

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

МЕТОДИЧЕСКАЯ РАЗРАБОТКА
К ПРОГРАММАМ ПОВЫШЕНИЯ КВАЛИФИКАЦИИ

**НАНОМАТЕРИАЛЫ В СОВРЕМЕННЫХ
ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА**

А.М. Скундин, О.А. Брылев

Москва 2011

Содержание.

Химические источники тока как преобразователи химической энергии в электрическую	3
Литиевые источники тока: принцип работы и особенности устройства.	12
Материалы для литий-ионных аккумуляторов: анодные материалы и электролиты	20
Материалы для литий-ионных аккумуляторов: катодные материалы	25
Побочные процессы при работе литий-ионных аккумуляторов	30
Наноматериалы для отрицательных электродов.	36
Наноматериалы для положительных электродов и полимерных электролитов литий-ионных аккумуляторов.	45

1. Химические источники тока как преобразователи химической энергии в электрическую.

Химический источник тока – устройство для непосредственного преобразования химической энергии в электрическую. В химическом источнике тока протекает электрохимический процесс, при котором сразу выделяется электрическая энергия. Электрохимический процесс, протекающий в химическом источнике тока – это окислительно-восстановительный процесс, при котором одно из исходных веществ окисляется, а другое – восстанавливается. Например, при реакции лития (восстановителя) с йодом (окислителем) происходит переход электронов от атомов лития к атомам йода с образованием соединения – йодида лития.

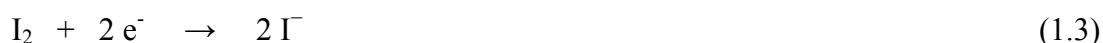


Если просто поместить литиевую фольгу в пары йода, то произойдет окислительно-восстановительная реакция, но никакого электрического тока выработано не будет. Перемещение электронов в данном случае не упорядочено, и вся энергия химической реакции выделится в виде тепла. В электрохимическом процессе реакции окисления и восстановления пространственно разделены, так что перенос электронов происходит организованно, в виде электрического тока.

Окислительные и восстановительные реакции в электрохимическом процессе протекают на электродах, точнее, на границах раздела электродов с электролитом. Электроды представляют собой проводники первого рода, электролит – это проводник второго рода. В литий-йодном химическом источнике тока (рис. 1.1) одним электродом является пластинка из металлического лития, вторым электродом является элементарный йод (электропроводность йода недостаточна, поэтому используют его смесь с графитом). Электролитом может быть кристаллический йодид лития, обладающий небольшой, но вполне заметной проводимостью по ионам лития. На границе раздела лития с йодидом лития при разряде элемента происходит процесс



а на границе йода с йодидом лития процесс



Электроны через внешнюю цепь переносятся от литиевого электрода к йодному, а одновременно ионы лития через электролит также переносятся от литиевого электрода к йодному. Суммарный процесс, протекающий на обоих электродах, очевидно, описывается тем же уравнением (1.1). Уравнения (1.2) и (1.3) описывают электродные процессы, т.е. процессы окисления или восстановления,

сопровождающиеся переносом заряда через границу раздела фаз. Уравнение (1.1) описывает токообразующий процесс (*токообразующую реакцию*).

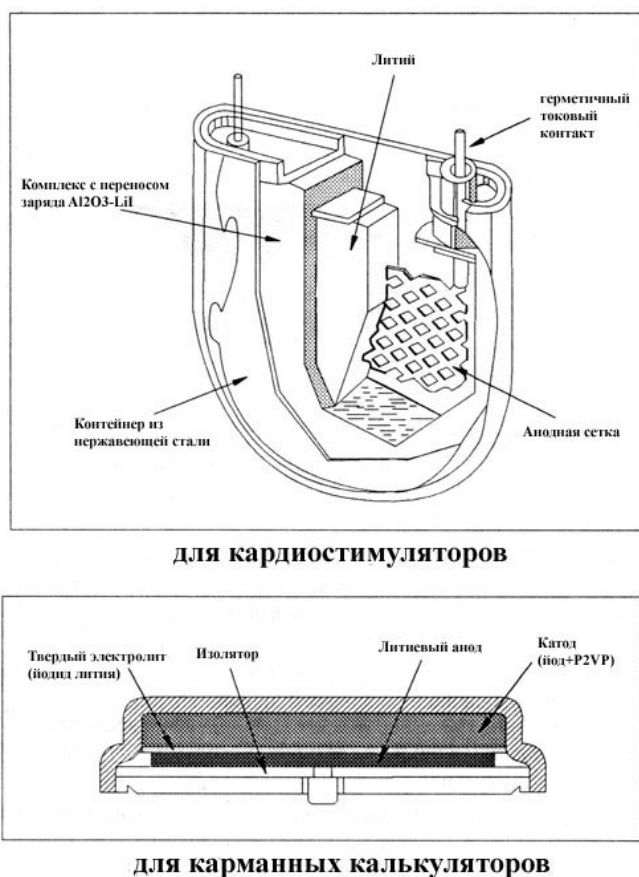


Рис 1.1. Схемы различных конфигураций литий-йодного источника тока.

Электроды имеют разные потенциалы, и разность потенциалов электродов составляет напряжение химического источника тока. Если внешняя цепь разомкнута и, следовательно, ток через этот источник не протекает, то его напряжение называется напряжением разомкнутой цепи (НРЦ). При разряде химического источника тока на электроде, имеющем более положительный потенциал, протекает процесс восстановления окислителя. Такой процесс (при котором потребляются электроны из внешней цепи) называется катодным, а сам электрод называется *катодом*. На более отрицательном электроде протекает процесс окисления восстановителя (и электроны выделяются во внешнюю цепь). Окислительный процесс называется анодным, а электрод называется *анодом*. При разряде химического источника тока катод – это положительный электрод, а анод – отрицательный электрод.

При работе химического источника тока расходуются исходные вещества (в вышеприведенном примере – литий и йод) и образуются продукты токообразующей реакции (йодид лития).

Совокупность исходных (часто называемых активными) веществ и электролита составляют электрохимическую систему химического источника тока. Электрохимическая система определяет природу токообразующей реакции и основные энергетические характеристики источника тока. Для записи электрохимической системы применяют следующую форму

(-) Восстановитель | Электролит | Окислитель (+)

Конструктивно химический источник тока состоит из одного или нескольких гальванических элементов, называемых иногда ячейками. Источник тока, состоящий из нескольких ячеек (соединенных последовательно или параллельно), называется батареей. Каждый гальванический элемент содержит два разноименных электрода и электролит. В простейшем случае активные вещества находятся в электродах. При работе элемента (при разряде) электроды расходуются.

По принципу работы гальванические элементы разделяют на две группы: первичные (или одноразовые) элементы и вторичные элементы (или аккумуляторы). Первичные элементы содержат определенное количество исходных веществ, после израсходования которых во время разряда элемента этот элемент становится неработоспособным и подлежит утилизации. Аккумуляторы основаны на обратимых электрохимических системах. После разряда аккумулятора его можно зарядить вновь, пропуская электрический ток в направлении, обратном направлению разряда. В этом случае за счет электролиза продуктов токообразующей реакции при заряде будут образовываться исходные активные вещества. Хорошие аккумуляторы допускают многократное (сотни и тысячи раз) повторение циклов разряд – заряд. При разряде аккумулятора, так же как и при разряде первичного элемента на отрицательном электроде, протекает анодный процесс, а на положительном электроде – катодный процесс. При заряде аккумулятора анодный процесс (окисление) протекает на положительном электроде, а катодный процесс (восстановление) – на отрицательном электроде. Термины «анод» и «катод» определяются не знаком электрода (т.е. не соотношением электродных потенциалов), а направлением тока. Поэтому в первичных элементах анод – это всегда отрицательный электрод, а катод – это положительный электрод. В аккумуляторах отрицательный электрод при разряде является анодом, а при заряде – катодом.

При работе (разряде и заряде) химических источников тока всегда соблюдаются закон сохранения вещества и закон сохранения энергии. Выражением закона сохранения вещества применительно к электрохимическим процессам являются законы Фарадея. В соответствии с этими законами количество электричества, проходящее

через электрохимическую ячейку, пропорционально количеству веществ, вступивших в электродную реакцию:

$$Q = nFM/A \quad (1.4)$$

Здесь M – масса прореагировавшего вещества, A – его молекулярная (атомная) масса, n – число электронов, участвующих в процессе в расчете на одну молекулу (один атом) реагирующего вещества, F – число Фарадея. Число Фарадея равно произведению заряда электрона на число Авогадро и составляет 96485 Кл/моль или 26,8 Ач/моль. Уравнение (1.4) позволяет определять такие важные характеристики химического источника тока, как теоретический удельный расход активного вещества g_T (массу активного вещества, необходимую для выработки единичного количества электричества) и обратную величину – теоретическую удельную емкость активного вещества $q_T \equiv g_T^{-1}$ (количество электричества, вырабатываемое единичной массой активного вещества).

Производная от заряда (количества электричества) по времени – это электрический ток

$$dQ/dt = I \quad (1.5)$$

Следовательно, в соответствие с законами Фарадея ток является мерой скорости электродных реакций, т.е. мерой скорости расходования исходных веществ токообразующего процесса или мерой скорости образования продуктов. Это позволяет выражать скорость реакции в электрических единицах.

Закон сохранения энергии (первый принцип термодинамики) применительно к электрохимическим системам выражает равенство выработанной электрической энергии и затраченной химической энергии. Электрическая энергия W равна произведению напряжения химического источника тока U на выработанное количество электричества:

$$W = UQ \quad (1.6)$$

Максимальная электрическая энергия (которую источник тока вырабатывает в гипотетических равновесных условиях при бесконечно медленном разряде, т.е. без потерь энергии в виде тепла и т.п.) равна произведению электродвижущей силы (ЭДС) на количество электричества

$$W_{\max} = EQ = nFEM/A \quad (1.7)$$

Затрата химической энергии равна уменьшению свободной энергии ΔG компонентов токообразующей реакции. Значения ΔG обычно приводят в расчете на 1 моль вещества (следовательно, в уравнении (1.7) $M/A = 1$). Таким образом, при работе химического источника тока

$$W_{\max} = nFE = -\Delta G$$

то есть,

$$E = -\Delta G/nF \quad (1.8)$$

Уравнение (1.7) это основное термодинамическое уравнение, связывающее ЭДС источника тока с природой токообразующей реакции. Здесь следует подчеркнуть, что ЭДС химического источника тока определяется только природой токообразующего процесса, и не зависит ни от размеров, ни от конструктивных особенностей источника тока.

В соответствии со вторым принципом термодинамики не вся энергия химической реакции ΔH может быть преобразована в работу. Часть энергии (так называемая «связанная энергия») расходуется на изменение энтропии ΔS :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.9)$$

T – абсолютная температура. Уравнение (1.9) – это известное уравнение Гиббса–Гельмгольца. С учетом уравнения (1.8), а также с учетом фундаментального термодинамического соотношения $\Delta S = -d(\Delta G)/dT$ это уравнение применительно к электрохимическим системам обычно выражают в электрических единицах

$$E = U_q + T(dE/dT) \quad (1.10)$$

Здесь $U_q \equiv -\Delta H/nF$ – тепловой эффект токообразующей реакции, выраженный в электрических единицах. Эту величину обычно называют тепловым напряжением химического источника тока. Ясно, что для электрохимических систем, у которых тепловое напряжение превышает ЭДС, увеличение температуры приводит к снижению ЭДС. При обратном соотношении между E и U_q ЭДС увеличивается с ростом температуры, но такие случаи относительно редки.

В качестве активных веществ в химических источниках тока используют сильные окислители и сильные восстановители. Именно такие сочетания позволяют иметь высокие значения свободной энергии, и следовательно, высокие значения ЭДС и/или НРЦ источника тока. Литий, как и все щелочные металлы, является сильнейшим восстановителем, и именно это обстоятельство объясняет стремление создать литиевые источники тока. Традиционные химические источники тока характеризуются значениями НРЦ около 1,2 В (щелочные аккумуляторы), 1,6 В (марганцево-цинковые элементы и серебряно-цинковые аккумуляторы), около 2 В (свинцовые аккумуляторы). НРЦ современных литиевых и литий-ионных источников тока превышает 3,5 В.

Другим важнейшим требованием к активным веществам является их малый удельный расход (т.е. большая удельная емкость). Литий имеет одно из наиболее

высоких значений теоретической удельной емкости – 1 фарадей на 7 г, т.е. 3,83 Ач/г, что значительно превышает удельную емкость таких традиционных восстановителей как свинец (0,26 Ач/г), кадмий (0,48 Ач/г) и цинк (0,82 Ач/г). В этом отношении литий имеет преимущества даже перед магнием (2,20 Ач/г) и алюминием (2,98 Ач/г).

Ток, который можно отобрать от источника тока, иными словами, скорость, с которой можно разряжать или заряжать источник тока, определяется скоростью электродных реакций. Электродные реакции протекают на поверхности электродов и общая скорость этих реакций пропорциональна площади поверхности электродов. Поэтому скорость реакций обычно относят к единице площади поверхности электродов и выражают плотностью тока (i) – отношением общего тока к площади поверхности электрода S

$$i \equiv I/S \quad (1.11)$$

В многостадийных электродных процессах, как правило, стадии разряда предшествует стадия подвода реагирующего вещества к электроду. После разряда и образования продуктов электродной реакции следует стадия отвода этих продуктов от поверхности электрода. Обе эти транспортные стадии обычно обеспечиваются диффузией. При работе химических источников тока большое значение имеет как диффузия веществ, растворенных в жидком электролите, так и диффузия в твердой фазе, в частности, диффузия в твердых электродах.

Для любого источника тока увеличение тока разряда сопровождается снижением разрядного напряжения, а увеличение тока заряда сопровождается ростом зарядного напряжения. Зависимость напряжения от тока представляет собой вольт-амперную характеристику, график которой обычно имеет вид S-образной кривой. Наклон этой кривой является эффективным внутренним сопротивлением источника тока, которое зависит от тока:

$$R_{ef} \equiv -dU/dI \quad (1.12)$$

Часто довольно большой участок вольт-амперной кривой может быть с хорошим приближением линеаризован. На этом участке внутреннее сопротивление источника тока не зависит от тока.

Раз с увеличением тока разряда напряжение разряда снижается, зависимость мощности (т.е. произведения напряжения на ток) химического источника тока от тока разряда имеет максимум (рис. 1.1 б).

Всякая вольт-амперная характеристика химического источника тока соответствует определенной степени его разряженности. Зависимость напряжения

химического источника тока от степени разряженности (или от снятой емкости) выражается разрядной кривой (рис. 1.2).

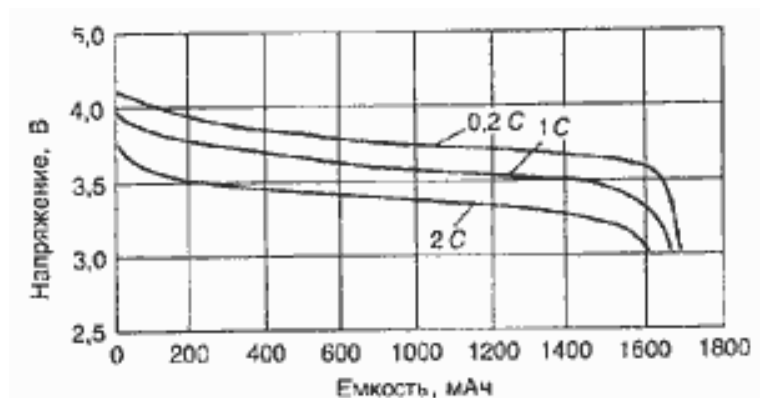


Рис. 1.2. Разрядные кривые литий-ионного аккумулятора при различных токах (сайт powerinfo.ru). Смысл обозначений 0.2 C, 1C и 2C разъяснен ниже.

В свою очередь, разрядная кривая зависит от режима разряда. При разряде на постоянном токе зависимость напряжения от снятой емкости совпадает с зависимостью напряжения от времени разряда при соответствующем выборе масштаба. По мере разряда изменяется не только напряжение при каком-либо значении тока, но и напряжение разомкнутой цепи. Снижение напряжения по мере разряда зависит, таким образом, как от снижения НРЦ, так и от повышения эффективного сопротивления.

При заряде аккумуляторов напряжение возрастает (зарядная кривая). После полного заряда иногда наблюдается более резкое повышение напряжения.

При эксплуатации аккумуляторов обычно чередуют фазы заряда и разряда, этот процесс называют *циклированием*. Заряд и разряд проводят до определенного конечного напряжения. При циклировании идеального аккумулятора емкость, сообщенная ему в фазе заряда Q_z , равна емкости, полученной в фазе последующего разряда Q_p . В реальных условиях отношение $\mu_Q = Q_p/Q_z$, называемое отдачей по току или фарадеевской эффективностью, всегда меньше 1. Поскольку напряжение при заряде всегда превышает напряжение при разряде, то и энергия, затраченная на заряд W_z всегда превышает энергию, полученную при последующем разряде W_p . Отношение $\mu_W = W_p/W_z$ называется отдачей по энергии.

Важной характеристикой аккумулятора является его способность к многократному циклированию. Количество полных зарядно-разрядных циклов, которое выдерживает конкретный аккумулятор до выхода из строя, называется наработкой аккумулятора. Как правило, наработка аккумулятора превышает его ресурс, т.е. количество зарядно-разрядных циклов, гарантируемое предприятием-изготовителем. Выходом аккумулятора из строя считается ситуация, когда при разряде до заданного

конечного напряжения разрядная емкость оказывается ниже определенной в техдокументации. Эквивалентна этому ситуация, когда при снятии заданной емкости напряжение в конце разряда оказывается ниже определенного в техдокументации.

