны – к уменьшению взаимодействия сплава с электролитом, т.е. к уменьшению саморазряда. Дисковые аккумуляторы VL 2020 с литий-алюминиевым отрицательным электродом и положительным электродом из оксида ванадия номинальной емкостью 20 мА·ч/г при разряде от напряжения 3,2 до 2,0 В были разработаны в фирме Мацусита. Ресурс таких аккумуляторов составлял около 1000 циклов при разряде на глубину 10% и около 450 циклов при разряде на глубину 20%. В лаборатории реактивного движения в Калифорнии были разработаны образцы аккумуляторов, обеспечивающие до 600 циклов при глубине разряда 50%, т.е. с намного лучшими характеристиками, чем в фирме Мацусита. Небольшая глубина разряда приводит, конечно, к существенному снижению удельных характеристик, т.е. к практической потере преимуществ аккумуляторов с литиевым электродом. Основная принципиальная проблема использования литий-алюминиевых сплавов состоит в том, что при изменении состава сплава (при циклировании) очень сильно изменяется удельный объем сплава. При глубоких разрядах происходит раскрошивание электрода, поэтому данное направление не получило развития.

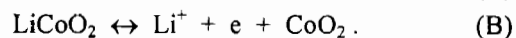
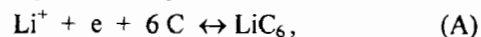
С точки зрения удельных объемов, более предпочтительны сплавы лития с тяжелыми металлами (типа сплава Вуда). Такие варианты также были разработаны в фирме Мацусита. Удельные характеристики электродов на основе сплавов тяжелых металлов очень низки, так что и это направление считается малоперспективным.

Революцию в развитии перезаряжаемых литиевых источников тока произвело сообщение о том, что в Японии разработаны аккумуляторы с отрицательным электродом из углеродных материалов [1-4]. Углерод оказался очень удобной матрицей для интеркаляции лития. Удельный объем многих углеродных графитированных материалов при внедрении достаточно большого количества лития изменяется не более чем на 10% [5].

Потенциал углеродных электродов, содержащих не слишком большое количество интеркалированного лития, может быть положительнее потенциала литиевого электрода на 0,5-0,8 В. Для того чтобы напряжение аккумулятора было достаточно высоким, японские исследователи применили в качестве активного материала положительного электрода оксиды кобальта. Литированный оксид кобальта имеет потенциал около 4 В относительно литиевого электрода, так что рабочее напряжение аккумулятора имеет характерное значение 3 В.

При разряде аккумулятора происходит деинтеркаляция лития из углеродного материала (на отрицательном электроде) и интеркаляция лития в ок-

сид (на положительном электроде). При заряде процессы идут в обратном направлении:



Таким образом, во всей системе отсутствует металлический (нульвалентный) литий, а процессы разряда и заряда сводятся к переносу ионов лития с одного электрода на другой. По этой причине такие аккумуляторы получили название “литий-ионных” [1], или аккумуляторов типа кресла-качалки (rocking chair cells) [6], или аккумуляторов SWING [7].

Сразу же после сообщения японских авторов о разработке литий-ионных аккумуляторов начался определенный бум в области исследования интеркаляции лития в углеродные материалы, а затем и в материалы положительного электрода. К настоящему времени опубликовано несколько сотен работ на эту тему. Из работ общего и обзорного характера можно упомянуть публикации [6, 8-17].

Первые образцы литий-ионных аккумуляторов дисковой (монетной) конструкции были разработаны в фирме Моли в 1991 г. [18]. Элементы типоразмера 1225 (диаметр 12 мм, толщина 2,5 мм) при токе разряда 1 мА и токе заряда 0,5 мА имели емкость около 7 мА·ч и ресурс около 300 циклов. Однако наибольшего размаха производство литий-ионных аккумуляторов достигло в Японии, где лидерство прочно удерживает фирма Сони. В этой фирме выпускаются не только миниатюрные дисковые, но также и цилиндрические аккумуляторы спиральной конструкции и призматические аккумуляторы. Вторым по значению производителем является фирма Санье. Заметные масштабы производства имеет фирма Мацусита. Еще несколько японских фирм также осваивают рынок литий-ионных аккумуляторов.

Литий-ионные аккумуляторы очень быстро завоевали огромную популярность и практически обеспечили развитие сетей сотовых телефонов. Темпы роста промышленного производства литий-ионных аккумуляторов поразительны. Так, мировой объем продаж малогабаритных литий-ионных аккумуляторов (предназначенных для питания портативной аппаратуры – сотовых телефонов, пейджеров, видеокамер, ноутбуков, фотоаппаратов, беспроводного инструмента и т.п.) возрос с 1991 по 1997 год с 5 до 2100 млн долл. [19]. (В [20] указывается, что мировой рынок всех типов литий-ионных аккумуляторов в 1996 году оценивается в 5 млрд долл.) Если в первой половине девяностых годов производство литий-ионных аккумуляторов было практически монополизировано японскими фирмами, то к настоящему времени серьезную конкуренцию этим фирмам составляют многочисленные китайские компании (Лишен, Шен-Жен Олип, Руфер, НУВ Бэттери, ВУД Бэттери, Пауэр Тек Интернешнл, Аллитек, Ухань Лизинь Рауэр Соурсез, Пасифик Энерджитек и др.), а также солидные производители в ФРГ (Варта),

Франции (САФТ), США (Игл Пичер, Энерджайзер, Рэйовак, Беллкор, Ярдни и др.), Канаде (Моли).

Как правило, литий-ионные аккумуляторы выпускаются в цилиндрическом и призматическом вариантах; дисковые конструкции, популярные еще 5–7 лет тому назад, составляют лишь небольшую долю общего объема производства. Номенклатура выпускаемых в настоящее время литий-ионных аккумуляторов обширна, что объясняется, вероятно, стремлением разных фирм, выпускающих электронную технику массового применения, сохранить оригинальность своих конструкций. Так, фирмы BYD (КНР) и Санье (Япония) выпускают номенклатурные ряды призматических аккумуляторов из 13 типоразмеров. Фирма Моли выпускает 9 типоразмеров призматических аккумуляторов, фирма Максвелл – 8, фирма АТВ – 7, Сони – 6, Панасоник и LG – по 3 типоразмера.

Наряду с выпуском литий-ионных аккумуляторов малых размеров как в Японии, так и в европейских странах и США, уделяется большое внимание созданию крупногабаритных аккумуляторов, пригодных как для электромобиля, так и для сглаживания нагрузок в автономных электросетях [9, 21–26].