Способность аккумулятора к циклированию зависит от глубины циклирования, т.е. от отношения разрядной или зарядной емкости к номинальным значениям. При циклировании на меньшую глубину наработка аккумулятора возрастает. Как некое общее правило, можно принять, что общая энергия, вырабатываемая аккумулятором за весь срок эксплуатации, не зависит от глубины циклирования, т.е., что снижение глубины циклирования в точности компенсируется увеличением количества зарядно-разрядных циклов.

Ресурс аккумулятора относится к его разряду и заряду в номинальных режимах. Эксплуатация аккумулятора в форсированных режимах, т.е. при повышенных токах, обычно приводит к уменьшению наработки.

Для характеристики режима нагрузки обычно используют нормированный ток, который определяется как отношение тока разряда или заряда к номинальной емкости. Нормированный ток имеет размерность обратного времени. (Если ток выражают в амперах, а номинальную емкость в ампер-часах, то нормированный ток имеет размерность ч^{-1}). Режим разряда нормированным током 1 ч^{-1} называют режимом 1С или режимом часового разряда. Режимы разряда нормированным током $0,2 \text{ ч}^{-1}$ или 2 ч^{-1} называют, соответственно, режимами С/5 и 2С или режимами пятичасового и получасового разряда. Реально аккумулятор в режиме получасового разряда разряжается не полчаса, а меньше, так как с ростом тока разряда разрядная емкость уменьшается.

Источники для самостоятельного изучения

1. Абакумова Ю.П. Химические источники тока. - СПб: СПбГУПС, 2004.
2. Варыпаев В.Н., Дасоян М.А., Никольский В.А. Химические источники тока. - М.: Высшая Школа, 1990.
3. Сайт <http://www.powerinfo.ru/>

Контрольные вопросы

1. Назовите составные части химического источника тока. Какие его компоненты относятся к активным материалам (т.е. их масса влияет на энергию, вырабатываемую ХИТ)?

2. Будет ли эффективно функционировать химический источник тока в том случае, если электролит обладает достаточно высокой электронной проводимостью?
3. Рассчитайте значения теоретической удельной емкости для серебра и никеля.
4. Как зависит удельная энергия от скорости разряда аккумулятора?
- 5.

Дополнительные вопросы для самостоятельной работы

1. Приведите примеры первичных химических источников тока, напишите уравнения токообразующих реакций
2. Напишите уравнение токообразующей реакции для свинцового аккумулятора. Укажите его основные недостатки.

2. Литиевые источники тока: принцип работы и особенности устройства.

Первичные элементы с литиевым анодом появились в начале 70-х годов прошлого века. Использование металлического лития, отличающегося рекордно высокой удельной емкостью (3,83 Ач/г) и чрезвычайно отрицательным стандартным потенциалом ($E_0(\text{Li}/\text{Li}^+) = -3,045 \text{ В отн. Н}^+/\text{Н}_2$), привело к значительному увеличению удельной энергии по сравнению со всеми известными вариантами химических источников тока. Так, реальная удельная энергия элементов системы «литий–тионилхлорид» превышает 400 Втч/кг, тогда как удельная энергия традиционных, наиболее энергоемких ртутно-цинковых элементов составляет около 120 Втч/кг. Разработка вторичных (перезаряжаемых) источников тока с литиевым анодом натолкнулась на принципиальные сложности, и лишь в начале 90-х годов литиевые аккумуляторы стали реальностью. С тех пор производство таких аккумуляторов развивается во всем мире бурными темпами.

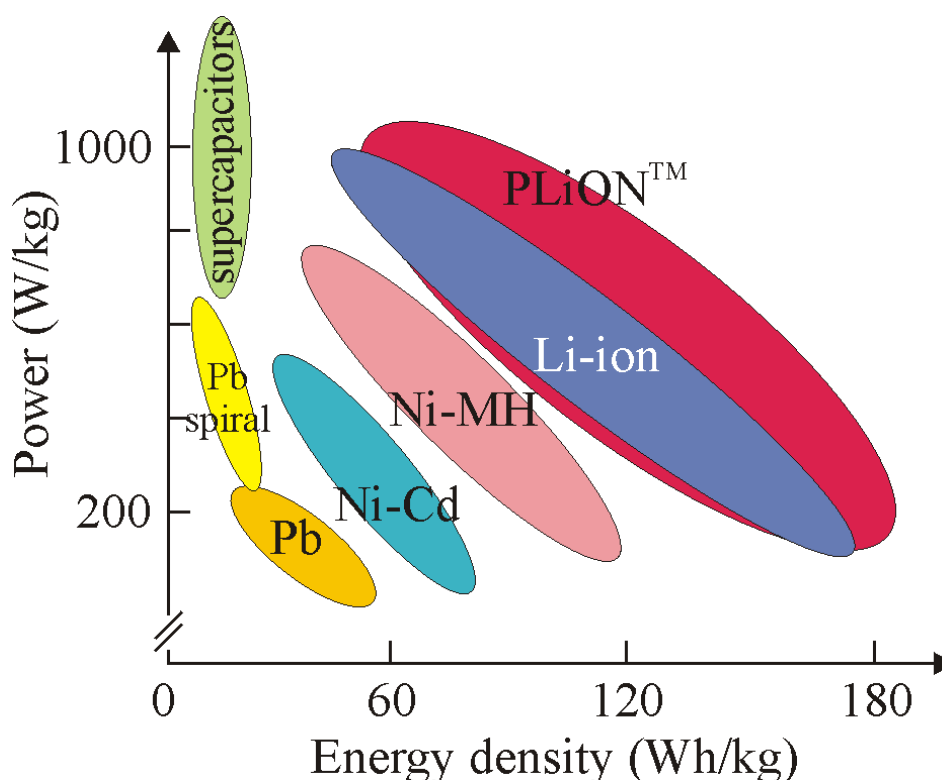


Рис.2.1. Соотношение удельных энергий и мощностей различных ХИТ.

Первичные литиевые источники тока

Во всех литиевых элементах отрицательный электрод изготовлен из лития. Разные типы литиевых источников тока (ЛИТ) различаются материалом положительного электрода и типом электролита. В качестве активного материала положительного электрода используются различные оксиды, сульфиды, селениды, оксисульфиды, а

также некоторые другие вещества – фторированный углерод, сера. В табл. 2.1 перечислены элементы некоторых систем, доведенных до стадии промышленного производства. В таблице указаны также значения напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) этих элементов и теоретические значения их удельной энергии.

По характеру электролита можно различать источники тока:

- 1) с жидким электролитом на основе апротонных органических растворителей;
- 2) с жидким апротонным электролитом-окислителем;
- 3) с твердым (полимерным) электролитом;
- 4) с электролитом в виде расплавленных солей;
- 5) с водным электролитом (раствор гидроксида лития).

По конструктивным особенностям различают элементы:

- 1) призматические ("баночные");
- 2) цилиндрические бобинные (набивные);
- 3) цилиндрические рулонные;
- 4) дисковые ("монетные");
- 5) тонкопленочные (фольговые или "бумажные").

Наконец, по эксплуатационным особенностям различают:

- 1) элементы сильноточковые (одноразового использования);
- 2) элементы слаботочковые (одноразового использования);
- 3) резервные источники тока.

Таблица 2.1. Разновидности литиевых элементов с неводным электролитом

№	Система	НРЦ, В	Теоретическое значение удельной энергии, Втч/кг
1	Литий – тионилхлорид (SOCl_2)	3,66	1477
2	Литий – сульфурилхлорид (SO_2Cl_2)	3,1	1405
3	Литий – диоксид серы (SO_2)	2,91	1098
4	Литий – диоксид марганца (MnO_2)	3,50	1075
5	Литий – фторуглерод (CF_x)	2,82	1989
6	Литий – оксид меди (CuO)	2,24	1285
7	Литий – оксифосфат меди [$\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$]	2,80	1299
8	Литий – хромат серебра (Ag_2CrO_4)	3,31	513
9	Литий – сульфид меди (CuS)	2,12	557
10	Литий – дисульфид железа (FeS_2)	1,75	1273
11	Литий – йод (I_2)	2,77	556
12	Литий – дисульфид молибдена (MoS_2)	2,4	740
13	Литий – дисульфид титана (TiS_2)	2,45	552
14	Литий – оксид ванадия (V_2O_5)	3,50	497
15	Литий - триоксид молибдена (MoO_3)	3,30	614

В высоковольтных элементах используются жидкие окислители, которые одновременно служат и электролитом. В табл. 2.1 это системы 1, 2 и 3. В низковольтных элементах используются катоды из твердых активных веществ и электролиты на основе апротонных растворов. Это остальные системы, упомянутые в табл. 2.1, за исключением элементов системы «литий-йод», в которых используется твердый неорганический электролит.

Высоковольтные системы

Первичные элементы данных систем допускают разряд в широком температурном интервале, в том числе при температурах до -30°C и даже ниже. Сохраняемость этих элементов достаточно высока. У элементов системы «литий-тионилхлорид» более высокая энергоемкость на единицу массы или объема. В России разработка элементов данной системы продвинута в значительно большей степени, чем разработка второго варианта элементов, и уже налажено их промышленное производство.

Низковольтные системы

Среди многочисленных систем, пригодных для изготовления трехвольтовых литиевых элементов, наиболее перспективными являются элементы систем «литий - диоксид марганца» и «литий - фторированный углерод». Элементы этих двух электрохимических систем по своим электрическим, эксплуатационным и экономическим параметрам примерно равноценны.

Особую группу номинально трехвольтовых элементов составляют элементы системы «литий-йод», используемые, в основном, в медицинской технике (например, в кардиостимуляторах).

Для изготовления литиевых элементов с напряжением около 1,5 В наиболее подходящими являются система «литий - оксид меди» и система «литий - сульфид железа (пирит)». Элементы первого типа получили довольно широкое распространение за рубежом, особенно во Франции. У нас в стране разработка обоих вариантов элементов пока не очень продвинута. Основное преимущество 1,5-вольтовых элементов состоит в их взаимозаменяемости с широко применяемыми элементами других электрохимических систем, например, ртутно-цинковыми, серебряно-цинковыми, никель-кадмиевыми.

Одна из главных особенностей конструкции всех без исключения типов литиевых элементов – их абсолютно надежная герметичность. Даже малейшая разгерметизация литиевого элемента чревата не только вытеканием электролита и его вредным

воздействием на питаемую аппаратуру (как в элементах с водными растворами электролитов), но также попаданием воздуха и паров воды в элемент и полным выводом элемента из строя, а также повышением его пожаро- и взрывоопасности. Поэтому технология изготовления литиевых элементов предусматривает сложные операции по сварке и другим типам соединения разнородных материалов, сложные конструкции гермовыводов и т.п.

Характерная особенность первичных литиевых элементов – это практически плоская разрядная кривая (рис. 1.2 в предыдущем уроке). Иными словами, разряд литиевых элементов происходит при практически постоянном напряжении (конечно, зависящем от тока) почти до выработки всей емкости.

В элементах системы «литий – йод» электролитом служит твердый иодид лития, который является продуктом электрохимической (токообразующей) реакции. Удельное сопротивление такого твердого электролита на несколько порядков больше, чем удельное сопротивление жидких электролитов, используемых в элементах всех других систем. Поэтому элементы системы «литий – йод» рассчитаны только на разряд малыми токами (десятки микроампер). По мере разряда внутреннее сопротивление таких элементов увеличивается, и соответственно, напряжение элементов линейно уменьшается.

Снижение температуры разряда всегда приводит к снижению разрядного напряжения и уменьшению разрядной емкости (рис. 2.2), причем это уменьшение емкости сказывается особенно при разряде большими токами.

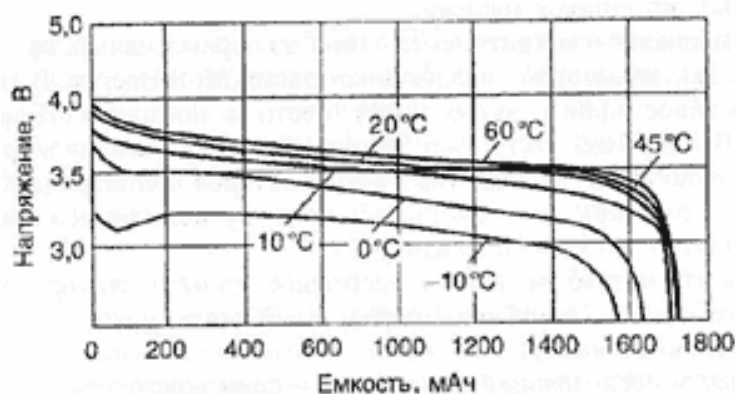


Рис. 2.2. Разрядные кривые литий-ионного аккумулятора при различной температуре.

Все литиевые элементы отличаются малыми токами саморазряда, т.е., хорошей сохраняемостью. Наилучшую сохраняемость имеют элементы системы «литий – йод», у которых потеря емкости за счет саморазряда не превышает 10% за 10 лет хранения

при температурах до 40⁰С. Потеря емкости за счет саморазряда элементов других систем составляет 0,5–3% в год, так что для большинства элементов изготовители гарантируют срок хранения не менее 5 лет, а часто и не менее 15 лет.

Вторичные литиевые источники тока

Основную массу современных литиевых вторичных источников тока составляют так называемые литий-ионные аккумуляторы с жидким электролитом, лишь незначительная доля аккумуляторов выпускается с твердым полимерным электролитом (литий-полимерные аккумуляторы) и еще меньше выпуск аккумуляторов с металлическим литиевым отрицательным электродом. Однако масштабы производства литий-полимерных аккумуляторов возрастают очень быстро, и прогнозируется значительное увеличение их доли в общем выпуске вторичных ЛИТ. В современных литий-ионных аккумуляторах отрицательный электрод изготовлен из углеродного материала, в который при заряде внедряются ионы лития, а активным веществом положительного электрода являются литированные оксиды кобальта, никеля или марганца; ионы лития внедряются в этот материал при разряде аккумулятора (рис. 2.3).

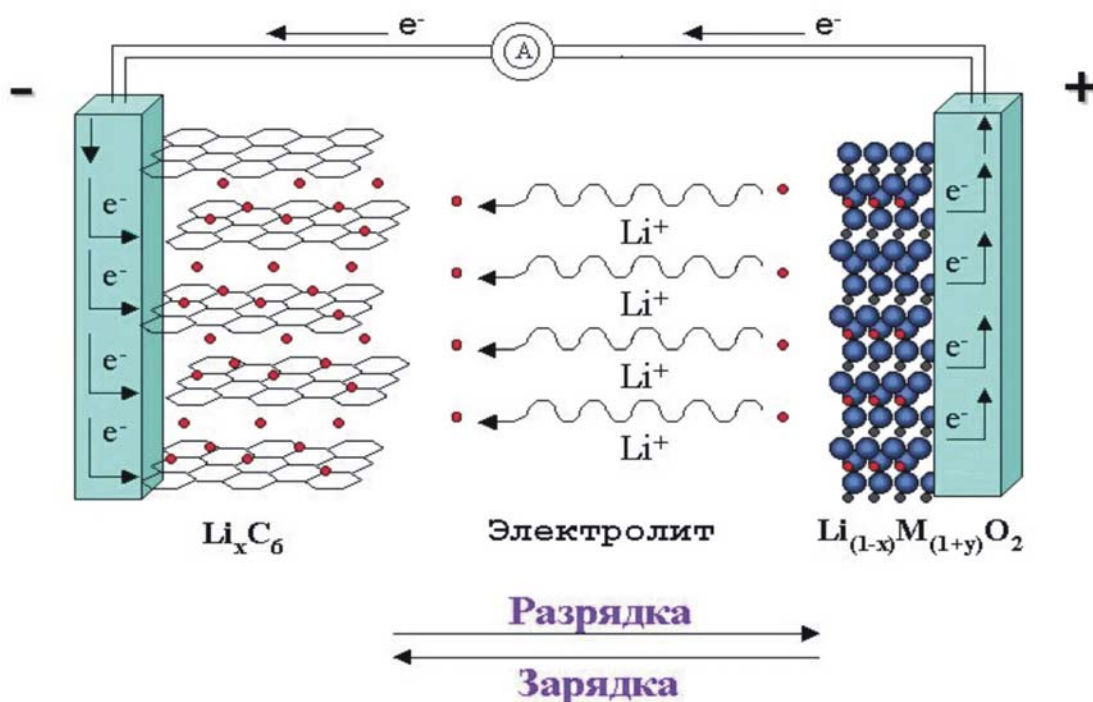


Рис 2.3. Схема работы вторичного литиевого источника тока.

Подавляющее большинство литий-ионных аккумуляторов выпускают в призматических вариантах, поскольку главное назначение таких аккумуляторов –

обеспечение работы сотовых телефонов и ноутбуков. Как правило, конструкции таких аккумуляторов не унифицированы и большинство фирм-производителей сотовых телефонов и других устройств не допускают использование в них посторонних аккумуляторов. Пример коммерческого ЛИТ показан на рис. 2.4.



Рис. 2.4. Коммерческий литий-полимерный источник тока фирмы Sony.

Конструкция литий-ионных и других литиевых аккумуляторов, так же как и конструкция первичных источников тока с литиевым анодом, отличается абсолютной герметичностью. Технологические операции по изготовлению электродов и других деталей, а также сборку аккумуляторов, проводят в специальных сухих комнатах или в герметичных боксах в атмосфере чистого аргона. При сборке аккумуляторов используют сложные современные технологии сварки, специальные конструкции гермовыводов и т.п.

Технические характеристики литий-ионных аккумуляторов разных производителей довольно близки и описываются следующими обобщенными показателями:

<i>Напряжение разряда</i>	<i>3,5–3,7 В</i>
<i>Ресурс</i>	<i>500–1000 циклов</i>
<i>Удельная энергия</i>	<i>100–150 Втч/кг и 250–330 Втч/л</i>
<i>Саморазряд</i>	<i>6–10% в месяц</i>
<i>Диапазон рабочих температур</i>	<i>от –20 до +60⁰С</i>
<i>Максимальный ток разряда</i>	<i>2С.</i>

Приведенные характеристики следует рассматривать как некоторые номинальные ориентиры. Все показатели в значительной степени зависят от условий. Для каждого конкретного изделия разрядное напряжение зависит от тока разряда, степени разряда, 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. Так, с ростом тока разряда

общая емкость уменьшается незначительно, но заметно снижается разрядное напряжение. При температурах выше 0°C вид разрядной кривой почти не зависит от температуры, однако, при отрицательных температурах снижение температуры сильно сказывается на разрядных характеристиках. К недостаткам литий-ионных аккумуляторов следует отнести чувствительность к перезарядам и переразрядам, поэтому они должны иметь ограничители заряда и разряда.

Нормальная работа и достаточно высокая наработка литий-ионных аккумуляторов возможны только при строгом соблюдении довольно жесткого режима заряда. Как правило, такие аккумуляторы заряжают в двухступенчатом режиме. Вначале заряд ведут при постоянном токе до достижения порогового напряжения, а затем проводится при этом постоянном значении напряжения; зарядный ток на второй ступени уменьшается во времени практически до нуля. Постоянный ток на первой ступени выбирается в пределах от 0,2 С до 1,0 С (чаще всего, 0,7 С). На первой ступени аккумулятор заряжают почти на 80%. Пороговое напряжение составляет 4,1–4,2 В. Обычно единичные аккумуляторы и батареи из 2-4 аккумуляторов снабжены встроенными контроллерами, которые обеспечивают зарядный режим и предохраняют аккумулятор от перезаряда, переразряда, коротких замыканий, перегрева и т.п.

Источники для самостоятельного изучения

1. И.А. Кедринский, В.Е. Дмитриенко, И.И. Грудянов. “Литиевые источники тока”. М.: Энергоатомиздат, 1992.
2. Сайт <http://www.powerinfo.ru/>
3. А.Л. Львов «Литиевые источники тока», Соросовский образовательный журнал, №3 (2001), сс. 45-51 (электронную версию можно скачать по адресу <http://journal.issep.rssi.ru/contents.php?year=2001&number=3>).
4. Ю.Д. Третьяков, О.А. Брылёв “Новые поколения неорганических функциональных материалов”, Журнал Российского Химического Общества, 44 (4) (2000), 10-16.
5. Сайты производителей коммерческих ЛИТ (Sony, Toshiba, Panasonic и т.д.)

Контрольные вопросы

1. Напишите уравнение токообразующей реакции для Li/SOCl_2 . Каковы основные недостатки данной электрохимической системы?
2. Что такое резервные источники тока? Приведите примеры и напишите уравнения токообразующих реакций.
3. Можно ли проводить сборку литиевых источников тока в атмосфере азота?

4. Почему контроллеры, предохраняющие литиевые батареи от перезаряда, перегрева и т.п., особенно необходимы для систем, состоящих из большого числа аккумуляторов?

Дополнительные вопросы для самостоятельной работы

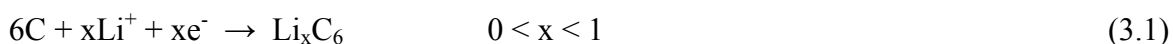
1. Каковы основные проблемы, связанные с использованием в качестве анода в ЛИТ металлического лития?
2. Сравните область термодинамической устойчивости воды с типичным рабочим напряжением литиевых аккумуляторов.
3. Найдите в литературе сведения об электрохимических характеристиках системы Li-MnO₂. Для каких модификаций диоксида марганца внедрение лития является обратимым процессом, а для каких – нет?

3. Материалы для литий-ионных аккумуляторов: анодные материалы и электролиты

Анодные материалы

Функционирование литий-ионного аккумулятора состоит в том, что при заряде происходит внедрение иона лития в активный материал отрицательного электрода и одновременная экстракция иона лития из активного материала положительного электрода. Таким образом, все активные материалы должны обладать способностью обратимо внедрять ионы лития и так же обратимо обеспечивать их экстракцию. Возможность обратимого внедрения лития ("гостя") определяется структурой активного материала ("хозяина"). Как правило, материал-хозяин имеет слоистую или канальную структуру, так что внедрение иона лития не вызывает значительного изменения межатомных расстояний, и следовательно, удельного объема.

В качестве анодов могут использоваться как чистый литий, так и его сплавы с алюминием, оловом, свинцом, сурьмой, мышьяком и другими элементами. Так, аноды, основанные на Li-Al сплавах, могут быть циклированы до 1000 раз. При этом в случае использования сплавов лития с другими элементами значительно сокращается дендритообразование, если скорость диффузии лития в "материал-хозяин" достаточно высока. Диффузия лития в "материал-хозяин" зависит от природы и морфологии последнего и также определяет максимально возможную скорость зарядки и разрядки ЛИТ. Главной проблемой подобных анодов является значительная разница в объемах чистого "материала-хозяина" и образующегося соединения внедрения лития, что служит причиной возникновения механических напряжений и, как следствие, механических повреждений в источнике тока. Так, в случае анода Li-Al увеличение объема составляет 96,8%, а в случае графита – менее чем 12%. Поэтому в течение последних лет именно графит является наиболее предпочтительным анодным материалом для коммерческих ЛИТ. Графит имеет явно выраженную слоистую структуру (рис 3.1), и при внедрении лития в межслоевые пространства его удельный объем увеличивается незначительно. Графит способен образовывать интеркаляционное соединение LiC_6 , так что катодный процесс на графите (т.е. процесс заряда отрицательного электрода) в растворах солей лития описывается уравнением



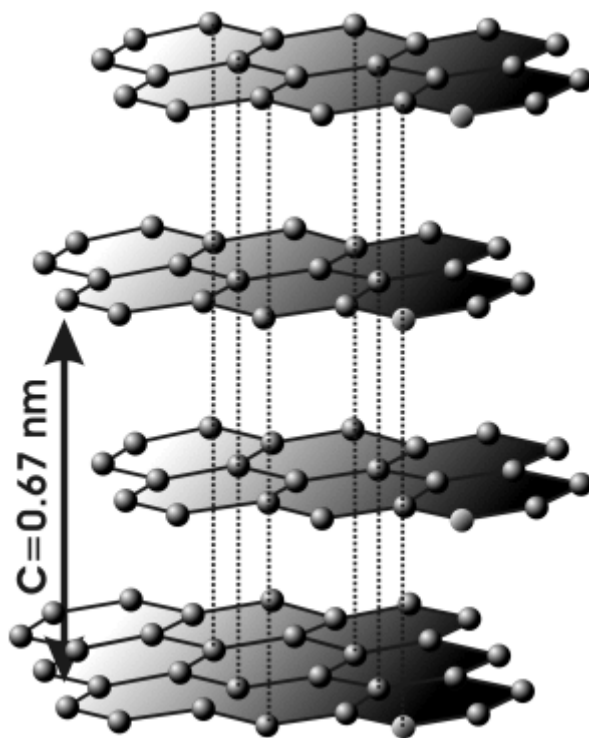


Рис. 3.1. Кристаллическая структура графита. На сайте <http://www.webmineral.com/data/Graphite.shtml> Вы можете найти дополнительные сведения о графите и посмотреть его структуру под разными углами.

В соответствии с законами Фарадея внедрение (интеркаляция) одного атома лития в шесть атомов углерода соответствует протеканию 372 мАч/г. Литий в интеркаляционном соединении LiC_6 находится в валентном состоянии, близком к металлическому, и потенциал этого соединения близок к потенциалу лития.

Известны многие материалы, способные образовывать бинарные соединения с литием, так что их емкость значительно превышает 372 мАч/г. В частности, литий способен образовывать концентрированные сплавы с алюминием, а также интерметаллические соединения с оловом, кремнием и другими элементами. Максимальная удельная емкость электродов из алюминия, олова и кремния при образовании $\text{Li}_9\text{Al}_{14}$, $\text{Li}_{17}\text{Sn}_4$ и $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ составляет, соответственно, 2235, 959 и 4211 мАч/г. Тем не менее, все указанные материалы очень сильно увеличивают свой объем при внедрении лития, и изменения удельного объема при образовании упомянутых соединений составляет более 300%. Увеличение удельного объема сопряжено с возникновением гигантских внутренних напряжений, приводящих к разрушению (растрескиванию, превращению в порошок) активных материалов. Решением этой проблемы может быть создание наноструктурированных материалов, о чем будет идти речь в последующих лекциях.

Электролиты

В настоящее время в качестве электролитов используют смеси линейных и циклических карбонатов {пропиленкарбонат (ПК), этиленкарбонат (ЭК), диметилкарбонат (ДМК), этилметилкарбонат(ЭМК)} и солей лития (LiAsF_6 , LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4). Так, в коммерческих ЛИТ фирмы Sony используется смесь ПК, ДМК и ЭМК с LiPF_6 . Используемые электролиты должны обладать достаточно высокой проводимостью по литию для минимизации омических потерь и поддержания необходимой скорости транспорта ионов лития между электродами. Как следствие, выбранные органические растворители должны обладать высокой диэлектрической проницаемостью, обеспечивающей полную диссоциацию литиевых солей, и низкой вязкостью.

Выбор электролита - лимитирующий фактор для ЛИТ, так как максимальное рабочее напряжение ограничено потенциалом, при котором начинается разложение электролита. Используемые в настоящее время электролиты обычно разлагаются при высоких потенциалах ($>4,5$ В отн. Li/Li^+) с образованием нерастворимых продуктов (Li_2CO_3 и др.), которые блокируют поры электрода и служат причиной газовыделения в электрохимической ячейке. Эти процессы являются причиной падения емкости при циклировании и нарушают безопасное функционирование ЛИТ. В последнее время широкое распространение получили полимерные электролиты, представляющие собой раствор соли лития в полимерной матрице (производные полиоксиэтилена). По сравнению с жидкофазными электролитами они имеют ряд преимуществ, включая:

- хорошую электрохимическую стабильность в контакте с сильными окислителями (оксиды металлов) и сильными восстановителями (металлический Li),
- хорошую термическую стабильность в обширной области температур (от 20°C до 130°C) в течение долгого времени,
- высокие значения ионной проводимости при комнатной температуре,
- малую электронную проводимость,
- новые возможности в дизайне батарей (т.к. полимерному электролиту легко придать нужную форму),
- отсутствие опасности утечки электролита.

Для увеличения проводимости существующих полимерных электролитов были использованы пластифицирование твердого электролита путем введения в него некоторого количества жидкого раствора литиевой соли в апротонном растворителе, жидкие растворы электролитов в апротонных растворителях, загущенных подходящим полимерным загустителем и дополнительное введение в твердый или

загущенный электролит инертных неорганических наполнителей (цеолитов, оксидов алюминия и др.).

Пористые полимерные мембраны на основе полиалкенов используются в литиевых аккумуляторах в качестве сепараторов, разделяющих катод и анод (рис. 3.3). Они служат также резервуаром для жидкого электролита. При этом объем пор составляет от 60 до 80% от общего объема, а их средний размер приближается к 1 мкм. В такой системе проводимость, как правило, на один порядок ниже, чем у обычных жидких электролитов ($10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$).

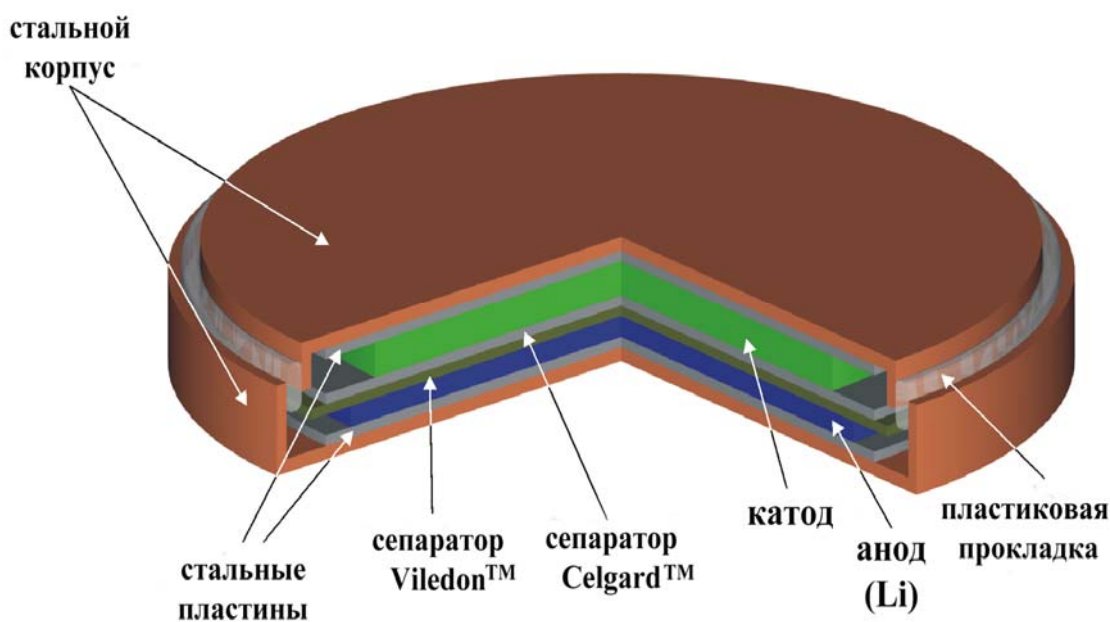


Рис. 3.3. Схема пуговичной ячейки с сепараторами, используемой для тестирования катодных материалов для ЛИТ.

Недостатком обычных полимерных электролитов является существенный вклад анионной проводимости, нередко превышающей собственно литиевую. Поэтому было разработано новое поколение полимерных электролитов с униполярной литиевой проводимостью, в которых анион соли лития привит на полимерную цепь и не вносит вклада в проводимость. Это позволяет избежать образования пассивационной пленки на литии и улучшить электрохимические характеристики ЛИТ.

Источники для самостоятельного изучения

1. А.Л. Львов «Литиевые источники тока»// Соросовский образовательный журнал, №3 (2001), сс. 45-51 (электронную версию можно скачать по адресу <http://journal.issep.rssi.ru/contents.php?year=2001&number=3>).

2. В.С. Багоцкий, А.М. Скундин. “Основные научные проблемы создания перезаряжаемых литиевых источников тока”// Электрохимия.. Т. 34 (1998), №7, сс. 732-740.

3. D. Rahner, S. Machill, H. Schloerb, K. Siury, M. Kloß, W. Plieth. “Intercalation Materials for Lithium Rechargeable Batteries”// Solid State Ionics, V. 86-88 (1996), 891-896.

4. D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J.S. Gnanaraj, Hyeong-Jin Kim «Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review», Electrochimica Acta, V. 50 (2004), 247-254.

Контрольные вопросы

1. Каковы основные проблемы, связанные с использованием металлических сплавов в качестве анода в литиевых батареях?
2. Каковы основные преимущества полимерных электролитов перед жидкими?
3. Для чего используется пластиковая прокладка (рис. 3.3)?
4. Найдите отношение атомного радиуса лития к параметру решетки c графита.
5. Какие электролиты предпочтительнее использовать при низких температурах: жидкие или полимерные?

Дополнительные вопросы для самостоятельной работы

1. В чем состоят недостатки металлического лития как анодного материала?
2. Используя справочную литературу, найдите значения вязкости и диэлектрической проницаемости для органических растворителей, упомянутых в данном уроке. Учитывая требования, предъявляемые к жидким электролитам для ЛИТ, почему используют не один органический растворитель, а их смесь?
3. Найдите информацию о гель-полимерных электролитах, сравните их с жидкими и «сухими» полимерными электролитами.

4. Материалы для литий-ионных аккумуляторов: катодные материалы

В качестве активных материалов положительных электродов в настоящее время используют литированные оксиды металлов переменной валентности, чаще всего слоистый кобальтит лития LiCoO_2 , а также его аналог слоистый никелат лития LiNiO_2 или литий-марганцевую шпинель LiMn_2O_4 (табл. 4.1).

Анодный процесс на положительном электроде (процесс заряда) состоит в экстракции ионов лития из кристаллической решетки с соответствующим повышением валентности остающегося металла:

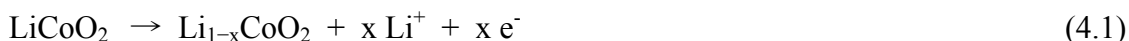


Таблица 4.1. Сравнение свойств основных катодных материалов для литиевых аккумуляторов.