ХАРАКТЕРИСТИКИ СОВРЕМЕННЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Данные о технических характеристиках литий-ионных аккумуляторов можно обнаружить в основном в рекламных материалах и проспектах разных фирм. Несмотря на относительную несерьезность таких источников информации, им, по всей видимости, можно доверять. Это доверие основывается, прежде всего, на существовании жесткой конкуренции между различными компаниями. В результате технические характеристики изделий разных фирм в основном совпадают, что иллюстрируется, например, данными таблицы, в которой приведены основные характеристики цилиндрических аккумуляторов типоразмера 18650, выпускаемых разными производителями. Кроме того, приводимые в рекламных материалах характеристики изделий в общем согласуются с характеристиками индивидуальных активных веществ и т.п., приводимыми в научной литературе.

Т а б л и ц а

Основные характеристики цилиндрических аккумуляторов 18650 разных фирм-производителей

Фирма	Напряжение разряда, В	Емкость, мА·ч/г	Масса, г	Уд. энергия, Вт·ч/кг
Sanyo	3,6	1350	40	121
Lishen	3,6	1600	43	135
Sony	3,6	1400	40	126
Power Tech Int.	3,7	1350	42	119
Lixing	3,6	1400	42	120
Pacific Energytech	3,7	1700	43	150

В целом современные литий-ионные аккумуляторы характеризуются следующими обобщенными показателями:

напряжение разряда	3,5–3,7 В
ресурс	500–1000 циклов
удельная энергия	100–160 Вт·ч/кг 250–360 Вт·ч/л
саморазряд	6–10% в месяц
диапазон рабочих температур	от –20 до +60 °С
максимальный ток разряда	2 С

К приведенным обобщенным характеристикам следует относиться критически и рассматривать их только как некоторые номинальные ориентиры. Все показатели так или иначе в значительной степени зависят от условий. Для каждого конкретного изделия разрядное напряжение зависит от тока разряда, степени разряженности, температуры; ресурс зависит от режимов (токов) разряда и заряда, температуры, глубины разряда; диапазон рабочих температур зависит от степени выработки ресурса, допустимых рабочих напряжений и т.п.

ПЕРСПЕКТИВЫ УЛУЧШЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Анализ литературы за последние несколько лет показывает, что во всем мире проводится интенсивная работа с целью усовершенствования литий-ионных аккумуляторов. Основные усилия направлены на поиск новых активных материалов отрицательного и положительного электродов, а также на поиск возможностей модификации известных материалов с целью повышения их удельной емкости, на поиск новых и усовершенствование традиционных электролитов, а также на исследования механизмов деградации характеристик с целью повышения ресурса аккумуляторов и срока их сохраняемости.

Материал отрицательного электрода. Усовершенствования углеродных материалов отрицательного электрода касаются в основном различных приемов поверхностной обработки с целью снижения необратимой емкости. Известно, что при первом заряде отрицательного электрода из углеродного материала (особенно из графитированного материала) происходит катодное восстановление компонентов электролита (растворителя и аниона соли) с образованием поверхностной пленки сложного состава. Этот процесс протекает на чистой поверхности углерода и после образования поверхностной пленки практически прекращается. Наиболее интенсивно восстанавливается пропиленкарбонат, что привело некоторых исследователей к выводу о принципиальной невозможности использовать электролиты, содержащие этот растворитель, в литий-ионных аккумуляторах. В то же время пропиленкарбонат обладает определенными преимуществами, например, перед этиленкарбонатом (который рассматривается как основная альтернатива пропиленкарбонату). Растворимость большинства солей в пропиленкарбонате достаточно велика, а его температура замерзания

намного ниже, чем температура замерзания этиленкарбоната, что обеспечивает широкий температурный диапазон работы аккумуляторов. На восстановление электролита при первой катодной обработке расходуется определенное количество электричества, вполне сравнимое с удельной емкостью материала; это количество электричества представляет собой необратимую емкость отрицательного электрода. Для снижения этой необратимой емкости вначале рекомендовались различные добавки в электролит, например, диоксид углерода, краун-эфиры, диоксид серы, этиленсульфит, диоксид азота, ненасыщенный винилкарбонат и т.д. [27-37]. Позже были предложены различные виды поверхностной обработки самого углеродного материала или даже нанесение на него определенных защитных фазовых покрытий. Так, неоднократно указывалось на благотворное действие мягкого окисления поверхности графитовых материалов [38-40]. В [41] предлагалось легкое серебрение частиц графитового материала, что, по мнению авторов, может приводить к снижению необратимой емкости. Авторы [42] рекомендовали вакуумно наносить тончайшую пленку олова. Более реальным представляется предложение наносить на частицы графита еще более мелкие частицы никеля (т.е., по сути, покрывать графит пористым никелевым покрытием) [43]. Такая обработка приводит, по данным авторов, к снижению необратимой емкости с 310 до 40 мА·ч/г и одновременно к некоторому повышению обратимой емкости. К аналогичному результату приводит также нанесение на частицы графита тонкого слоя неграфитированного углерода [44, 45]. Судя по методу нанесения – обработка графитового порошка в кипящем слое смесью азота с парами толуола при температуре 1000°C – покрытие представляет собой пироуглерод. По данным авторов [45], такое покрытие полностью ликвидирует необратимую емкость в разных электролитах, как содержащих пропиленкарбонат, так и основанных на этиленкарбонате. Наконец, заслуживает интереса остроумное предложение заранее формировать на поверхности графитового материала защитную пленку, имитирующую ту пленку, что образовывалась бы при первой катодной поляризации в рабочем электролите. Такую защитную пленку предлагалось формировать как химическим (обработка бутиллитием) [46], так и электрохимическим [47] путями.

Несколько лет тому назад появились сообщения о возможности создания углеродных материалов с большей интеркаляционной емкостью по литию, чем для материала LiC_6 [37, 48-58]. Хотя впоследствии оказалось, что такие материалы страдают относительно высокой деградацией характеристик и повышенная интеркаляционная емкость проявляется только в начале их работы, исследования в этом направлении все же продолжаются, правда, без особых перспектив на успех [59-64].