Катодный материал	LiCoO_2	LiNiO_2	LiMn_2O_4
Кристаллическая структура	Ромбоэдрическая $a=2.82 \text{ \AA}$, $c=14.05 \text{ \AA}$	Ромбоэдрическая $a=2.88 \text{ \AA}$, $c=14.18 \text{ \AA}$	Кубическая $a=8.24 \text{ \AA}$
Средний потенциал, В отн. Li/Li^+	3.9	3.8	4.0
Теоретическая емкость, Ач/кг	274	275	148
Практическая емкость, Ач/кг	120-130	120-150	120
Главные преимущества	-Несложный синтез -Большое кол-во циклов -Большой срок жизни батареи	-Низкая стоимость никеля -Максимальная емкость	-Низкая стоимость марганца
Главные недостатки	-Высокая стоимость кобальта	-Обратимость сильно зависит от условий синтеза -Падение емкости при долговременном использовании	-Сложный синтез -Проблема сохранения высокой емкости при высокой температуре ($>50^\circ\text{C}$)

В структуре LiCoO_2 октаэдры CoO_6 связаны попарно ребрами и образуют отрицательно заряженные слои CoO_2 , которые стабилизированы и экранированы слоями октаэдрически координированных ионов лития (рис. 4.1). При этом ионы лития могут свободно перемещаться в плоскости слоя, обратимо интеркалироваться и деинтеркалироваться в данную структуру в значительных количествах с одновременным изменением формальной степени окисления кобальта $\text{Co}^{+3} \Leftrightarrow \text{Co}^{+4}$.

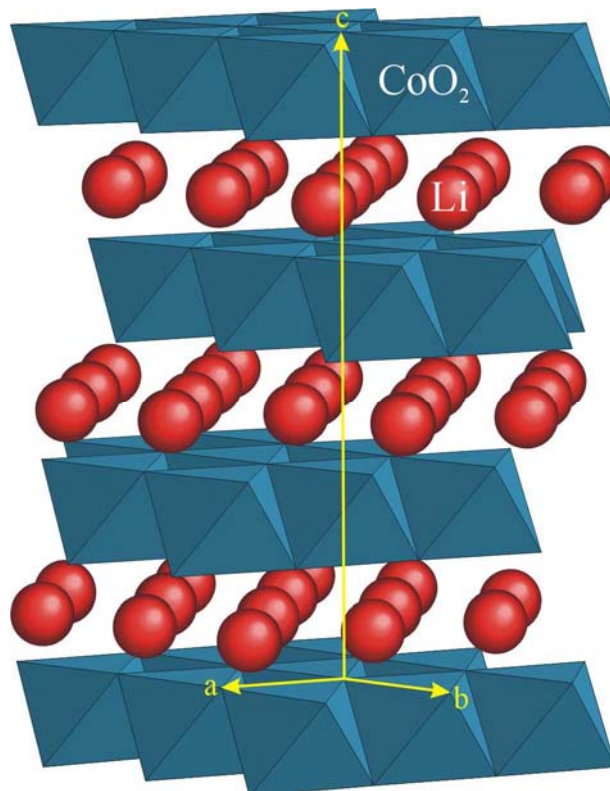


Рис.4.1. Структура LiCoO_2 .

Если бы можно было обратимо извлечь весь литий из кобальтата лития (т.е. окислить его до оксида четырехвалентного кобальта CoO_2), то удельная емкость такого материала составила бы 274 мАч/г. Реально, при экстракции уже около половины общего количества лития происходят необратимые изменения структуры кобальтата лития, так что обычно удельная емкость такого материала не превышает 140–160 мАч/г.

И кобальтит, и никелат лития, а также и литий-марганцевые шпинели не обладают достаточно высокой электронной проводимостью. Поэтому в активную массу положительных электродов всегда вводят некоторое количество электропроводной добавки, обычно углеродного материала (сажи или графита). Как правило, в современных литиевых аккумуляторах катод состоит преимущественно (на 80%) из порошкообразного активного материала, 10% сажи или графита и 10% связующего вещества (фторсодержащие органические полимеры).

Предпринимались неоднократные попытки усовершенствовать активные материалы электродов литий-ионных аккумуляторов. Что касается усовершенствования материалов положительных электродов, то первым шагом было создание целого ряда замещенных оксидов. Самый простой пример - это материалы общей формулы $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ где $0 < y < 1$. Предложены и многочисленные более сложные материалы, например, $\text{LiSr}_{0,002}\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$, $\text{Li}_8(\text{Ni}_5\text{Co}_2\text{Mn})\text{O}_{16}$, $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$, $\text{Li}_{2/3}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}\text{NiMg}_x\text{O}_{2+2x}$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_2$ при $y < 0,1$ и др. Все эти приемы позволяют несколько увеличить удельную емкость активного материала и улучшить его циклируемость, т.е. повысить стойкость к необратимым изменениям структуры.

Также весьма перспективным катодным материалом является литий-ванадиевая бронза состава $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ ($0 < x < 4$), структура которой остается неизменной в широком диапазоне содержания лития (рис. 4.2). Помимо этого, она обладает достаточно высокой электронной проводимостью, что позволяет минимизировать количество сажи, добавляемой в катодную массу, и следовательно увеличить эффективность использования катодного материала.

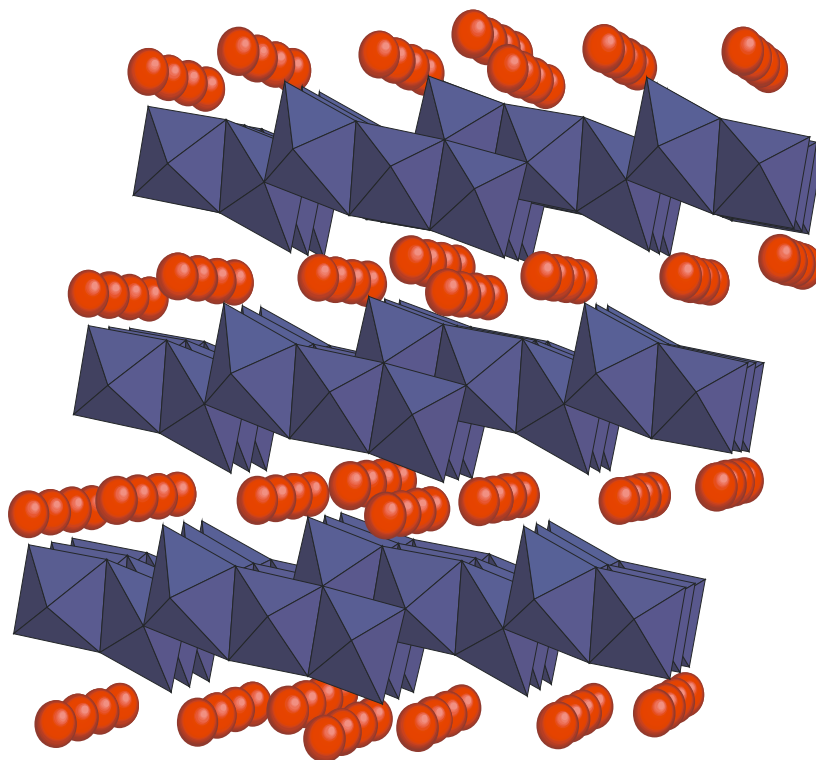


Рис. 4.2. Структура LiV_3O_8 .

При синтезе LiCoO_2 традиционным твердофазным (керамическим) методом используют различные прекурсоры, включая смеси Li_2O_2 и CoO , Li_2CO_3 и Co_3O_4 , Li_2CO_3 и Co , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и CoCO_3 , Li_2CO_3 и CoCO_3 . Однако, в настоящее время LiCoO_2

синтезируют с использованием растворов, например, золь-гель методом, методом гидротермального синтеза, распылительной сушкой и т.д. Изучалось влияние размера частиц на электрохимические характеристики кобальтита лития и было обнаружено, что LiCoO_2 , полученный распылительной сушкой из ацетатов лития и кобальта при 550°C , характеризуется более мелким размером частиц, чем полученный керамическим методом. Он обладает меньшей стартовой емкостью, чем LiCoO_2 с керамической предысторией, но при больших скоростях разрядки скорость падения емкости у него значительно меньше. Для синтеза кобальтита лития использовался также криохимический метод, основанный на сочетании низко- и высокотемпературных воздействий. При этом показано, что использование солей органических кислот в качестве прекурсоров позволяет снизить температуру фазообразования LiCoO_2 до 400°C , а также значительно уменьшить скорость падения удельной емкости. Следует отметить, что все вышеупомянутые методы широко используются для синтеза других катодных материалов.

Более кардинальное решение проблемы усовершенствования положительного электрода состоит в замене кобальтитов и никелатов лития на более стабильное в циклировании соединение. Наиболее часто упоминается фосфат железа-лития со структурой оливина LiFePO_4 . Это соединение прекрасно циклируется, очень стойко в электролите, но обладает очень низкой электронной проводимостью. Простое смешение порошка оливина с порошком углеродного материала не имеет такого эффекта, как в случае кобальтита лития. Хорошие материалы удастся получить только при создании наноструктур, в которых наночастицы оливина покрыты оболочкой из углеродного материала толщиной 1–2 нм. Более подробно такие материалы будут описаны в последующих лекциях.

Следует констатировать, что вплоть до настоящего времени существует значительное несоответствие между количеством работ, посвященных получению катодных материалов, и уровнем материаловедческого осмысления проблемы. Надежных корреляций между физико-химическими параметрами материала (кристалличность и упорядочение, дисперсность) и его электрохимическими характеристиками до сих пор не установлено.

Источники для самостоятельного изучения

1. В.С. Первов, И.В. Кедринский, Е.В. Манохина. “Принципы подбора катодных материалов для циклируемых литиевых батарей”// Неорганические Материалы, Т. 33 (1997), №9, сс. 1031-1040.

2. D. Rahner, S. Machill, H. Schloerb, K. Siury, M. Kloß, W. Plieth. "Intercalation Materials for Lithium Rechargeable Batteries"// Solid State Ionics. 1996. V. 86-88, P. 891-896.

Статьи и обзоры в журналах Электрохимия, Solid State Ionics, Journal of Power Sources, Electrochimica Acta, J. Electrochem. Soc.

Контрольные вопросы

1. Рассчитайте удельную (на единицу массы и объёма) теоретическую емкость для LiNiO_2 и LiV_3O_8 .
2. Почему синтез стехиометрического никелата лития достаточно сложен при обычных условиях?
3. Соединение LiV_3O_8 можно получить как медленным охлаждением расплава Li_2CO_3 и V_2O_5 , так и мягкой термообработкой продукта криохимической сушки геля LiOH и V_2O_5 . По Вашему мнению, какой из материалов будет иметь более высокую удельную емкость?

Дополнительные вопросы для самостоятельной работы

1. Почему допирование LiV_3O_8 катионами Mo^{+6} и W^{+6} приводит к увеличению удельной емкости? (см. рис. 4.2).
2. На Ваш взгляд, какова основная проблема, возникающая при интеркаляции лития в структуру LiMn_2O_4 ?
3. Объясните, почему слоистые дихалькогениды переходных металлов (в основном, TiS_2 и MoS_2) больше не используются в качестве катодных материалов для ЛИТ, а на первое место вышли оксидные структуры, образованные поливалентными легкими (3d) переходными металлами и литием.

5. Побочные процессы при работе литий-ионных аккумуляторов

Побочные реакции и процессы деградации в ЛИТ являются основной причиной падения их электрохимической емкости. Как правило, емкость коммерческих ЛИТ падает на 10-40% за первые 450 циклов, и основные причины, приводящие к этому, указаны на рис. 5.1.

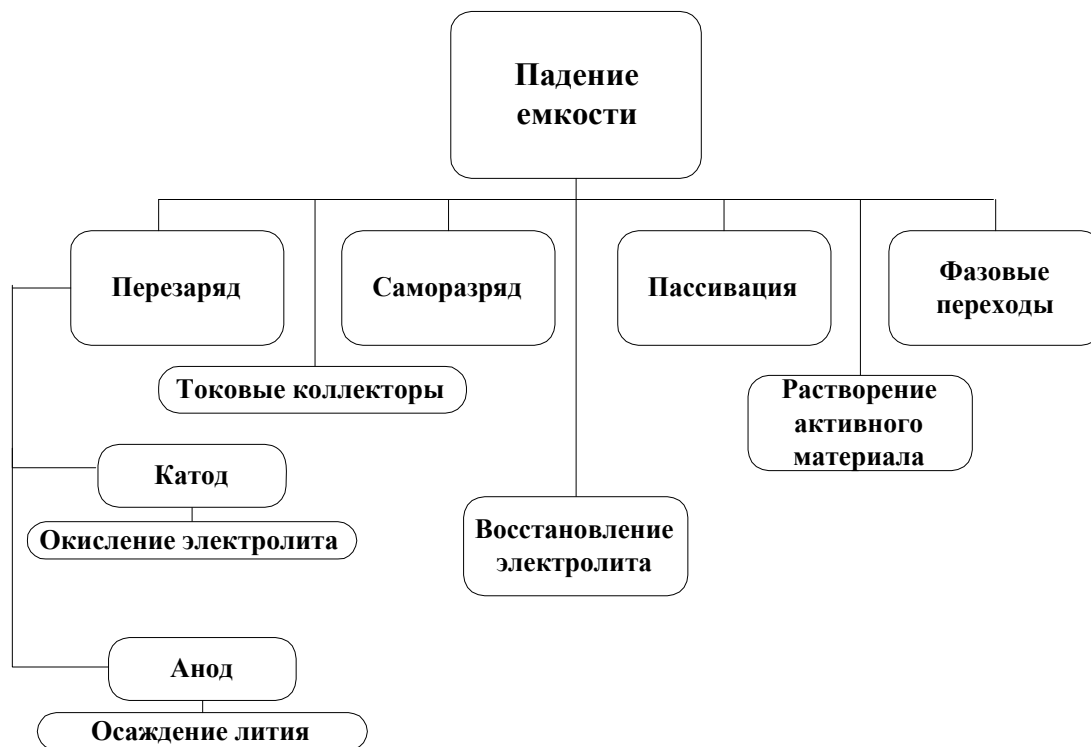
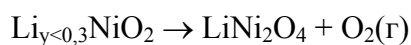
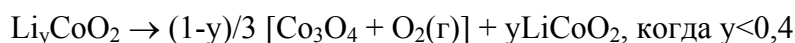


Рис. 5.1. Факторы, влияющие на электрохимическое поведение ЛИТ.

В случае *перезаряда* значительное падение емкости наблюдается для всех типов ЛИТ. В наибольшей степени перезаряд возможен в батареях, состоящих из большого количества ЛИТ, так как практически невозможно обеспечить равномерное использование всех ячеек в батарее. При этом возможны: 1) перезаряд анода на базе графита, 2) перезаряд катода, 3) окисление электролита при перезаряде.

1. При перезаряде на поверхности анода осаждается металлический литий, что ведет к потере части электроактивного лития и изменению состава электролита из-за чрезвычайно высокой реакционной способности металлического лития (образование Li_2CO_3 , LiF и других соединений). Следует отметить, что главная причина, вызывающая осаждение лития, - нарушенный баланс масс катода и анода, т.е. избыток катодного материала. Для предотвращения осаждения лития в современных ЛИТ масса графита немного меньше требуемого, что, однако, понижает емкость анода.

2. Перезаряд катода ведет к потере емкости из-за окисления электролита и образования электрохимически инертных фаз (например, Co_3O_4). Предполагается, что распад LiCoO_2 и LiNiO_2 протекает в соответствии со следующими реакциями:

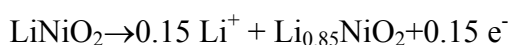


и для $\lambda\text{-MnO}_2$:

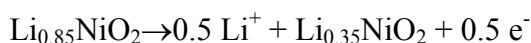


Предложен следующий механизм перезаряда LiNiO_2 :

I. Часть лития образует пассивационную пленку на поверхности графита и не участвует в дальнейшей работе батареи:



II. Обратимое циклирование

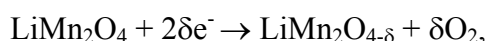
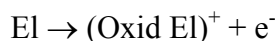


III. Собственно перезаряд:



Однако, экспериментальные данные, подтверждающие образование нестабильного NiO_2 , отсутствуют.

Имеются данные о потере кислорода при перезаряде с участием LiMn_2O_4 по следующему механизму:



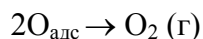
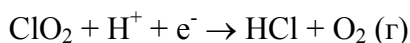
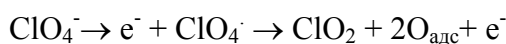
где El - органический растворитель, $(\text{Oxid El})^+$ - радикал-катион, который нестабилен и немедленно вступает в дальнейшие побочные реакции (например, димеризация с высвобождением двух протонов). Таким образом, органический растворитель электролита выступает в качестве донора электронов, что ведет к потере кислорода сложными оксидами, окислению электролита и, в конечном итоге, к уменьшению продолжительности жизни батареи.

3. Электролиты, обычно используемые в ЛИТ, разлагаются при перезаряде (>4.5 В отн. Li/Li^+) с образованием нерастворимых продуктов (Li_2CO_3 и др.), которые блокируют поры электрода и служат причиной газовой выделению в ячейке, что, помимо потери емкости, может послужить причиной взрыва аккумулятора. Процесс окисления растворителя может быть представлен в следующем виде:



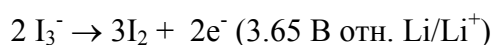
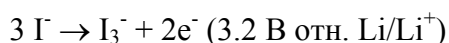
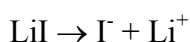
Наибольшую устойчивость к окислению, по литературным данным, проявляет смесь этиленкарбоната и диметилкарбоната.

Анионы используемых литиевых солей также подвергаются деструкции при перезаряде. Так, при потенциале выше 4.5 В анион ClO_4^- распадается по уравнению:



Для защиты от перезаряда используют различные химические добавки - “химические челноки”, которые, образуясь на катоде, диффундируют к аноду и восстанавливаются там. Такая окислительно-восстановительная пара непрерывно циркулирует между электродами и поглощает избыток электричества при перезаряде.

Например, LiI служит хорошей добавкой для защиты от перезаряда некоторых 3-вольтовых ЛИТ. Его использование в 1М растворе LiPF_6 в тетрагидрофуране предотвращает окисление электролита на платиновой поверхности при перезаряде. При сдвиге потенциалов в анодную сторону LiI подвергается двухступенчатому окислению:



Образующийся йод реагирует с металлическим литием, регенерируя LiI. Восстановление же йода происходит по той же двухступенчатой схеме: восстановление йода до I_3^- (3.55 В относительно Li/Li^+) и восстановление I_3^- до I (2.75 В относительно Li/Li^+). Используются также другие методы защиты от перезаряда:

Сепараторы с температурой плавления около 140⁰С. При повышении температуры они плавятся и блокируют ток в цепи. Для этой цели подходят различные полиалкены (полиэтилен, полипропилен).

Добавки в катод, которые разлагаются при перезаряде с образованием газообразных продуктов и увеличением давления внутри ячейки. При увеличении давления до критического значения срабатывает клапан, давление падает, и цепь распадается. Компания Moli Energy (Канада) использует добавки 2% бифенила в ячейки “графит/ LiCoO_2 ”. Твердые продукты электрохимического разложения бифенила осаждаются на катоде, вызывая падение емкости и увеличение внутреннего сопротивления ячейки.

В качестве материалов для *токовых коллекторов* обычно используют медь и алюминий для анода и катода, соответственно. Однако алюминий подвержен коррозии, а медь - растрескиванию. Поэтому оба материала для коммерческих ЛИТ подвергают

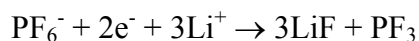
предварительной обработке для лучшей адгезии и уменьшения скорости коррозии. При переразрядке на аноде возможно растворение меди:



В водной среде при стандартных условиях окислительно-восстановительный потенциал реакции равен 0.521 В относительно стандартного водородного электрода или 3.566 относительно Li/Li^+ . Потенциал же анода в условиях переразрядки достигает 1.5 В относительно Li/Li^+ . Видимо, эта реакция протекает гораздо быстрее в неводной среде, для которой значение окислительно-восстановительного потенциала отличается от такового в водной среде. Затем медь осаждается на аноде в виде дендритов, которые могут разрушить сепаратор. Как следствие, емкость заметно уменьшается. Таким образом, потенциал разряда ЛИТ не должен быть меньше 2.5 В, что трудно обеспечить при использовании батареи, состоящей из многих элементов, так как трудно контролировать напряжение каждой ячейки в отдельности.

В ЛИТ может также происходить *саморазряд*, который однако меньше, чем у Ni-Cd или Ni-MH батарей. По литературным данным, после хранения в течение 30 дней современные коммерческие ЛИТ имеют емкость, равную 97% от начальной. Заряженные литиевые аккумуляторы могут подвергаться саморазряду из-за протекания реакций разложения электролита и интеркаляции лития. В общем случае этот процесс начинается реакцией: $\text{R} \rightarrow \text{e}^- + \text{R}^+$, где R - любой растворитель, используемый в ЛИТ (пропиленкарбонат и др.). Затем происходит внедрение лития в катодный материал по реакции: $y\text{Li}^+ + y\text{e}^- + \text{MO}_x \rightarrow \text{Li}_y\text{MO}_x$, что в итоге ведет к уменьшению удельной емкости аккумулятора.

Возможно также *восстановление литиевых солей*, используемых в качестве электролита. Так, восстановление LiCF_3SO_3 начинается ранее восстановления смеси органических растворителей. LiPF_6 восстанавливается по реакции:



Значительное падение емкости литиевых аккумуляторов, наблюдаемое в течение первых нескольких циклов, прежде всего связано с *образованием пассивационной пленки* на аноде в результате необратимого каталитического восстановления компонентов электролита (аниона соли и растворителя) на аноде. Скорость этого процесса сильно зависит от степени кристалличности, площади поверхности, предварительной обработки и других характеристик используемого анодного материала. Через несколько циклов значения емкости стабилизируются. Большое внимание уделяется введению в электролит различного рода добавок, изменяющих состав пассивирующих пленок.

Еще одним фактором, определяющим падение емкости, является *растворение катода*, которое обусловлено наличием структурных дефектов в активном материале, высокими зарядными потенциалами и присутствием углерода в материале катода. Кислородные дефекты в LiMO_2 и LiMn_2O_4 могут ослаблять связь “переходный металл-кислород” и тем самым способствовать растворению катодного материала. Из трех наиболее широко используемых катодных материалов механизм растворения полнее всего был изучен для LiMn_2O_4 . Растворение происходит благодаря реакциям диспропорционирования и завершается образованием пленки марганца на аноде, что затрудняет процесс интеркаляции лития в кристаллическую решетку материала анода.

Фазовые переходы, происходящие в катодных материалах во время работы литиевых аккумуляторов, можно разделить на 2 группы: переходы при обычной интеркаляции-деинтеркаляции лития и переходы, происходящие при перезарядке или переразрядке. К последним, например, относится образование тетрагонального $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ при интеркаляции $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ до значений $y > 1$.

Таблица 5.1. Фазовые переходы в катодных материалах при разрядке аккумулятора.

Материал	Область	U (Е отн. Li/Li ⁺)	Фазовый состав	y в $\text{Li}_y\text{M}_x\text{O}_z$
$\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$	I	2.96	кубическая + тетрагональная	$1.0 < y < 2.0$
	II	3.94	кубическая	$0.6 < y < 1.0$
	III	4.11	2 кубических	$0.27 < y < 0.6$
Li_yCoO_2	I	4.0	гексагональная	$0.9 < y < 1.0$
	II	4.0	2 гексагональных	$0.78 < y < 0.9$
	III	4.09	гексагональная	$0.51 < y < 0.78$
	IV	4.2	моноклинная	$0.46 < y < 0.51$
	V	4.49	гексагональная	$0.22 < y < 0.46$
	VI	4.5	гексагональная+моноклинная	$0.18 < y < 0.22$
	VII	4.6	моноклинная	$0.15 < y < 0.18$
	VIII	5.0	гексагональная	$0 < y < 0.15$
Li_yNiO_2	I	3.65	ромбоэдрическая	$0.85 < y < 1$
	II	3.88	моноклинная	$0.5 < y < 0.75$
	III	4.15	ромбоэдрическая	$0.32 < y < 0.43$
	IV	4.21	2 ромбоэдрических	$0 < y < 0.32$

Вследствие ян-теллеровского искажения решетки происходит растяжение оси Z на 16% и сжатие осей X и Y на 6%. Такое значительное анизотропное увеличение объема элементарной ячейки (16%) не позволяет сосуществовать в пределах одного кристаллита тетрагональной фазы на поверхности и кубической LiMn_2O_4 в объеме, что ведет к нарушению контакта между частицами. Фазовые переходы наблюдаются также и в LiCoO_2 и LiNiO_2 . Данные о соответствующих фазах и содержании в них лития обобщены в таблице 5.1.

Чтобы избежать нежелательных фазовых превращений в процессе работы литиевого аккумулятора, материалы на основе Li_yNiO_2 обычно функционируют при $0.3 < y < 0.9$, в то время как материалы на основе Li_yCoO_2 - при $0.5 < y < 1.0$.

Источники для самостоятельного изучения

1. P. Arora, R.E. White, M. Doyle. "Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-Ion Batteries"// J. Electrochem. Soc. V. 145 (1998), N10, 3647-3667.
2. А.Л. Львов «Литиевые источники тока»// Соросовский образовательный журнал, №3 (2001), сс. 45-51 (электронную версию можно скачать по адресу <http://journal.issep.rssi.ru/contents.php?year=2001&number=3>).

Контрольные вопросы

1. Перечислите основные причины ухудшения электрохимических характеристик литиевых аккумуляторов.
2. Как можно избежать перезаряда в литиевых батареях?
3. Чем вызвано образование тетрагональной фазы при интеркаляции значительных количеств лития в литий-марганцевую шпинель?
4. Будет ли выгодно использование катодов на основе наночастиц LiMn_2O_4 в литиевых аккумуляторах?

Дополнительные вопросы для самостоятельной работы

1. Какие из вышеперечисленных причин падения емкости литиевых аккумуляторов, по Вашему мнению, будут играть доминирующую роль при использовании наноматериалов в ЛИТ ?
2. Найдите в литературе информацию о взаимодействии металлического лития с органическими растворителями, используемых в жидких электролитах ЛИТ. Приведите уравнения соответствующих реакций.

6. Наноматериалы для отрицательных электродов.

Особенности наноматериалов, применяемых в электродах литий-ионных аккумуляторов, можно условно разделить на две группы. Первую, до некоторой степени тривиальную, группу составляют *размерные эффекты*. Вторая группа связана с особым *кристаллическим и электронным строением нанобъектов*, которое является следствием размерного фактора и отличается от объемных материалов того же состава. Наиболее ярко размерные эффекты проявляются в твердофазной диффузии. Как уже отмечалось, функционирование литий-ионных аккумуляторов основано на внедрении и экстракции лития в твердофазные электродные материалы (углерод, оксиды и т.п.). Известно, что скорость диффузии в твердой фазе невелика. Если коэффициент диффузии ионов в водных растворах по порядку величины близок к 10^{-5} см²/с, то коэффициент диффузии ионов в твердой фазе попадает в интервал от 10^{-17} до 10^{-8} см²/с. Именно скорость твердофазной диффузии определяет обычно мощностные возможности аккумулятора. Важная характеристика аккумулятора – его максимальная мощность или максимальный ток разряда и заряда. Поскольку емкость аккумулятора определена, максимальный ток обратно пропорционален минимальному времени, за которое аккумулятор можно полностью зарядить или разрядить. Для современных аккумуляторов номинальное время полного заряда составляет 5 часов, а для изделий, рассчитанных на питание портативных электронных устройств, – около 1 часа. Время полного заряда аккумулятора (или отдельного электрода) можно оценить как время продвижения границы диффузионного слоя в глубину зерна активного материала, например, в потенциостатических условиях. Время продвижения границы диффузионного слоя (τ) связано с характерным размером зерна d уравнением второго закона Фика:

$$\tau = d^2/D \quad (6.1)$$

где D – коэффициент диффузии.

Из уравнения (4.1) следует, что для материалов с характерными размерами частиц 1, 10 и 100 мкм время полного разряда (или заряда) аккумулятора при значении коэффициента диффузии 10^{-8} см²/с составит 1 с, 2 мин. и около 3 час. Материалы с таким значением коэффициента диффузии вполне пригодны для изготовления электродов даже при характерном микрометровом размере частиц. Если, однако, коэффициент диффузии составляет 10^{-11} см²/с, то время полного разряда электродов, изготовленных из материалов с теми же характерными размерами частиц, составит уже 17 мин, 28 часов и 2800 часов. В этом случае материал с размером частиц 1 мкм еще вполне пригоден для изготовления электродов, материал с размерами частиц 10 мкм

годится для изготовления только аккумуляторов, предназначенных для эксплуатации в особо мягких условиях, а последний материал вообще не пригоден для изготовления аккумуляторов. Если коэффициент диффузии еще на три порядка ниже (10^{-14} см²/с), то реально пригодными будут только наноматериалы. При таком значении коэффициента диффузии характерное время полного разряда электрода, изготовленного из частиц размером 10 нм, 100 нм и 1 мкм, составит, соответственно, 2 мин, 3 часа и 280 часов.

Если электрод изготовлен из относительно крупных частиц и его разряжают большим током, то в связи с диффузионными затруднениями работать будет только поверхностный слой каждой частицы, и реальная емкость электрода окажется существенно меньше, чем теоретическая (которую можно было бы реализовать при достаточно малом токе разряда).

Примером преимуществ наноразмерных материалов перед макроматериалами, обусловленного именно снижением длины диффузии, может служить препарат антимонида кобальта CoSb_3 , предлагавшийся в качестве материала отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов. Такой материал был синтезирован оригинальным сольвотермальным методом при температуре 240°C из хлоридов кобальта и сурьмы с использованием NaBH_4 в качестве восстановителя. Материал состоит из гранул с характерным размером 20 нм. Вообще антимонид кобальта обладает способностью обратимо внедрять литий при катодной поляризации, причем его теоретическая удельная емкость составляет 568 мАч/г. Эта величина в полтора раза превышает теоретическую удельную емкость углеродных материалов. При сравнении удельной емкости, рассчитанной на единицу объема, преимущество антимонида кобальта проявляется еще ярче, поскольку его плотность (7,25 г/см³) существенно превышает плотность графита (2,2 г/см³). Теоретическая объемная удельная емкость антимонида кобальта составляет 3770 мАч/см³ против 820 мАч/см³ для графита. Однако коэффициент диффузии лития в антимониде кобальта слишком мал (порядка 10^{-14} см²/с).

На рис. 6.1 приведено сравнение характеристик электродов, изготовленных из такого наноразмерного порошка антимонида кобальта и обычного порошка, имеющего характерные микрометровые размеры.

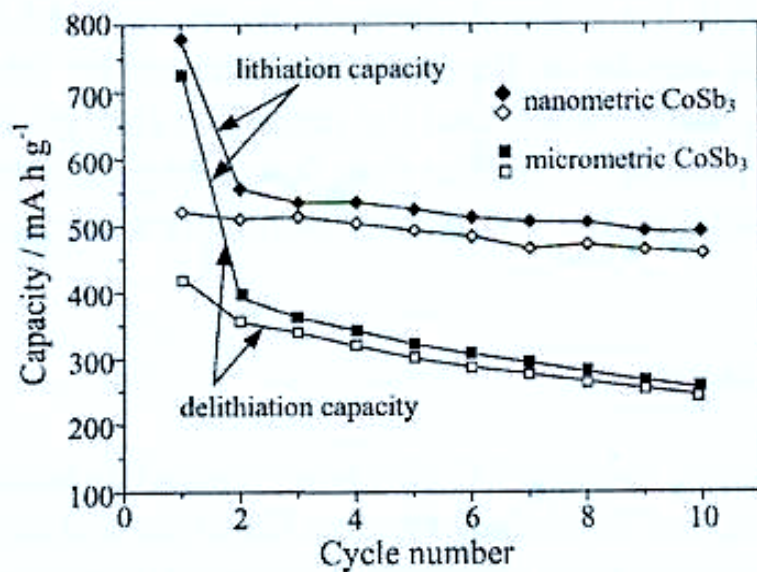


Рис. 6.1. Сравнение поведения отрицательных электродов из нанометрового и микрометрового препаратов антимида кобальта (источник: *J.Xie et al. J. Power Sources, 140 (2005), 350–354*).

Другой пример преимущества наноматериалов, связанного с диффузионными затруднениями, – это отрицательные электроды на основе оксидов олова. В традиционном варианте при использовании, в частности, диоксида олова при первой катодной поляризации в электролите, содержащем соль лития, происходит восстановление олова до металла, при этом необратимо образуется оксид лития:



Оксид лития образует некоторую матрицу, в которой оказываются вкраплены частицы олова. При дальнейшей катодной поляризации происходит разряд ионов лития и внедрение лития с образованием интерметаллических соединений, т.е., собственно заряд отрицательного электрода:



Максимальное значение x в этом случае составляет 4,4, что соответствует удельной емкости 991 мАч/г и 7234 мАч/см³, если считать на массу и объем олова, и 781 мАч/г и 5428 мАч/см³, если проводить расчет на массу и объем SnO₂.

При дальнейшем разряде происходит анодное вытравливание лития из интерметаллического соединения с регенерацией металлического олова:



Скорость процессов (6.3) и (6.4) определяется диффузией лития в частице олова (интерметаллического соединения), если только эта частица не имеет характерных нанометровых размеров. В обычных случаях емкость электродов из диоксида олова существенно уменьшается при увеличении скорости разряда, т.е. при увеличении тока.

Описан пример изготовления электродов из диоксида олова по так называемой темплатной (матричной) технологии, позволяющей получать частицы диоксида олова в виде волокон диаметром 40–50 нм.

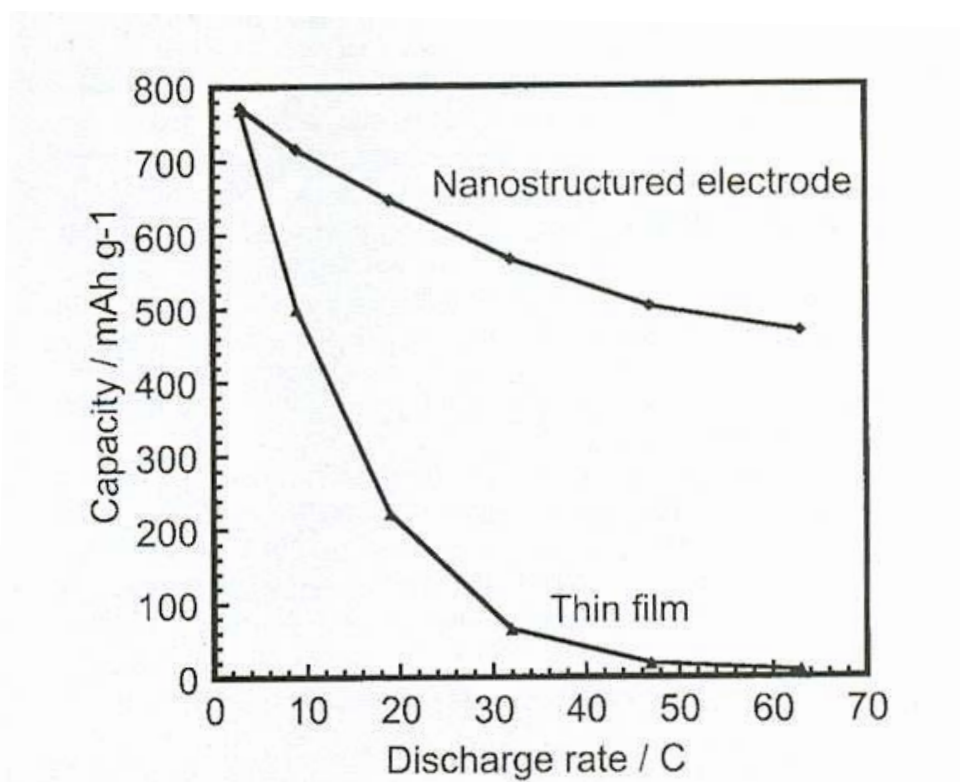


Рис. 6.2. Сравнение емкости наноструктурированных электродов, полученных по темплатной технологии и состоящих из нановолокон диоксида олова диаметром 40–50 нм, и тонкопленочных электродов с пленками диоксида олова толщиной 550 нм при разных скоростях разряда (Источник: *N. Li et al., Electrochem. Solid-State Letters, 3 (2000), 316*).