Начиная с 1997 г. внимание многих исследователей и разработчиков было направлено на создание отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов, основанных не на углеродных материалах, а на оксидах олова [65-80]. Довольно быстро было выяснено, что в этом случае литий внедряется не собственно в оксид, а в металлическое олово, которое образуется при первоначальной катодной поляризации электрода:



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

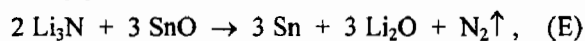


но в отличие от внедрения в углерод показатель x в данном случае может быть довольно большим – до 4,4 (при внедрении в графит этот показатель равен 1/6). При $x = 4,4$ теоретическая удельная емкость оловянного электрода составляет 991 мА·ч/г и 7234 мА·ч/см³. Столь высокие значения теоретической удельной емкости, в особенности при расчете на единицу объема, объясняют повышенный интерес исследователей к такому активному материалу. Даже если производить расчет не на олово (в которое и происходит интеркаляция лития), а на исходный оксид, например, на SnO_2 , то и в этом случае получаются довольно высокие удельные показатели – 781 мА·ч/г и 5428 мА·ч/см³. Однако применение оксидов или других соединений олова сопряжено и с определенными проблемами. Наиболее важная из них, это уже упомянутая проблема, общая для всех металлических электродов, – изменение удельного объема металла при интеркаляции лития. Особенность олова состоит в том, что при помощи разных технологических ухищрений его можно получить в необычайно мелкодисперсном виде, в виде частиц с характерными размерами в единицы нанометров (в последнее время появились жаргонные термины “наночастицы”, “нанотехнология” и т.д.). Один из факторов диспергирования олова – это его образование в матрице из оксида лития по уравнению (С). Именно этот фактор рассматривался как решающий в работах [67-72].

Другой принцип приготовления высокодисперсных частиц – использование сплавов и интерметаллических соединений олова [73-78]. Но и в этом случае устойчивость мелкодисперсной фазы олова или интерметаллического соединения обеспечивается наличием другой, неактивной фазы. Предложены и некоторые остроумные и довольно сложные методики изготовления отрицательных электродов на основе олова. Так, в [79] предлагается химически осаждать олово в порах полимерной мембраны. Эта мембрана (поликарбонатный фильтр) имеет систему монодисперсных цилиндрических пор диаметром 50 нм. Перед осаждением олова мембрану наносят на токоотвод из фольги, а после осаждения олова мембрану выжигают. Получается

“щетка” из оловянных ворсинок, которая окисляется на воздухе до кристаллического SnO_2 . Приготовленные таким образом электроды отличаются высокой стабильностью характеристик при циклировании и способны разряжаться огромными токами (полный разряд за 1 минуту!). Авторы [80] предлагают использовать двухфазную систему, состоящую из смеси порошков олова и интерметаллического соединения олова с сурьмой (SnSb). Ультрадисперсные порошки предлагается получать химическим восстановлением с помощью борогидрида. В такой двухфазной системе литий внедряется вначале в интерметаллид, а фаза олова при этом играет роль стабилизирующей матрицы. После полного внедрения лития в интерметаллид начинается его интеркаляция в олово, таким образом, эта “матрица” не является инертной (как Li_2O), а вносит дополнительный вклад в емкость. На таких электродах получена удельная емкость 360 мА·ч/г в течение 200 циклов. В работе [78] предлагается приготавливать интерметаллид состава Ni_3Sn_2 механохимическим методом – обработкой порошков никеля и олова в шаровой мельнице. Электроды на основе такого интерметаллического соединения имеют удельную емкость до 327 мА·ч/г или 2740 мА·ч/см³. Таким же механохимическим методом предлагается изготавливать интерметаллическое соединение индия с сурьмой (InSb) [81]. Электроды из этого соединения имеют вполне приемлемые характеристики, но имеют серьезные недостатки – индий дорог, а сурьма токсична. Однако авторы выражают надежду, что индий удастся заменить на медь, а сурьму – на олово.

Представляет интерес идея, высказанная в работе [82]. Наноккомпозит $\text{Sn-Li}_2\text{O}$ предлагается изготавливать по реакции оксида олова (SnO) с нитридом лития (Li_3N) в шаровой мельнице в аргонной атмосфере. Эту реакцию,



следует проводить в течение 5 суток, но при этом получается уже готовый композит, так что не приходится расходовать заряд на первичное восстановление олова по реакции (С).

В [83] описан метод приготовления сплава лития с цинком методом контролируемого соосаждения из паров индивидуальных металлов. Смесь паров конденсируют на титановом токоотводе, охлаждаемом сухим льдом. Получается удачная микроструктура сплава, позволяющая проводить циклирование с высокими плотностями тока.

В заключение этого раздела следует упомянуть первую работу по применению отрицательных электродов на основе олова в литий-ионных системах с полимерным электролитом [84].

Оловосодержащие системы – наиболее популярные, но не единственные системы, предлагавшиеся в последнее время для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов. Среди них есть и довольно экзотические. Например, в [85] предлагает-

ся соединение внедрения KC_8 . Авторы [86] предлагают в качестве активного материала силицид магния (Mg_2Si), обладающий начальной емкостью 1370 мА·ч/г, которая, однако, за первые 10 циклов равномерно снижается до 100 мА·ч/г. В [87] предлагается использовать сложный нитрид $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}$, имеющий начальную емкость 760 мА·ч/г, но также характеризующийся очень большой деградацией. В [88] описана натрий-молибденовая бронза состава $\text{Na}_{0,25}\text{MoO}_3$, которая обладает, по данным авторов, интеркаляционной емкостью по литию 940 мА·ч/г или 4000 мА·ч/см³. Однако при разряде такого электрода его потенциал изменяется в очень широких пределах (от 3 В до 0,005 В), что неприемлемо для многих областей применения литий-ионных аккумуляторов. В [89, 90] описан отрицательный электрод на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Интересное предложение высказано в работе [91]. Здесь предложено использовать внедрение лития в кремний. Вообще литий дает сплавы с кремнием вплоть до состава $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$, что соответствует теоретической удельной емкости 4000 мА·ч/г. Известно, однако, что внедрение лития в кремний сопровождается большими изменениями удельного объема. Авторы применили лазерно-индуцированный метод приготовления порошка кремния из силана. Полученные частицы имеют размер всего около 80 нм и не разрушаются при циклировании. Электроды, изготовленные из смеси такого кремниевого порошка с сажей, имели практическую емкость 1700 мА·ч/г после десятого и 1300 мА·ч/г после двадцатого циклов.

Хотя в настоящее время уже общепризнано, что литий-ионный вариант аккумулятора имеет несомненные преимущества перед аккумулятором с металлическим литиевым электродом, работы по усовершенствованию последнего все же продолжают, правда в весьма скромных масштабах. В основном эти исследования направлены на поиск различных методов обработки поверхности (или введения в электролит соответствующих добавок), которая препятствовала бы дендритообразованию при катодном осаждении лития. Было установлено, например, что добавки небольших (следовых) количеств фтористого водорода в пропиленкарбонатный электролит способствуют осаждению лития не в виде дендритов, а в виде плотного мелкозернистого сплошного слоя [92, 93]. Неоднократно указывалось на благотворное влияние обработки поверхности лития диоксидом углерода (или просто введения в электролит самого CO_2 или продуктов, выделяющих его при взаимодействии с литием) [94, 95]. В [96] было предложено модифицировать поверхность лития нанесением мономолекулярных слоев неионных поверхностно-активных веществ, в частности, диметилового эфира полиэтиленгликоля или сополимера диметилсиликона с пропиленоксидом.