Из рис. 6.2 видно, что при разряде относительно малыми токами (при скорости разряда 4C) емкость обоих электродов близка к теоретическому значению. Повышение тока разряда приводит к гораздо более быстрому спаду емкости у электрода с характерным субмикронным размером, чем у электрода с нанометровыми частицами.

Для тех же электродов при циклировании с вдвое более высокой нагрузкой начальная емкость наноструктурированного электрода на 25% превышает таковую для тонкопленочного электрода (рис. 6.3). При этом деградация емкости для последнего

электрода также превышает деградацию емкости наноструктурированного электрода. Более того, емкость наноструктурированного электрода даже несколько возрастает при циклировании.

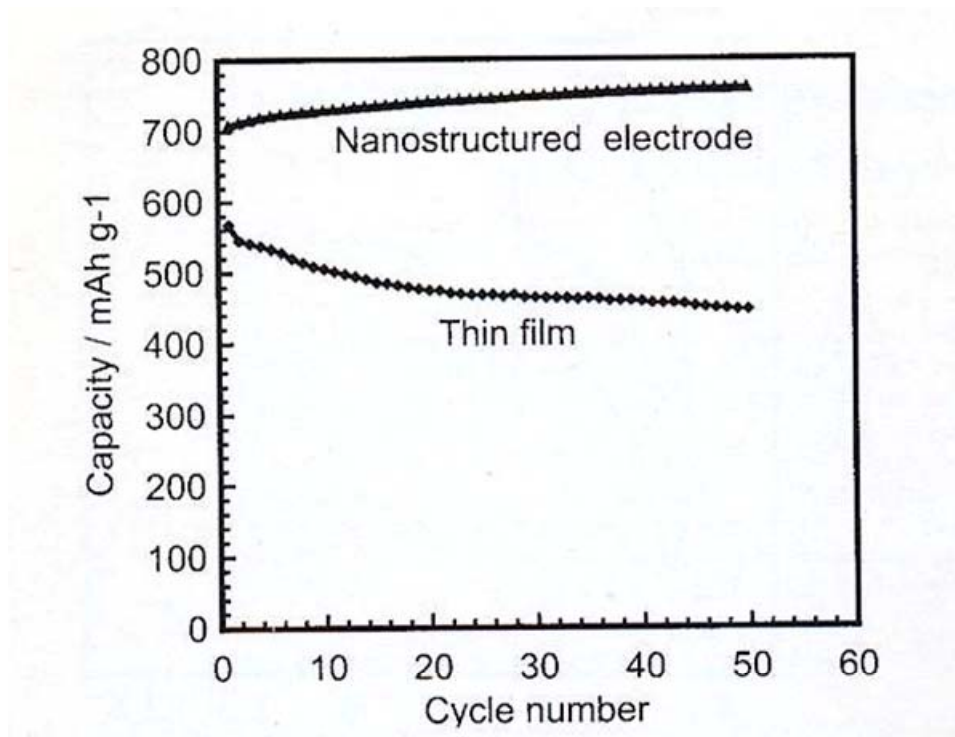


Рис. 6.3. Изменение емкости при циклировании в режиме 8С для наноструктурированного и тонкопленочного электродов (Источник: *N. Li et al., Electrochem. Solid-State Letters, 3 (2000), 316*).

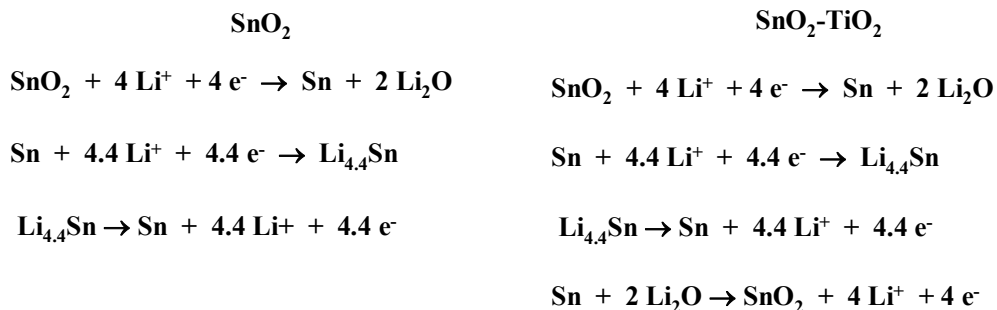
Особые свойства наноструктурированных объектов, связанные с их особым строением, также можно проиллюстрировать на примере электродов из оксидов олова. Уже говорилось, что при эксплуатации электродов на основе чистых оксидов (оксида или диоксида) олова первая катодная поляризация всегда сопряжена с необратимыми потерями емкости на восстановление оксида с образованием металлического олова. Образующийся в этом процессе (уравнение 6.2) оксид лития не принимает дальнейшего участия в процессах заряда и разряда. Из сопоставления уравнений (6.2) и (6.3) видно, что необратимая потеря емкости на первом цикле примерно равна обратимой емкости электродов на основе диоксида олова. Столь высокое значение необратимой емкости (принципиально присущей данному типу электродов) является серьезным недостатком.

Наноструктурные материалы на основе диоксида олова могут быть освобождены от этого недостатка если не полностью, то в значительной степени. Для стабилизации наноструктуры было предложено изготавливать смешанные оксиды $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$ с содержанием TiO_2 10-20%. В такой композиции диоксид титана не участвует в

электрохимическом процессе и является своеобразным балластом. Однако его присутствие позволяет реализовать и стабилизировать структуру, в которой размеры частиц не превышают 20 нм. Собственно, эта структура многоуровневая: материал состоит из наноглобул размером 10–20 нм, которые, в свою очередь, имеют тонкую внутреннюю структуру. Наноглобула содержит несколько нанокристаллитных блоков твердого раствора (Sn,Ti)O₂ размером 6–8 нм со структурой касситерита (структурный тип рутила), погруженных в матрицу аморфного SnO₂. Такая наноструктура получается при термогидролитическом разложении растворов хлоридов Sn(II) и Ti(IV) и является результатом образования на начальных этапах термогидролиза интеркаляционной фазы на основе кристаллитов SnCl₂, включивших в свою структуру полядерные комплексы.

При первой (и последующих) катодной поляризации такого смешанного материала происходит восстановление оксида олова с образованием оксида лития, который, однако, способен к обратимому взаимодействию с наноструктурированным оловом. Таким образом, кислород исходного оксида не выбывает на первом же цикле из процессов внедрения–экстракции лития. Сравнение процессов для микроструктурных и наноструктурных оксидов олова приведено на следующей схеме:

Сравнение микроструктурных и наноструктурных оксидов



Еще один пример нетривиальных эффектов, обусловленных наноструктурным характером материала отрицательного электрода, - композиты кремния и углерода. Вообще, было бы весьма заманчиво использовать кремний в литий-ионных аккумуляторах. Кремний способен образовывать соединения с литием общей формулы Li_xSi, где показатель x может достигать до 4,4, что соответствует разрядной емкости около 4200 мАч/г, т.е. более чем на порядок превышающей разрядную емкость графита. К сожалению, при внедрении лития в кремний (так же, как и в алюминий, олово и большинство других матриц) происходит очень сильное, почти трехкратное, увеличение удельного объема, приводящее к возникновению гигантских внутренних напряжений и, как следствие, к полному разрушению (растрескиванию, pulverization)

электрода. Недавно было обнаружено, что композиты кремния с углеродом способны обратимо внедрять значительные количества лития без разрушения при длительном циклировании. В таких композитах углерод играет роль матрицы, которая нивелирует изменения объема при циклировании. Кроме того, внутренние напряжения в нанобъектах не приводят к их разрушению.

Последнее утверждение хорошо иллюстрируется рис. 6.4. Здесь показано, как при циклировании изменяется емкость отрицательных электродов из чистого олова. Удельный объем олова увеличивается при внедрении лития почти так же, как удельный объем кремния – в 2,6 раза. Увеличение удельного объема приводит к растрескиванию и потере омического контакта между отдельными кристаллитами. Таким образом, определенная часть электрода оказывается выключенной из электрохимического процесса, что при расчете емкости на исходную массу электрода эквивалентно снижению удельной емкости. По оси ординат на рис. 6.4 отложены значения относительной емкости, т.е. отношение емкости на данном цикле к емкости того же электрода на первом цикле. Видно, что чем меньше толщина пленки SnO_2 , тем менее выражено снижение удельной емкости при циклировании.

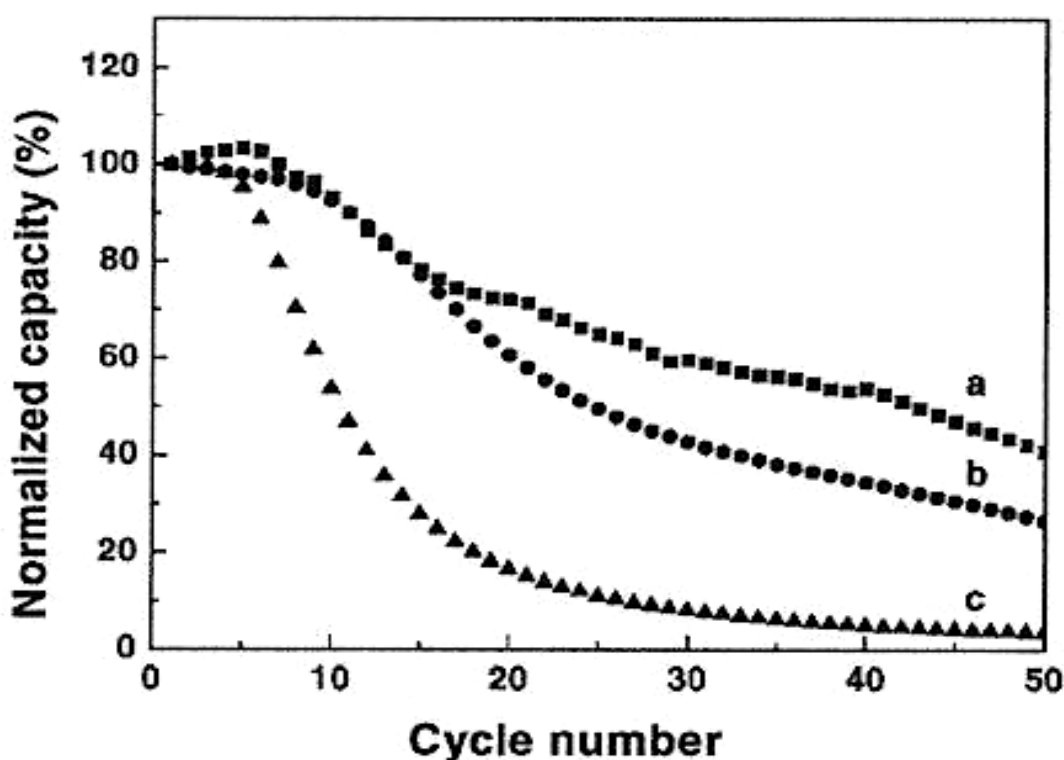


Рис. 6.4. Падение емкости тонкопленочных оловянных электродов при циклировании. Толщина пленок: (a) 30 нм, (b) 70 нм, (c) 120 нм (Источник: *S.-J. Lee et al. J. Power Sources, 111 (2002), 345*).

Были предложены разные способы создания композитов «кремний–углерод», причем все эти способы можно разделить на две группы. Одну группу составляют методы изготовления композитов из простых веществ – обычно графита и кремния, например, смешение порошков в планетарных мельницах, совместное вакуумное, лазерное или магнетронное напыление и др. Другая группа методов основана на пиролитическом разложении кремнеорганических соединений или смесей кремния с органическими соединениями. В результате пиролиза образуются микрочастицы углерода.

В некоторых случаях емкость композитов «кремний–углерод» Q оказывается больше, чем аддитивная сумма емкостей отдельных компонентов Q_{Si} и Q_C , т.е.

$$Q > Q_{Si}\rho_{Si} + Q_{C\rho_C} \quad (6.5)$$

где ρ_{Si} и ρ_C – соответственно, массовые доли кремния и углерода в композите. Неравенство (6.5) обусловлено именно наноструктурным характером композита. Вероятно, именно границы раздела между кремнием и углеродом представляют собой дополнительные места для фиксации ионов лития.

Источники для самостоятельного изучения

1. J. Schoonman «Nanostructured materials in solid state ionics», *Solid State Ionics*, V. 135 (2000), 5-19.
2. N. Li, C.R. Martin, B. Scrosati «A High-Rate, High-Capacity, Nanostructured Tin Oxide Electrode»// *Electrochem. Solid-State Letters*, 3 (2000), 316.
3. S.-J. Lee, H.-Y. Lee, S.-H. Jeong, H.-K. Baik, S.-M. Lee «Performance of tin-containing thin-film anodes for rechargeable thin-film batteries»// *J. Power Sources*, 111 (2002), 345.
4. J. Xie, X.B. Zhao, G.S. Cao, M.J. Zhao, S.F. Su «Solvothermal synthesis and electrochemical performances of nanosized $CoSb_3$ as anode materials for Li-ion batteries»// *J. Power Sources*, 140 (2005), 350.

Контрольные вопросы

1. Каково значение коэффициента диффузии ионов лития в различных материалах? Приведите примеры.
2. Как зависит $D(Li^+)$ в $Li_{1+x}V_3O_8$ от значения x ?
3. Каковы особенности наноматериалов для литиевых источников тока по сравнению с объемными материалами того же состава?

Дополнительные вопросы для самостоятельной работы

1. Какими методами можно определить положение интеркалированных атомов лития в наноструктурных материалах?
2. Какова воспроизводимость значений удельной емкости при циклировании наноматериалов?

7. Наноматериалы для положительных электродов и полимерных электролитов литий-ионных аккумуляторов.

Особенности наноматериалов положительных электродов литий-ионных аккумуляторов также можно свести как к различным *размерным эффектам*, так и к *специфическим свойствам наноструктур*. Примеры размерных эффектов в положительных электродах, в общем, аналогичны примерам таких эффектов в отрицательных электродах. Это хорошо видно из сравнения рис. 7.1 и 6.2. На рис. 7.1 показаны зависимости емкости положительных электродов на основе так называемой высоковольтной шпинели, имеющей состав $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (т.е. традиционной литий-марганцевой шпинели, в которой половина атомов марганца замещена атомами никеля), от скорости разряда. Здесь, так же как и на рис. 6.2, видно, что при малых скоростях разряда (в режиме C/10) наноструктурный материал имеет практически такую же емкость, что и микроструктурный. Однако при скоростях разряда C/4, C/2 и C преимущественно наноматериала становится очевидными.

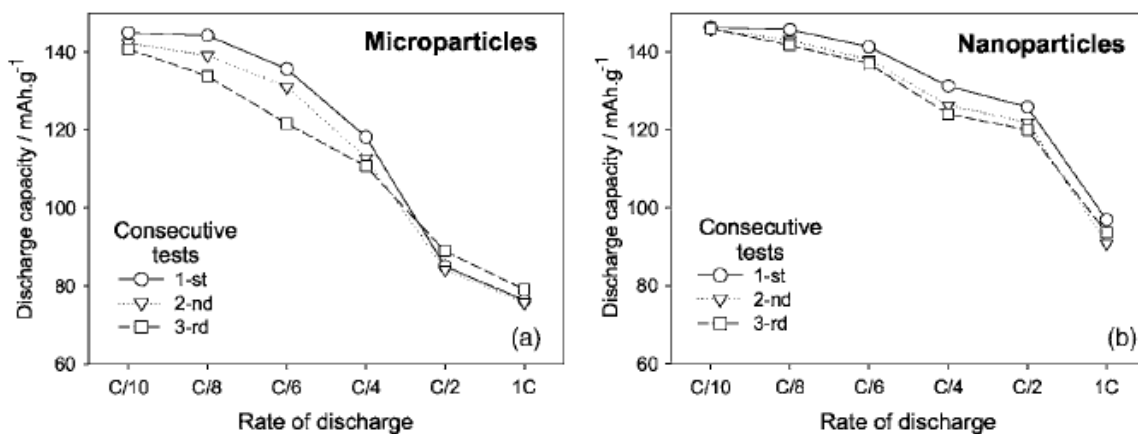


Рис. 7.1. Сопоставление электрохимических характеристик микро- и наноструктурной литий-никель-марганцевой шпинели как материала положительного электрода литий-ионного аккумулятора. (Источник: *Y.Talyosef et. al, J. Electrochem. Soc., 154 (2007), A682*).