Кроме того, было обнаружено, что в некоторых специально подобранных электролитах дендритообразование не происходит даже в отсутствие добавок. Примером такого электролита может служить раствор гексафторарсената лития в 1,3-диоксолане с добавкой трибутиламина (эта добавка препятствует полимеризации диоксолана) [97-99].

Наконец, есть много указаний на то, что контакт с твердым электролитом, как традиционным органическим полимерным [100-102], так и экзотическим неорганическим [103], также подавляет дендритообразование при катодном осаждении лития.

Материал положительного электрода. Многочисленные работы по совершенствованию положительных электродов литий-ионных аккумуляторов сводятся в основном к усовершенствованию их структуры. Это достигается как различными технологическими приемами, так и введением различных модификаторов.

Так, было установлено, что кристаллографическая модификация кобальтита лития O_2 имеет более выраженную слоистую структуру, чем обычная (нормальная) модификация O_3 [104]. Такой материал предложено получать ионным обменом из кобальтита натрия ($Na_{2/3}CoO_2$) в растворе бромида лития в гексиловом спирте. Хотя по многим параметрам материал с модификацией O_2 почти не отличается от кобальтита лития с модификацией O_3 , первый более стабилен при циклировании. Другой метод приготовления кобальтита лития с хорошей текстурой, т.е. с преимущественной ориентацией кристаллитов по направлению интеркаляции лития – это радиочастотное магнетронное напыление тонких пленок [105], которое также способствует обратимому циклированию, т.е. повышению ресурса аккумуляторов. С той же целью – повышения обратимости циклирования – был предложен оригинальный метод суперкритического водяного синтеза высокодисперсных порошков $LiCoO_2$ [106]. Следуя этому методу, водные растворы гидроксида лития и нитрата кобальта под давлением 30 МПа совместно с водным раствором пероксида водорода под тем же давлением и при температуре 400°C подают в электрическую печь, где за 30 с происходит реакция синтеза.

Одно из преимуществ кобальтита по сравнению с другими материалами положительного электрода заключается в достаточно высоком потенциале, при котором происходит его литирование, т.е. разряд положительного электрода. Однако это преимущество оборачивается и недостатком, поскольку заряд положительного электрода происходит при еще более положительных потенциалах, при которых возможно окисление электролита на каталитически активной поверхности кобальтита. Для преодоления этого недостатка в работе [107] предложен метод модификации поверхности положительного электрода. Модификация состоит в нанесении на поверхность тончайшего (толщиной не более 0,1 мкм) слоя

алмазоподобного углерода методом плазменного напыления из паров этилена. Полученные электроды стабильно циклируются в интервале потенциалов от 3,0 до 4,2 В с удельной емкостью более 200 мА·ч/г.

Близкий прием был применен в работе [108] для модификации смешанного соединения $LiSr_{0,002}Ni_{0,9}Co_{0,1}O_2$. На порошок этого соединения наносят слой гидроксида магния и затем отжигают его на воздухе при температуре 600 °С. При этом образуется покрытие из оксида магния, что препятствует окислению электролита при заряде электрода и приводит к возрастанию разрядной емкости со 145 до 160 мА·ч/г и улучшению циклируемости (деградация емкости составляет 0,4 мА·ч/г-цикл).

В [109] рассказано о благотворном влиянии покрытия из $LiMn_2O_4$, которое наносится на порошок $LiCoO_2$ как для защиты от окисления электролита при заряде, так и для повышения термической стойкости самого кобальтита. (Известно, что при нагревании кобальтит способен разлагаться с выделением кислорода и этот процесс протекает особенно быстро на порошках с высокой дисперсностью.)

Основной недостаток никелатов лития как материала положительного электрода состоит в невозможности провести полное делитирование; как правило, материал формулы Li_xNiO_2 циклируют только в интервале $0,5 < x < 1,0$. Более глубокое делитирование приводит к необратимым структурным изменениям. В [110] было обнаружено, что материал с нарушенной стехиометрией, а именно материал $Li_xNi_{1,02}O_2$, может обратимо циклироваться во всем диапазоне x (т.е. $0 < x < 1$).

Эффективным средством улучшения характеристик литированных оксидов является использование смешанных оксидов, в частности смешанных оксидов никеля и кобальта. Такие материалы были предложены относительно давно, но до сих пор продолжают совершенствоваться [111-114]. Несколько больший интерес представляют новые или более сложные смешанные оксидные материалы. Так, в [115] описан материал общей формулы $Li_8(Ni_5Co_2Mn)O_{16}$, отличающийся достаточно высокой удельной емкостью (около 150 мА·ч/г) и стабильностью при циклировании (деградация емкости около 0,4 мА·ч/г-цикл). Материал получают тонким синтезом из неводных растворов соответствующих солей (растворы в метаноле и тетрагидрофуране) и последующим контролируемым отжигом.

В [116] предлагается смешанный оксидный материал с модификацией O_2 и общей формулой $Li_{2/3}(Ni_{1/3}Mn_{2/3})O_2$. В структурном отношении этот материал является аналогом слоистого кобальтита [104]. Так же, как и слоистый кобальтит, этот материал получают ионным обменом из натриевой бронзы $Na_{2/3}(Ni_{1/3}Mn_{2/3})O_2$ (или в более общем виде $Na_{2/3}(Ni_xMn_{1-x})O_2$). Разрядная емкость такого материала составляет около 180 мА·ч/г, но на разрядной кривой проявляются две ступени: при потенциале

около 3,9 В происходит перенос электрона на 3d уровень никеля, а при потенциале 2,9 В – изменение валентности марганца от +4 до +3.

Серия никелатов лития, модифицированных магнием, описана в [117]. Эти материалы имеют общую формулу $\text{Li}_{1+x}\text{NiMg}_x\text{O}_{2+2x}$. Введение магния приводит к стабилизации структуры никелата, что, с одной стороны, позволяет проводить его более глубокое делитирование, т.е. приводит к росту удельной емкости, а с другой – снижает скорость деградации емкости при циклировании. Материал с $x = 0,15$ имеет удельную емкость около 145 мА·ч/г, которая за первые 30 циклов лишь слегка увеличивается.

Из перспективных смешанных материалов на основе кобальтита лития следует отметить еще два. Материал общей формулы $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ разрабатывается с целью снижения стоимости материалов положительного электрода: целесообразна хотя бы частичная замена чрезвычайно дорогого кобальта на дешевое железо [118, 119]. В первоначально разработанных материалах доля железа была невелика ($x < 0,1$); затем были разработаны материалы с $x = 0,24$. К сожалению, разработанные до сих пор материалы обладают слишком большой скоростью деградации емкости при циклировании, но работы в этом направлении продолжаются, что связано, конечно, с заманчивой перспективой существенного удешевления литий-ионных аккумуляторов.

Смешанные кобальт-марганцевые шпинели обеспечивают разряд при очень высоких потенциалах – номинально около 5 В. Хотя применение таких материалов в аккумуляторах предъявляет очень жесткие требования к электролиту (который не должен окисляться при заряде, при потенциале около 5,3 В), в принципе, сама по себе возможность повышения напряжения аккумулятора весьма заманчива. Пятивольтовые материалы разрабатываются уже несколько лет [120-122]. К настоящему времени описаны два примера таких материалов: $\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8$ и LiCoMnO_4 .

Хотя подавляющее количество выпускаемых в настоящее время литий-ионных аккумуляторов имеют положительные электроды на основе соединений кобальта и никеля, наиболее популярным объектом исследования остаются соединения марганца. Это объясняется как стремлением разработать более дешевые электродные материалы, так и существенной сложностью взаимосвязей между структурой и свойствами таких соединений.

Раньше основными материалами, предлагавшимися для положительных электродов, были литий-марганцевые шпинели. Основной их недостаток (наряду с несколько меньшей, чем у кобальтитов и никелатов удельной емкостью) состоит в относительно большой деградации емкости при циклировании, особенно при повышенных температурах. В последнее время внимание исследователей привлекают нешпинельные метастабильные и разупорядо-

ченные структуры, в том числе моноклинная (m-LiMnO₂) и орторомбическая (o-LiMnO₂) модификации [123-130]. Высокие характеристики таких материалов связаны, в частности, с высокой плотностью дефектов на границах их кристаллитов и с малым размером самих кристаллитов (5–20 нм). Для получения таких структур рекомендуется допировать шпинели малыми количествами других элементов, в том числе алюминия [127-129] или калия [130]. Так, моноклинная модификация $\text{LiAl}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}\text{O}_2$ имеет емкость 130–150 мА·ч/г при циклировании в интервале потенциалов от 2,0 до 4,4 В [127]. Материал состава $\text{LiAl}_{0,05}\text{Mn}_{0,95}\text{O}_2$ в орторомбической модификации имеет емкость 150 мА·ч/г, а в моноклинной модификации – около 200 мА·ч/г [129], причем падение емкости за цикл для этих материалов было около 0,05%, тогда как для обычных шпинелей падение емкости превышает 0,5% за цикл.

Другой путь повышения стабильности оксидно-марганцевых материалов при циклировании состоит в получении аморфных (или аморфизированных) структур. Пример такой структуры представляет сложное соединение общей формулы $\text{Li}_{1,5}\text{Na}_{0,5}\text{MnO}_{2,85}\text{I}_{0,12}$ [131–133]. Это аморфное соединение хорошо циклируется, и за первые 40 циклов его емкость не только не уменьшилась, а возросла со 120 до 125 мА·ч/г. В [134] предлагается исходить вообще из аморфного диоксида марганца, который в интервале потенциалов от 4,0 до 1,5 В циклируется на глубину более 400 мА·ч/г, что соответствует изменению x в формуле Li_xMnO_2 от 0 до 1,6. Ясно, что емкость в более узком диапазоне потенциалов будет ниже, но все же ее значения вполне привлекательны (например, 260 мА·ч/г в интервале от 4,0 до 2,5 В).

Еще один подход к получению стабильных материалов – это использование золь-гель технологии. Особенно интересен ее вариант с использованием суперкритической сушки. Например, в [135] описана технология, при которой вначале из водного раствора перманганата калия и фумарата лития получают гидрогель, затем проводят замещение растворителя вначале на ацетон, затем – на гексан, и такой гексаногель сушат в условиях, близких к критическим. В критических условиях исчезает пограничное натяжение и сохраняется чрезвычайно мелкодисперсная структура. Электроды из материала с формулой $\text{Li}_{0,9}\text{MnO}_{2,5}$ при разряде до потенциала 2,9 В имели емкость около 440 мА·ч/г. Особенно важно, что такие электроды могут разряжаться очень большими токами. Так, при разряде током 270 мА/г была получена емкость 200 мА·ч/г, при разряде током 1 А/г, т.е. в режиме 2,5 С, емкость составляла 150 мА·ч/г, а максимальная нагрузка, при которой были испытаны эти электроды, соответствовала режиму 7,5 С (полный разряд за 8 мин.!). В работе [136] золь-гель методом получен материал $\text{LiAl}_{0,24}\text{Mn}_{1,76}\text{O}_{3,98}\text{S}_{0,02}$, который хотя и имеет хорошо выраженную шпинельную

структуру, циклируется без заметного снижения емкости, составляющей 230 мА·ч/г.

Несколько парадоксальный вывод сделан авторами работы [137]. В отличие от большинства других исследователей они приготовили литий-марганцевую шпинель с хорошо выраженной кристаллическостью и с крупными кристаллитами. Несмотря на это, материал прекрасно циклировался, хотя и с не очень высокой емкостью (менее 80 мА·ч/г).

Уже указывалось на такой прием, как покрытие частиц кобальтита тонким слоем оксидов марганца [109]. Та же группа исследователей предложила и «обратный» вариант – нанесение кобальтита лития на частицы литий-марганцевой шпинели [138]. Такое покрытие наносится в виде геля из ацетатов лития и кобальта и затем отжигается. Указывается, что этот прием позволит снизить скорость деградации с 1,1 мА·ч/г-цикл до 0,06 мА·ч/г-цикл.

Кроме основных материалов положительного электрода, основанных на литированных оксидах кобальта, никеля и марганца, предлагались и другие (экзотические) материалы, например LiFePO_4 с теоретической удельной емкостью 170 мА·ч/г (практически около 100 мА·ч/г при потенциале 3,4 В) [139], или литированные оксиды хрома с емкостью около 200 мА·ч/г [140]. Перспективы таких материалов пока не ясны. В настоящей статье не рассматриваются также работы по использованию оксидов ванадия. Эти материалы хотя и имеют достаточно высокие значения удельной емкости, но их разрядное напряжение меняется по мере разряда в очень широких пределах.

Материал для электролита. Количество работ, посвященных электролитам литий-ионных аккумуляторов существенно уступает масштабу работ по электродным материалам, однако и в этом направлении в последнее время появились интересные сообщения, вселяющие надежду на возможность улучшения характеристик аккумуляторов. Проводятся разработки как новых жидких электролитов (в том числе разработки новых солей и новых растворителей), так и особенно твердых полимерных электролитов.