Другой пример преимуществ наноматериалов перед крупнозернистыми материалами – это положительные электроды на основе пентаоксида ванадия V_2O_5 . На рис. 7.2 показаны данные о емкости электродов при их циклировании в относительно узком (2,5–4,2 В) и в более широком диапазоне потенциалов (1,5–4,2 В).

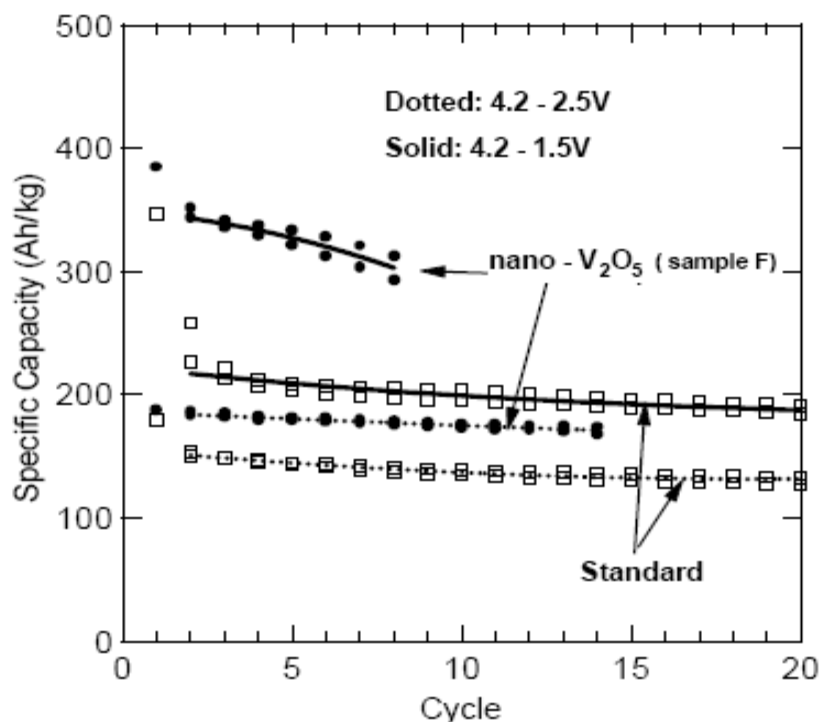


Рис. 7.2. Сравнение разрядных емкостей положительных электродов из стандартных порошков V_2O_5 и из наноматериала того же состава (Источник: *A.Singhal, J. Power Sources, 129 (2004), 38*).

Как видно из рис. 7.2, при циклировании в интервале потенциалов 2,5–4,2 В разрядная емкость электрода из наноматериала после 14 зарядно-разрядных циклов составляет 170 мАч/г для наноматериала и 130 мАч/г для обычного порошкового материала. При разряде в диапазоне 1,5–4,2 В соответствующие величины составляют 310 и 190 мАч/г.

В данном случае преимущества наноматериала обусловлены именно меньшими диффузионными затруднениями, чем в обычном порошковом материале. Однако рис. 7.2 позволяет выявить еще одну особенность наноматериала, не связанную с транспортными (диффузионными) процессами. Видно, что емкость первого цикла заметно превышает емкость на втором цикле. При дальнейшем циклировании снижение емкости от цикла к циклу продолжается, но уже в гораздо меньшей степени, чем при переходе от первого цикла ко второму. Это явление применительно к электродам из оксида ванадия связано с некоторыми необратимыми потерями емкости на первом цикле, обусловленными разрушением его структуры с образованием ω -фазы. Наноматериал оказывается гораздо более стоек к таким структурным трансформациям, чем макроматериал. Эффект необратимой емкости особенно проявляется при циклировании в широком диапазоне потенциалов. Как видно из рис. 7.2, в этом случае

необратимая емкость составляет 26% для стандартного материала и только 9% для наноматериала. При циклировании в более узком диапазоне потенциалов необратимая емкость макроматериала составляет 16%, а для наноматериала она оказывается меньше экспериментально определяемой.

Хотя в большинстве случаев применение наноматериалов имеет преимущества в сравнении с макроматериалами того же состава, нельзя сказать, что наноматериалы лишены вообще каких-либо недостатков. Существенно, что наноматериалы обладают и повышенной площадью удельной поверхности, так как удельная площадь поверхности обратно пропорциональна характерному размеру частиц. Сам по себе этот факт положителен, поскольку при переходе от микро- к наноматериалам при одной и той же токовой нагрузке на электрод уменьшается истинная плотность тока (рассчитанная на истинную площадь поверхности), а следовательно, снижаются и поляризационные потери. В то же время, развитие истинной поверхности материала способствует протеканию побочных процессов, в частности, процессов взаимодействия электродного материала с электролитом, приводящего к саморастворению (коррозии) электродного материала. Пример такого явления приведен на рис. 7.3.

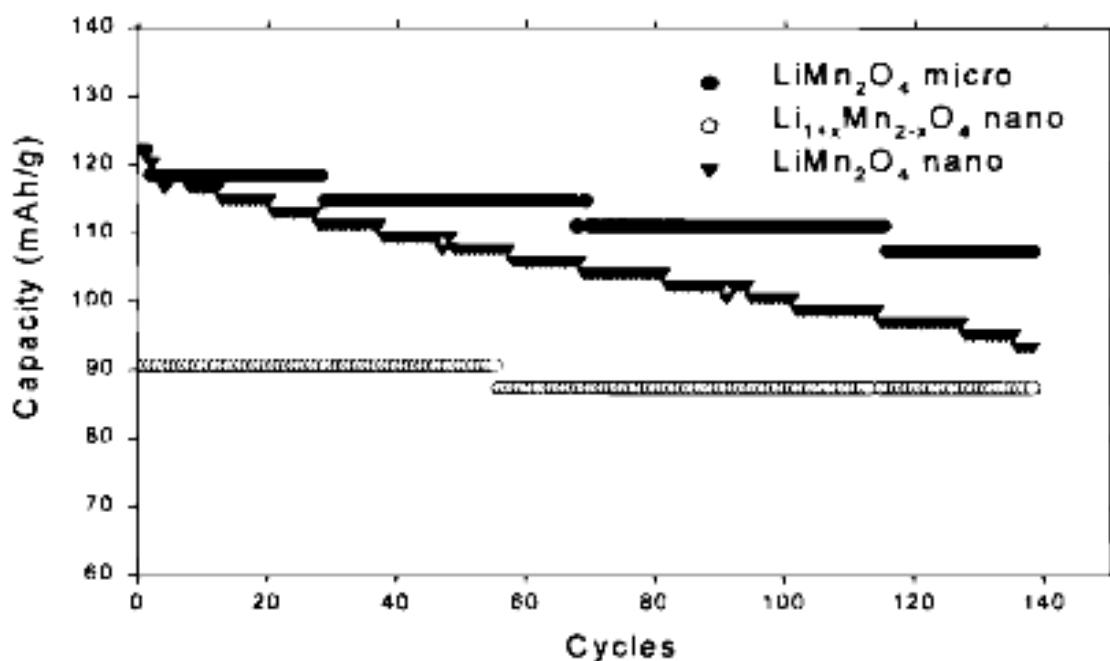


Рис. 7.3. Разрядная емкость положительных электродов из обычной литий-марганцевой шпинели в виде микро- и наноматериала и электродов из шпинели, обогащенной литием (Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄) (Источник: P.Lucas et al., J.Electrochemical Soc., 147 (2000), 4459).

Здесь показано изменение емкости положительных электродов, изготовленных из литий-марганцевых шпинелей, при циклировании. Видно, что при длительном циклировании емкость электрода, изготовленного с использованием наноматериала, снижается заметно быстрее, чем емкость аналогичного электрода, изготовленного с использованием обычного материала того же состава. Уменьшения деградации наноматериала при циклировании удалось добиться за счет некоторого изменения состава шпинели (обогащения ее литием), однако при этом снизилась и начальная емкость электродов.

Описанный недостаток наноматериалов может быть, хотя бы частично, преодолен за счет использования композиций из нано- и микроматериалов. В таких композициях при определенных условиях может возникать синергетический эффект, когда характеристики композиционного (или просто смешанного) материала превосходят характеристики отдельных компонентов. Пример такого синергизма приведен на рис. 7.4.

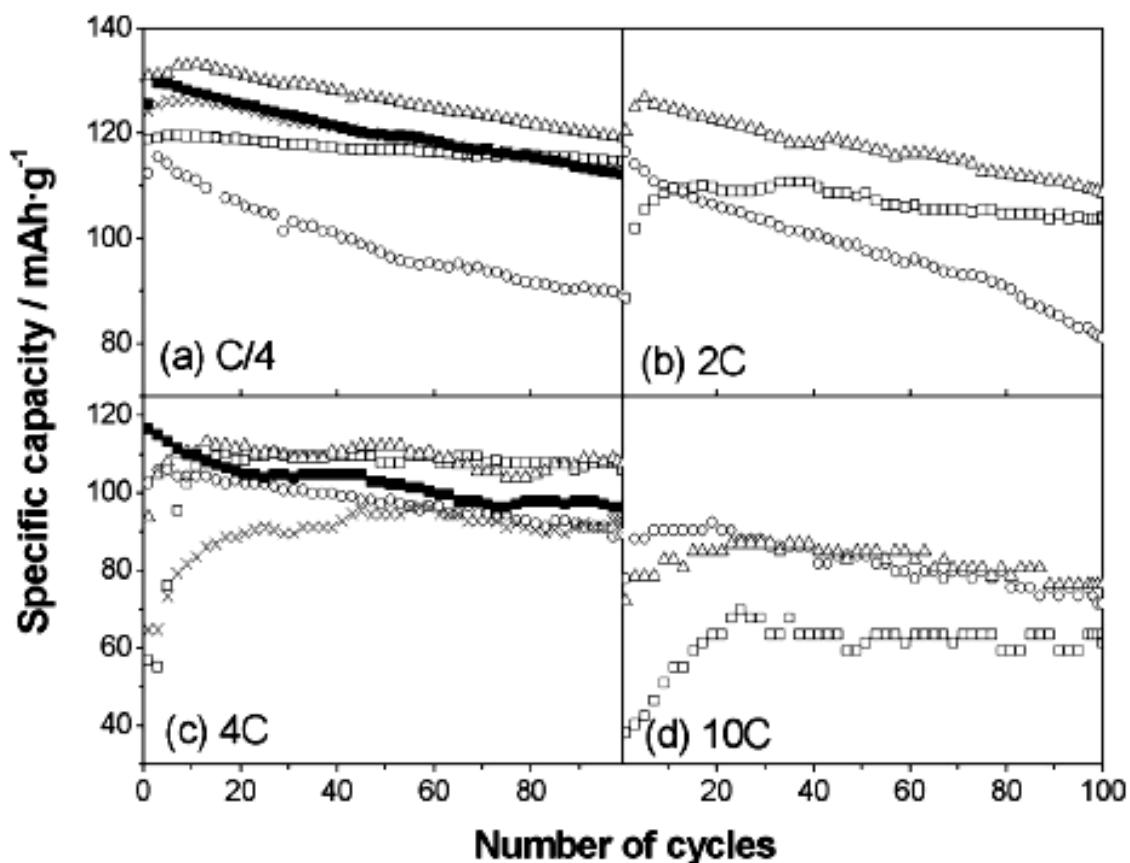


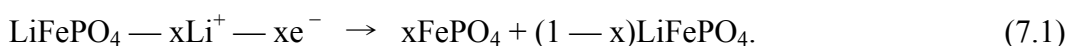
Рис. 7.4. Удельная емкость в зависимости от числа циклов и скорости разряда для электродов на основе шпинели $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ с размерами частиц 30 нм (светлые кружки) и 3 мкм (светлые квадраты), а также электродов со смесями 80% наношпинели

и 20% микрошпинели (черные квадраты), 50% наношпинели и 50% микрошпинели (светлые треугольники), 20% наношпинели и 80% микрошпинели (кресты).

Здесь приведены характеристики положительных электродов на основе смешанной литий-никель-марганцевой шпинели (материал такого же состава, как на рис. 7.1), имеющей характерные размеры частиц 30 нм (наноматериал) и 3 мкм (микроматериал). Показано изменение емкости по мере циклирования с разными нагрузками от C/4 до 10C. Композиционные материалы содержали 20, 50 или 80% наноматериала. Видно, что с повышением тока нагрузки емкость микроматериала снижается очень сильно за счет проявления диффузионных затруднений. При малых токах нагрузки емкости микро- и наноматериалов близки в самом начале испытаний. Однако при малых токах нагрузки (т.е. при больших длительностях разряда) наноматериал деградирует с более высокой скоростью, чем микроматериал, за счет более интенсивного взаимодействия с электролитом, что обусловлено его более высокой площадью удельной поверхности.

Применение нанотехнологий и использование наноматериалов особенно важны при разработке положительных электродов литий-ионных аккумуляторов на основе материалов типа оливина. Недавно было обнаружено, что фосфат железа-лития с формулой LiFePO_4 может оказаться серьезным конкурентом кобальтиту лития, который используется в традиционных литий-ионных аккумуляторах. Фосфат железа-лития отличается от LiCoO_2 гораздо более низкой стоимостью, нетоксичностью и экологичностью. Это уже является серьезным аргументом в пользу применения этого материала. Однако, потенциал разряда фосфата железа несколько более отрицателен, чем потенциал разряда кобальтита лития, что приводит к уменьшению напряжения аккумулятора и некоторому снижению удельной энергии. Но этот недостаток оборачивается преимуществом, поскольку менее активный фосфат железа гораздо более стоек по отношению к воздействию электролита, нежели традиционный кобальтит и многократно упоминавшиеся литий-марганцевые шпинели. По совокупности свойств фосфат железа-лития рассматривается сейчас как наиболее перспективная альтернатива традиционным активным материалам положительных электродов литий-ионных аккумуляторов.

При заряде (делитировании) фосфата железа-лития происходит экстракция ионов лития и окисление железа (повышение валентности с +2 до +3):



При $x = 1$ теоретическая емкость электрода на основе фосфата железа-лития составляет 170 мАч/г. Существенно, что при заряде и разряде таких электродов не образуется фаз переменного состава. В любой момент в электроде находятся фазы LiFePO_4 и FePO_4 , а по мере разряда или заряда изменяется только относительное количество обеих фаз. В результате, работа такого электрода отличается очень плоской разрядной (зарядной) кривой, т.е. при постоянном токе потенциал электрода практически не изменяется при изменении степени заряженности. Это обстоятельство также является большим достоинством фосфата железа как активного материала положительного электрода литий-ионного аккумулятора.

Основной недостаток LiFePO_4 – очень малая электронная проводимость (порядка $10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$). Именно транспорт электронов в частице фосфата, а не диффузия ионов лития определяет скорость процесса заряда или разряда. Поэтому фосфат железа-лития, в принципе, может применяться только в наноразмерной форме. При этом, однако, возникает проблема омического контакта между частицами фосфата. Эта проблема решается созданием композиций « LiFePO_4 –углерод», где углерод играет роль электропроводной добавки. Простая смесь частиц активного материала и электропроводной добавки одинакового размера является очень малоэффективной. Для обеспечения хорошего межчастичного контакта с минимальным содержанием электропроводной добавки целесообразно создать структуру, где каждая частица активного вещества (сама по себе имеющая размеры в десятки нанометров) была бы покрыта тонким слоем частиц углерода, размер которых не должен превышать единиц нанометра. Пример такой структуры приведен на рис. 7.5. Показанные здесь частицы порошка LiFePO_4/C получены методом механоактивации смеси гидроксида лития, оксалата двухвалентного железа, дигидрофосфата аммония и сажи с последующим отжигом при температуре до 800°C .

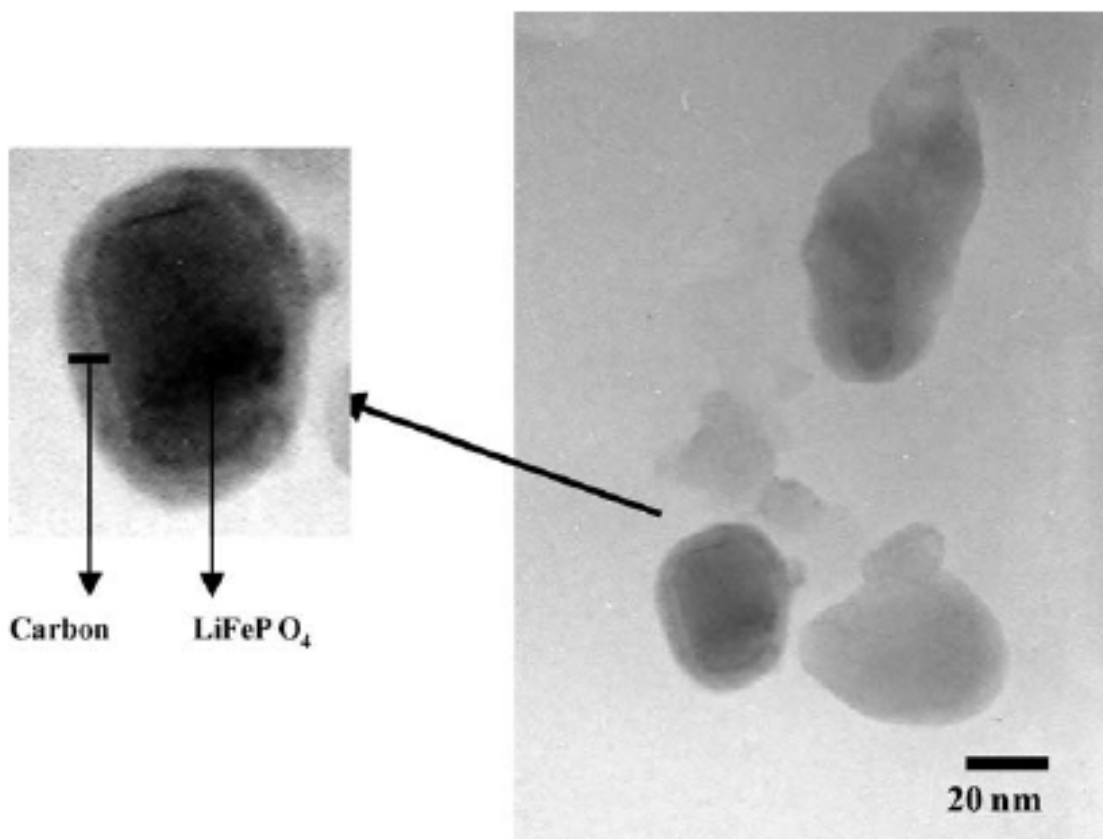


Рис. 7.5 Изображение композита LiFePO_4/C в просвечивающем электронном микроскопе (Источник: *Kwon et al., J. Power Sources, 137 (2004), 93*).