Из новых солей для жидких электролитов основное внимание привлекают производные таких новых соединений, как бис-трифторметилсульфонилмид лития («имид лития») и трис-трифторметилсульфонилметид лития («метид лития»). К ним можно отнести, например, такие соединения, как циклические имиды $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2)(\text{CF}_2)_n(\text{SO}_2)]$, где n может быть от 1 до 4 [141, 142], а также асимметричный метид $\text{Li}[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)]$ и бис-метид $\text{Li}_2[\text{C}_2(\text{SO}_2\text{CF}_3)_4(\text{S}_2\text{O}_4\text{C}_3\text{F}_6)]$ [143], имиды с длинными фторалкильными цепочками [144], гексафторпропан-1,3-бис-сульфонил-бис(трифторметилсульфонил)метанид лития [145] и др.

Другие соли, предлагаемые для электролитов литий-ионных аккумуляторов, относятся к классу

борсодержащих соединений, в частности, различные бораты и хелатобораты [146-154]. Эти соли используются не как основные компоненты электролитов, а как добавки, расширяющие интервал потенциалов стабильности электролита, повышающие растворимость других солей и снижающие коррозионное воздействие электролита на материал токоотводов (в частности алюминий). Большой интерес представляет добавка гексаметоксициклотрифосфазена ($[\text{NP}(\text{OCH}_3)_2]_3$), способствующая снижению пожароопасности литий-ионных аккумуляторов [155].

Основная проблема твердых полимерных электролитов – это их проводимость. Уже в самом начале разработок литиевых источников тока было выяснено, что обычные твердые полимерные электролиты характеризуются сильной температурной зависимостью проводимости, причем, если при температурах выше 80–90°C их ионная проводимость могла бы считаться приемлемой, то с понижением температуры наступает резкое (скачкообразное) снижение проводимости. Такой характер температурной зависимости проводимости связан с переходом полимера в кристаллическое состояние; именно температура стеклования и является критической температурой резкого изменения ионной проводимости. За прошедшие 20 лет удалось существенно подавить склонность полимерных цепей к кристаллизации (за счет поперечной сшивки, сополимеризации разных мономеров, организации ветвистых цепей и т.п.), в результате чего удалось поднять удельную проводимость истинно твердых полимерных электролитов при комнатной температуре от значений порядка 10^{-7} См/см до значений около 10^{-3} См/см [156, 157]. Несмотря на такой успех, разработки истинно твердых полимерных электролитов в основном уступили место разработкам гелеобразных электролитов и пористых (или загущенных) «твердых» электролитов [158].

Гелеобразные электролиты представляют собой поперечно-сшитые полимеры, в том числе, полиакрилонитрил, полиметилметакрилат, а в последнее время – сополимер винилидендифторида с гексафторпропиленом, набухшие в традиционном жидком электролите [159]. Их проводимость при комнатной температуре также имеет порядок 10^{-3} См/см [160].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nagaura T., Tozawa K. // Progr. Batt. Solar Cells. 1990. V.9. P.209.
2. Sony's New Lithium Ion Rechargeable Battery: Materials and Performance, JES Battery Newsletter / Eds. A.Kozawa, K.Fueki. № 5, Sept.-Oct. 1990.
3. Nagaura T. // 5th Int. Seminar Lith. Batt. Techn. and Appl. USA, Deerfield Beach, Fla, 1991. March 4-6. P.255.
4. Nagaura T. // Progr. Batt. Mat. 1991. V.10. P.209.
5. Dahn J.R., Fong R., Spoon M.J. // Phys. Rev. B. 1990. V.42. P.6424.
6. Scrosati B. // J. Electrochem. Soc. 1992. V.139. P.2776.
7. Bittihn R., Herr R., Hoge D. // J. Power Sources. 1993. V.43. P.223.

8. Megahed S., Scrosati B. // J. Power Sources. 1994. V.51. P.79.
9. Megahed S., Ebner W. // J. Power Sources. 1995. V.54. P.155.
10. Megahed S., Scrosati B. // Interface. 1995. V.4. P.34.
11. Scrosati B. // Nature. 1995. V.373. P.557.
12. Abraham K.M. // Electrochim. Acta. 1993. V.38. P.1233.
13. Багоцкий В.С., Скундин А.М. // Электрохимия. 1995. Т.31. С.342.
14. Багоцкий В.С., Скундин А.М. // Электрохимия. 1998. Т.34. С.732.
15. Koksang R., Baker J., Shi H., Saidi M.Y. // Solid State Ionics. 1996. V.84. P.1.
16. Dahn J.R., Zheng T., Liu Y., Xue J.S. // Science. 1995. V.270. P.590.
17. Armstrong A.R., Bruce P.G. // Nature. 1995. V.373. P.598.
18. Dahn J.R., von Sacken U., Juzkow M.W., Al-Janaby H. // J. Electrochem. Soc. 1991. V.138. P.2207.
19. Brodd R. // Interface. 1999. V.8, N 3. P.20.
20. Stevens D.A., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 2000. V.147. P.1271.
21. Tarascon J.M., Guyomard D. // Electrochim. Acta. 1993. V.39. P.1221.
22. Guyomard D., Tarascon J.M. // Extend. Abstr. 7th Intern. Meet. Lithium Batt. Boston, 1994. P.92.
23. Hossain S. // Extend. Abstr. Fall Meet. Electrochem. Soc. USA, Miami Beach, 1994. P.177.
24. Broussely M., Bode J.M., Staniewicz R.J. // Extend. Abstr. Fall Meet. Electrochem. Soc. USA, Miami Beach, 1994. P.224.
25. Bode J.M. et al. // Power Sources 15. Eds. A.Attewell, T.Keily. 1995. P.221.
26. Brandt K. // J. Power Sources. 1995. V.54. P.151.
27. Chusid O., Ein-Eli Y., Aurbach D. // J. Power Sources. 1993. V.43. P.47.
28. Besenhard J.O. et al. // J. Power Sources. 1993. V.44. P.413.
29. Ein-Eli Y., Thomas S.R., Koch V.R. // J. Electrochem. Soc. 1996. V.143. P.L195.
30. Shu Z.X., McMillan R.S., Murrery J.J., Davidson J. // J. Electrochem. Soc. 1995. V.142. P.L161.
31. Shu Z.X., McMillan R.S., Murrery J.J., Davidson J. // J. Electrochem. Soc. 1996. V.143. P.2230.
32. Wang C. et al. // J. Power Sources. 1998. V.74. P.142.
33. Shu Z.X., McMillan R.S., Murrery J.J. // J. Electrochem. Soc. 1993. V.140. P.L101.
34. Ein-Eli Y., Thomas S.R., Koch V.R. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144. P.1159.
35. Wrodnigg G.H., Wrodnigg T.M., Besenhard J.O., Winter M. // Electrochem. Commun. 1999. V.1. P.148.
36. Wagner M.W., Besenhard J.O., Liebenow C. // Extend. Abstr. 1977 Joint Meeting (Electrochem. Soc. and ISE) Aug.31-Sept. 5, 1997, Paris (Vol. 97-2) Abstr. 101. P.111.
37. Simon B., Boeue J.P., Spigal B., Broussely M. // Extend. Abstr. 1977 Joint Meeting (Electrochem. Soc. and ISE) Aug.31-Sept. 5, 1997, Paris (Vol. 97-2) Abstr. 156. P.184.
38. Peled E., Menachem C., Bar-Tow D., Melman A. // J. Electrochem. Soc. 1996. V.146. P.L4.
39. Menachem C., Golodnitsky D., Peled E. // Extend. Abstr. 1977 Joint Meeting (Electrochem. Soc. and ISE) Aug.31-Sept. 5, 1997, Paris (Vol.97-2) Abstr. 138. P.157.
40. Ein-Eli Y., Koch V. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144. P.2968.
41. Momose H. et al. // Extend. Abstr. 1977 Joint Meeting (Electrochem. Soc. and ISE) Aug.31-Sept. 5, 1997, Paris (Vol. 97-2) Abstr. 208. P.251.
42. Sumiya K., Sekine K., Takamura T. // Extend. Abstr. 1977 Joint Meeting (Electrochem. Soc. and ISE) Aug.31-Sept. 5, 1997, Paris (Vol. 97-2) Abstr. 288. P.350.
43. Yu P., Ritter J.A., White R.E., Popov B.N. // J. Electrochem. Soc. 2000. V.147. P.1280.
44. Kurabayashi I., Yokoyama M., Yamashita M. // J. Power Sources. 1995. V.54. P.3.
45. Yoshio M. et al. // J. Electrochem. Soc. 2000. V.147. P.1245.
46. Scott M.G., Whitehead A.H., Owen J.R. // J. Electrochem. Soc. 1998. V.145. P.1506.
47. Billaud D., Naji A., Willmann P. // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1995. P.1867.
48. Yata S. et al. // Synthetic Metals. 1994. V.62. P.153.
49. Sato K. et al. // Science. 1994. V.264. P.556.
50. Xue J.S., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1995. V.142. P.3668.
51. Sandi G., Winans R.E., Carrado K.A. // J. Electrochem. Soc. 1996. V.143. P.L95.
52. Huang B. et al. // J. Power Sources. 1996. V.58. P.231.
53. Mabuchi A., Tokumitsu K., Fujimoto H., Kasuch T. // J. Electrochem. Soc. 1995. V.142. P.1041.
54. Zheng T., Zhong Q., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1995. V.142. P.L211.
55. Matsumura Y., Wang S., Shinohara K., Maeda T. // Synthetic Metals. 1995. V.71. P.1757.
56. Xing W., Xue J.S., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1996. V.143. P.3046.
57. Tokumitsu K., Mabuchi A., Fujimoto H., Kasuch T. // J. Power Sources. 1995. V.54. P.444.
58. Tokumitsu K., Mabuchi A., Fujimoto H., Kasuch T. // J. Electrochem. Soc. 1996. V.143. P.2235.
59. Yu-Ping Wu et al. // Electrochem. and Solid-State Lett. 1999. V.2. P.118.
60. Sandi G. et al. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146. P.3644.
61. Braun J., Lipka S., Kashauer R., Cao Xuejun // Extend. Abstr. 1977 Joint Meeting (Electrochem. Soc. and ISE) Aug.31-Sept. 5, 1997, Paris (Vol. 97-2) Abstr. 148. P.172.
62. Whitehead A.H., Eweka I.E., Owen J.R. // Extend. Abstr. 1977 Joint Meeting (Electrochem. Soc. and ISE) Aug. 31 - Sept. 5, 1997, Paris (Vol. 97-2) Abstr. 218. P.262.
63. Xing Weibing, Dunlap R.A., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1998. V.145. P.62.
64. Disma F., Aymard L., Dupont L., Tarascon J.-M. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.143. P.3959.
65. Idota Y. et al. // Science. 1997. V.276. P.1395.
66. Besenhard J.O., Yang J., Winter M. // J. Power Sources. 1997. V.68. P.87.
67. Courtney I.A., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144. P.2045.
68. Courtney I.A., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144. P.2943.
69. Li H., Huang X., Chen L. // Electrochem. and Solid-State Lett. 1998. V.1. P.241.
70. Liu W., Huang X., Wang Z., Li H., Chen L. // J. Electrochem. Soc. 1998. V.145. P.59.
71. Brousse T., Retoux R., Herterich U., Schleich D.M. // J. Electrochem. Soc. 1998. V.145. P.3.
72. Courtney I.A., McKinnon W.R., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146. P.59.
73. Mao O., Dunlap R.A., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146. P.405.
74. Mao O., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146. P.414.
75. Mao O., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146. P.423.
76. Mao O. et al. // Electrochem. and Solid-State Lett. 1999. V.2. P.3.
77. Mao O., Dunlap R.A., Courtney I.A., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 1998. V.145. P.4195.
78. Ehrlich G.M. et al. // J. Electrochem. Soc. 2000. V.147. P.886.
79. Li N., Marin C.R., Scrosati B. // Electrochem. and Solid-State Lett. 2000. V.3. P.316.
80. Yang J., Wachtler M., Winter M., Besenhard J.O. // Electrochem. and Solid-State Lett. 1999. V.2. P.161.