Содержание углерода в описываемом композите составляет около 7%, однако он достаточно равномерно распределен по поверхности частиц слоем толщиной 2–3 нм (рис. 7.5).

Для создания композитов LiFePO_4/C рациональной структуры применяют методы смешения прекурсоров для синтеза оливина с углеродом (обычно сажей) или методы пиролитического разложения органических добавок (например, сахарозы) при термообработке смеси самого оливина или его прекурсоров с такими добавками.

Углерод не единственный материал, который используют для нанесения поверхностных покрытий на микро- и наночастицы активного материала положительного электрода. Так например, для снижения взаимодействия активного кобальтита лития с электролитом на частицы LiCoO_2 наносят слой SnO_2 , обеспечивающий как хороший омический контакт, так и защиту от воздействия электролита. Описаны методы нанесения слоя $\text{Mg}(\text{OH})_2$ на порошок смешанного соединения $\text{LiSr}_{0,002}\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ с последующим отжигом на воздухе при температуре 600°C . При этом образуется покрытие из MgO , что препятствует окислению

электролита при заряде электрода и приводит к возрастанию разрядной емкости со 145 до 160 мАч·г⁻¹ и улучшению циклируемости (деградация емкости составляет не более 0,4 мАч г⁻¹ цикл⁻¹). Используют также покрытие из LiMn₂O₄, которое наносится на порошок LiCoO₂ 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). В качестве материала для поверхностных покрытий описаны также AlPO₄, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ и CeO₂. Ясно, что такие покрытия имеют нанометровые размеры. Пример таких покрытий на частицах смешанного никелата-кобальтита лития показан на рис. 7.6.

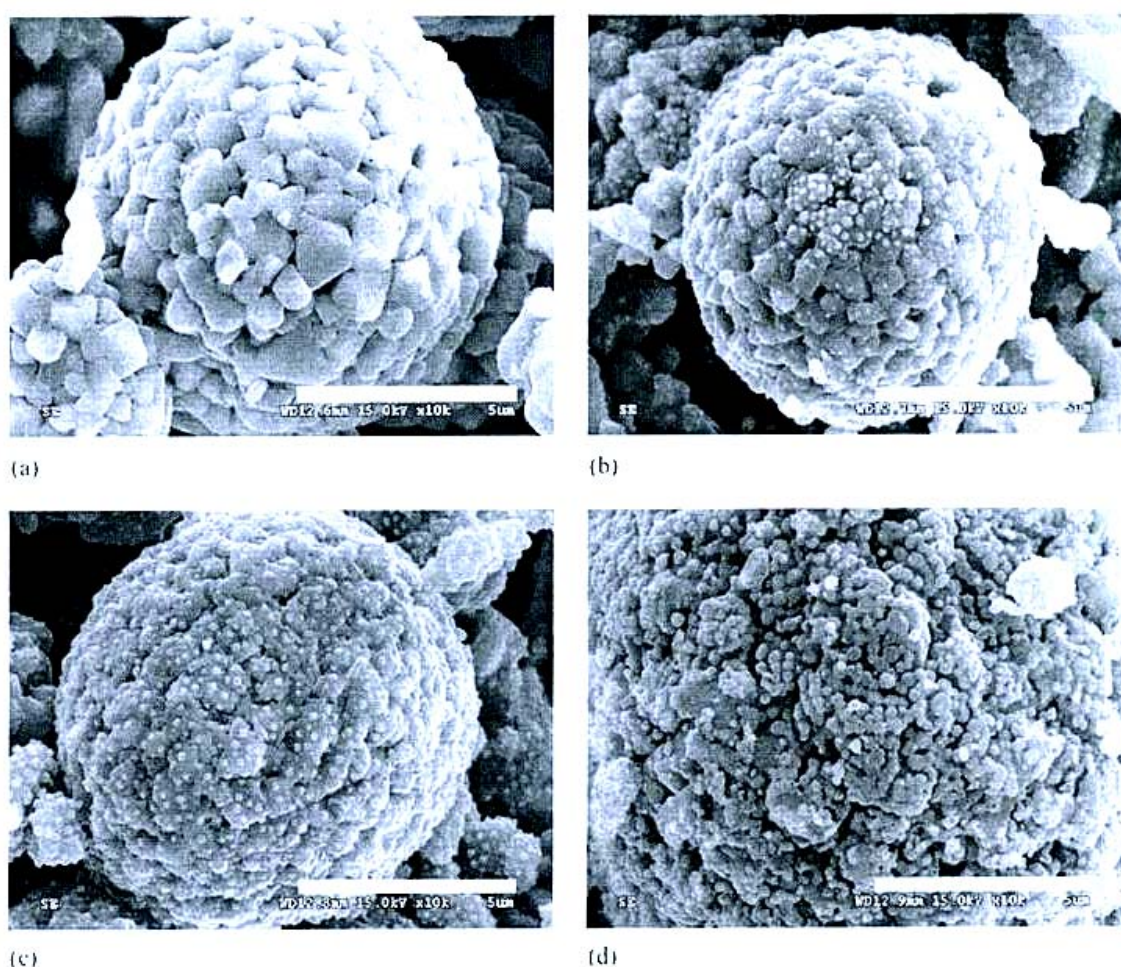


Рис. 7.6. Изображения в сканирующем электронном микроскопе (а) исходный LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₄, (b) LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₄ с покрытием 2% CeO₂, (c) LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₄ с покрытием 5% CeO₂, (d) LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₄ с покрытием 10% CeO₂. (Источник: *Ha et al., Electrochimica Acta*, 50 (2005), 3764).

Рис. 7.7 показывает, к какому положительному эффекту приводит такое оксидное покрытие частиц активного материала.

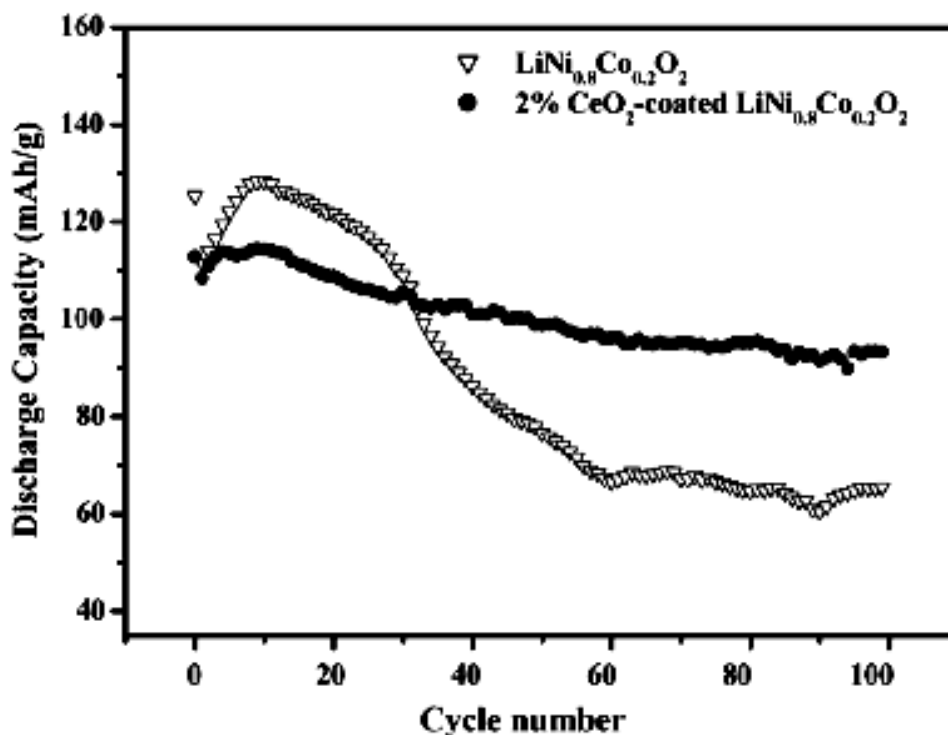


Рис. 7.7. Характеристики положительного электрода из чистого $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$ и $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$ с покрытием 2% CeO_2 . (Источник: *Ha et al., Electrochimica Acta, 50 (2005), 3764*).

Роль наноматериалов в полимерных электролитах

Ранее было показано, что транспортные свойства полимерных электролитов литий-ионных аккумуляторов (их в этом случае называют «литий-полимерными аккумуляторами») могут быть значительно улучшены при модификации таких электролитов ультрапористыми и ультрадисперсными материалами, в основном, оксидами. Механизм положительного влияния таких наноразмерных добавок не выяснен до конца. Он довольно сложен и учитывает различные физико-химические явления, в том числе, образование поверхностей раздела «электролит – наполнитель», обладающих поверхностной проводимостью, взаимодействие поверхностных групп наполнителя с фрагментами полимерных макромолекул и т.д. В качестве наполнителей используют обычно оксиды титана, алюминия, кремния, стронция, а также такие соединения как γ -алюминат лития. Все такие наполнители приводят к повышению удельной электропроводности электролита и к улучшению его механических свойств.

Примеры повышения ионной проводимости полимерных электролитов при их модификации оксидными добавками приведены на рис. 7.8 и 7.9.

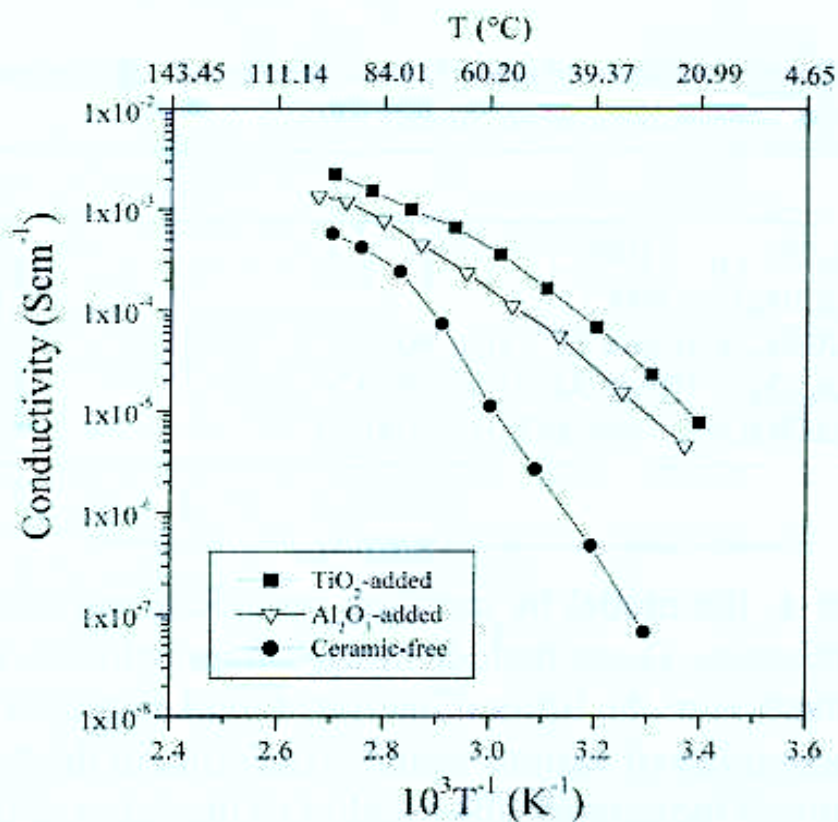


Рис. 7.8. Температурные зависимости проводимости полимерного электролита на основе полиэтиленоксида ((PEO)₈LiClO₄) и такого же электролита, модифицированного 10% оксидов алюминия и титана (*S.H.Chung et al., J. Power Sources, 97-98 (2001), 644*).

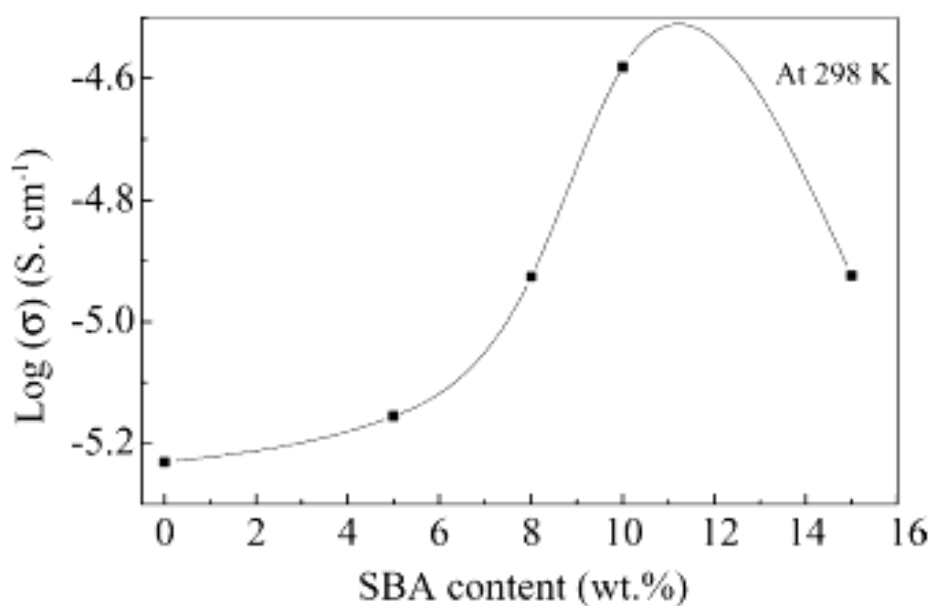


Рис. 7.9. Зависимость удельной ионной проводимости полимерного электролита от содержания наполнителя – SiO₂.

На рис. 7.9 показана зависимость удельной проводимости полимерного электролита на основе полиэтиленоксида от количества добавленного модификатора – силикагеля. Эта зависимость имеет четко выраженный максимум, что позволяет оптимизировать составы загущенных полимерных электролитов.

Источники для самостоятельного изучения

1. J. Schoonman «Nanostructured materials in solid state ionics», Solid State Ionics, V. 135 (2000), 5.
2. Y. Talyosef, B. Markovsky, R. Lavi, G. Salitra, D. Aurbach, D. Kovacheva, M. Gorova, E. Zhecheva, R. Stoyanova «Comparing the Behavior of Nano- and Microsized Particles of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ Spinel as Cathode Materials for Li-Ion Batteries»// J. Electrochem. Soc., 154 (2007), A682.
3. S. H. Chung, Y. Wang, L. Persi, F. Croce, S. G. Greenbaum, B. Scrosati, E. Plichta «Enhancement of ion transport in polymer electrolytes by addition of nanoscale inorganic oxides»// J. Power Sources, 97-98 (2001), 644.
4. H.-W. Ha, K.H. Jeong, N.J. Yun, M.Z. Hong, K. Kim «Effects of surface modification on the cycling stability of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ electrodes by CeO_2 coating»// Electrochimica Acta, 50 (2005), 3764.
5. S.J. Kwon, C.W. Kim, W.T. Jeong, K.S. Lee, «Synthesis and electrochemical properties of olivine LiFePO_4 as a cathode material prepared by mechanical alloying»// J. Power Sources, 137 (2004), 93.
6. P. Lucas, C. A. Angell «Synthesis and Diagnostic Electrochemistry of Nanocrystalline $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ Powders of Controlled Li Content»// J. Electrochemical Soc., 147 (2000), 4459.
7. A. Singhal, G. Skandan, G. Amatucci, F. Badway, N. Ye, A. Manthiram, H. Ye, J. J. Xu, «Nanostructured electrodes for next generation rechargeable electrochemical devices»// J. Power Sources, 129 (2004), 38.

Контрольные вопросы

1. Почему преимущества наноматериалов по сравнению с объемными особенно очевидны при больших токах разряда?
2. Приведите примеры положительного и негативного влияния уменьшения размера частиц на электрохимические характеристики катодных материалов.
3. Почему поверхностное покрытие может существенно улучшать электрохимические характеристики катодных материалов?
4. Почему использование наноразмерных добавок вызывает увеличение проводимости полимерных электролитов?

Дополнительные вопросы для самостоятельной работы

1. Найдите в литературе и сети Internet сведения о фосфате железа-лития (кристаллическая структура, методы синтеза, электрохимические характеристики).
2. Найдите в литературе и сети Internet информацию о методах измерения проводимости электродных материалов и электролитов. Кратко изложите принципы импеданс-спектроскопии.
3. Как зависит проводимость полимерных электролитов от температуры? Каков физический смысл и типичные значения параметров A , B , T_0 в формуле закона Фогеля-Таммана-Фалчера?