81. *Vaughey J.T., O'Hara J., Thackeray M.M.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 2000. V.3. P.13.
82. *Foster D.L., Wolfenstijn J., Read J.R., Behl W.K.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 2000. V.3. P.203.
83. *Shi Zh., Liu M., Gole J.L.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 2000. V.3. P.312.
84. *Panero S., Savo G., Scrosati B.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1999. V.2. P.365.
85. *Sconocchia S., Tossici R.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1998. V.3. P.159.
86. *Kim H., Choi J., Hun-Joon Sohn, Tak Kang* // *J. Electrochem. Soc.* 1999. V.146. P.4401.
87. *Shodai T., Saito K., Okada S., Sakurai Y., Yamaki J.* // *Extend. Abstr. 1977 Joint Meeting (Electrochem. Soc. and ISE) Aug. 31 – Sept. 5, 1997, Paris (Vol. 97-2) Abstr. 220.* P.264.
88. *Leroux F., Goward G.R., Power W.P., Nazar L.F.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1998. V.1. P.255.
89. *Peramunage D., Abraham K.M.* // *J. Electrochem. Soc.* 1998. V.145. P.2609.
90. *Peramunage D., Abraham K.M.* // *J. Electrochem. Soc.* 1998. V.145. P.2615.
91. *Li H., Huang X., Chen L., Wu Z., Liang Y.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1999. V.2. P.547.
92. *Kanamura K., Shiraishi S., Tamura H., Takehara Z.* // *J. Electrochem. Soc.* 1994. V.141. P.2379.
93. *Kanamura K., Shiraishi S., Takehara Z.* // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V.143. P.2187.
94. *Aurbach D., Gofer Y., Ben-Zion M., Aped P.* // *J. Electroanal. Chem.* 1992. V.339. P.451.
95. *Osaka T., Momma T., Tajima T., Matsuda Y.* // *J. Electrochem. Soc.* 1995. V.145. P.1057.
96. *Mori M., Naruoka Y., Naoi K., Fauteux D.* // *J. Electrochem. Soc.* 1998. V.145. P.2340.
97. *Aurbach D., Gofer Y., Ben-Zion M.* // *J. Power Sources.* 1992. V.39. P.163.
98. *Aurbach D., Moshkovich M.* // *J. Electrochem. Soc.* 1998. V.145. P.2629.
99. *Aurbach D., Zinigrad E., Teller H., Dan P.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.1274.
100. *Osaka T., Homma T., Momma T., Yarimizu H.* // *J. Electroanal. Chem.* 1997. V.421. P.153.
101. *Tarascon J.-M. et al.* // *Solid State Ionics.* 1996. V.86-88. P.49.
102. *Osaka T. et al.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1999. V.2. P.215.
103. *Neudecker B.J., Dudney N.J., Bates J.B.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.517.
104. *Paulsen J.M., Mueller-Neuhaus J.R., Dahn J.R.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.508.
105. *Bates J.B. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.59.
106. *Kanamura K. et al.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 2000. V.3. P.256.
107. *Endo E. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.1291.
108. *Ho-Jin Kweon, Dong Gon Park* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 2000. V.3. P.128.
109. *Jaephil Cho, Geunbae Kim* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1999. V.2. P.253.
110. *Croguennec L., Pouillier C., Delmas C.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.1314.
111. *Li W., Currie J.* // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V.144. P.2773.
112. *Jaephil Cho, Geunbae Kim, Hong Sup Lim* // *J. Electrochem. Soc.* 1999. V.146. P.3571.
113. *Jaephil Cho et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.15.
114. *Winter M., Besenhard J.O., Spahr M., Novak P.* // *Adv. Mater.* 1998. V.10. P.725.
115. *Boyle T.J. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 1999. V.146. P.1683.
116. *Paulsen J.M., Thomas C.L., Dahn J.R.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.861.
117. *Chun-Chiech Chang, Jin Yong Kim, Kumta P.N.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.1722.
118. *Alcantara R. et al.* // *J. Power Sources.* 1999. V.81-82. P.547.
119. *Kobayashi H. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.960.
120. *Tarascon J.M. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 1994. V.141. P.1421.
121. *Kawai H., Nagata M., Takamoto H., West A.R.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1998. V.1. P.212.
122. *Kawai H., Nagata M., Takamoto H., West A.R.* // *J. Mater. Chem.* 1998. V.8. P.837.
123. *Davidson I.J., McMillan R.J., Murray J.J., Greedan G.E.* // *J. Power Sources.* 1995. V.54. P.232.
124. *Croguennec L. et al.* // *Solid State Ionics.* 1996. V.89. P.127.
125. *Croguennec L., Deniard P., Brec R.* // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V.144. P.3323.
126. *Vitins G., West K.* // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V.144. P.2587.
127. *Young-Il Jang, Biying Huang, Yet-Ming Chiang, Sadoway D.R.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1998. V.1. P.13.
128. *Haijeng Wang, Young-Il Jang, Yet-Ming Chiang* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1999. V.2. P.490.
129. *Yet-Ming Chiang et al.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1999. V.2. P.107.
130. *Sa Heum Kim, Wan M.Im., Jin K.Hong, Seung M.Oh.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.413.
131. *Kim J., Manthiram A.* // *Nature.* 1997. V.390. P.265.
132. *Kim J., Manthiram A.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1999. V.2. P.55.
133. *Horn C.R. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.395.
134. *Jun John Xu, Kinser A.J., Owens B.B., Smyrl W.H.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1998. V.3. P.1.
135. *Passerini S., Caustier F., Giorgette M., Smyrl W.H.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1999. V.2. P.483.
136. *Yang-Kook Sun, Yang-Seok Jeon, Hwack Joo Lee* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 2000. V.3. P.7.
137. *DongSu Ahn, MyongYoup Song* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.874.
138. *Cho J. et al.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1999. V.2. P.607.
139. *Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Goodenough J.B.* // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V.144. P.1188.
140. *Pancaj Arora, Dong Zhang, Popov B.N., White R.E.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1998. V.1. P.249.
141. *Webber A.* // *J. Electrochem. Soc.* 1991. V.138. P.2586.
142. *Jüschke R., Henkel G., Sartori P.* // *Z. Naturforsch.* 1997. Bd. 52b. S.359.
143. *Jüschke R., Köckerling M., Sartori P.* // *Z. Naturforsch.* 1998. Bd. 53b. S.135.
144. *Kita F. et al.* // *J. Power Sources.* 1997. V.68. P.307.
145. *Barthel J., Carl E., Gores H.J.* // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 1999. V.2. P.218.
146. *Barthel J., Wühr M., Buestrich R., Gores H.* // *J. Electrochem. Soc.* 1995. V.142. P.2527.
147. *Barthel J., Buestrich R., Carl E., Gores H.* // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V.143. P.3565.
148. *Barthel J., Buestrich R., Carl E., Gores H.* // *J. Electrochem. Soc.* 1996. V.143. P.3572.
149. *Handa M., Fukuda S., Sasaki Y.* // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V.144. P.L235.
150. *Barthel J. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 1997. V.144. P.3866.
151. *Barthel J., Schmid A., Gores H.J.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V.147. P.21.

152. Sun X., Lee H.S., Yang X.Q., McBreen J. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146. P.3655.
153. Lee H.S., Yang X.Q., Xiang C.L., McBreen J. // J. Electrochem. Soc. 1998. V.145. P.2813.
154. Sun X. et al. // Electrochem. and Solid-State Lett. 1998. V.1. P.239.
155. Chang Woo Lee, Rajeev Venkatachalapathy, Jai Prakash // Electrochem. and Solid-State Lett. 2000. V.3. P.63.
156. Angell C.A., Liu C., Sanchez E. // Nature. 1993. V.362. P.137.
157. Watanabe M., Yamada S., Sanui K., Ogata N. // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1993. P.929.
158. Murata K., Izuchi S., Yoshihisa Y. // Electrochim. Acta. 2000. V.45. P.1501.
159. Hayamizu K., Aihara Y., Arai S., Price W.S. // Solid State Ionics. 1998. V.107. P.3.
160. Aihara Y., Arai S., Hayamizu K. // Electrochim. Acta. 2000. V.45. P.1321.