

В.О. Коцюбинський, В.Л. Челядин, В.В. Мокляк,
К.Б. Остафійчук, Н.І. Нагірна, П.І. Колковський, А.Б. Груб'як

Оксидні електродні матеріали літєвих джерел струму

Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, e-mail: y.kotsyubynsky@mail.ru

Висвітлено сучасний стан проблеми пошуку оптимального катодного матеріалу для первинних й вторинних літєвих джерел струму та шляхів підвищення їх питомих енергетичних характеристик завдяки використанню наноматеріалів. Здійснено порівняльний аналіз застосовуваних та досліджуваних електродних композицій на основі оксидів металів. Розглянуто можливості підвищення питомої ємності літєвих джерел струму, які працюють на інтеркаляційному принципі, при застосуванні електродних композицій на основі нанодисперсних та наноструктурованих матеріалів.

Ключові слова: літєві джерела живлення, оксидні наноматеріали, інтеркаляція.

Стаття постуила до редакції 07.01.2010; прийнята до друку 15.03.2010.

Вступ

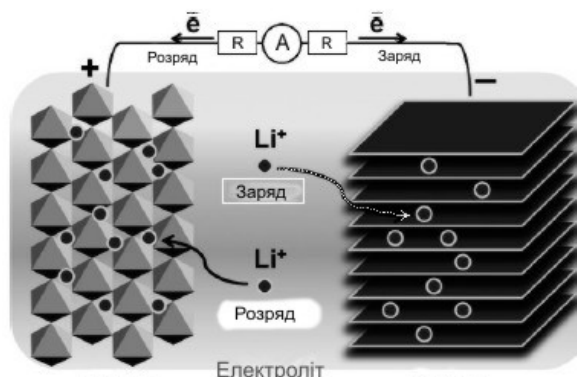
Пошуки шляхів підвищення питомих енергетичних характеристик (ПЕХ) літєвих джерел струму (ЛДС) визначаються зростанням сучасних вимог техніки та електроніки, що вже не задовільняються експлуатаційними параметрами свинцево-кислотних ($170 \text{ Вт} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$) чи нікель-кадмієвих ($240 \text{ Вт} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$) гальванічних елементів. ЛДС демонструють найвищі показники з-поміж існуючих гальванічних джерел живлення за співвідношенням енергій, що акумулюється на одиницю маси та на одиницю об'єму. Роботи, що стосуються підвищення ПЕХ гальванічних елементів, здійснюються у двох напрямках: збільшення потенціалу струмоутворюючих реакцій та забезпечення росту густини ємності. Максимальні значення ПЕХ отримано при використанні в якості аноду металічного літію, застосуванні апротонних електролітів та катодних матеріалів, які б характеризувалися фазовою і мікроструктурною стабільністю, а також слабкою зміною енергії Гібса у всьому діапазоні зміни ступеня впровадження іонів літію. Внаслідок порівняно невеликої густини металічного літію ($0,53 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) та високої електронегативності пари Li / Li^+ ($-3,04 \text{ В}$ відносно водневого електрода) теоретична питома енергоємність ЛДС становить $1070 \text{ Вт} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$. На сьогодні практичне значення питомої енергії досягнуто на рівні $500\text{-}700 \text{ Вт} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$ в діапазоні напруг $3,0\text{-}4,5 \text{ В}$.

Актуальним завданням є розробка вторинних літєвих джерел струму, що характеризувалися б високою густиною енергії та можливістю реалізації

тисячі циклів заряд-розряду. На сьогодні над розв'язанням цієї проблеми активно працюють у багатьох країнах світу, зокрема і в Україні. В області первинних ЛДС літєві батареї у ряді багатьох галузях техніки успішно конкурують з дешевшими гальванічними елементами, причому сфера їх застосування постійно розширюється.

І. Принципова схема ЛДС

Принципова схема ЛДС (рис. 1) включає: анод (металічний літій або матеріал, який містить іони літію); катод (матеріал, у каналі кристалічної структури якого здійснюється інтеркаляція іонів Li^+); електроліт (літійвмісний рідкий, твердотільний чи гелеподібний матеріал з іонним типом провідності).



Коли коло замикається, під дією різниці потенціалів між анодом і катодом відбувається процес розряду елемента, – іони літію переміщуються з аноду на катод та інтеркалюються (впроваджуються) у структуру останнього. В процесі заряду відбувається деінтеркаляція (вилучення) іонів літію з катодного матеріалу (КМ) та їх переміщення на анод під дією електричного поля.

При виготовленні ЛДС з інтеркаляційним принципом дії в більшості випадків необхідним є збільшення провідності катодної композиції шляхом застосування струмопровідних добавок, що дозволяє досягнути вищих значень струму розряду.

II. Інтеркаляційні принципи роботи літєвого джерела струму

Електрохімічною інтеркаляцією (EI) називають впровадження іонів у Н-матеріали (англ. Host – гість) з шаруватим чи каналним типом структури під дією електричного поля. Якщо в загальному випадку оксидний Н-матеріал представити як MeO_m , де Me – метал із змінною ступінню окислення, то катодний процес описується як:



Типовим загалом є перебіг окисно-відновної реакції типу $Me^{m+} + ne^- \rightarrow Me^{(m-n)+}$, яка в загальному випадку супроводжується переносом заряду між впровадженими частинками та їх ближнім оточенням з Н-матеріалу, причому перш за все збільшується електронна густина на частково заповнених d – оболонках перехідного металу.

Наявність складової КМ з електронним типом провідності визначається необхідністю зарядової компенсації при впровадженні катіонів Li^+ у структуру Н-матеріалу, яка може реалізовуватися через відновлення іонів металу (Me^{m+}), що входять до складу Н-матеріалу. Таким чином, тип Me^{m+} і умови перебігу редокс-реакції $Me^{m+} / Me^{(m-1)+}$ будуть важливими під час розгляду можливостей застосування даного матеріалу на практиці і впливатимуть на величину напруги відкритого кола (НВК) літєвого джерела струму.

EI загалом не передбачає зміни фазового складу КМ, який в ідеальному випадку тільки виконує матриці для впровадження іонів інтеркаланта. Проте, навіть на початкових стадіях процесу, спостерігається обмінна взаємодія між інтеркальованими частинками, що зумовлює появу надструктурного впорядкування іонів літію, а при збільшенні молярного вмісту Li^+ – до формування фаз впровадження.

III. Катодні матеріали для ЛДС

Матеріал, що використовується у якості компонента катодної композиції при конструюванні ЛДС повинен відповідати ряду вимог:

– високі значення вільної енергії Гібса реакції

матеріал / літій, що веде до значень величини ступеня впровадження $x = 1$ і більше;

– високий позитивний електродний потенціал (> 3 В) відносно металічного літію;

– порівняно невеликі молярні маса і об'єм;

– нерозчинність або низька швидкість корозії в електроліті;

– високі значення електронної та іонної (Li^+) провідності Н-матеріалу, які визначатимуть швидкість перебігу редокс-реакцій на електродах і швидкість процесів інтеркаляції / деінтеркаляції (оптимізація цього параметру обумовлює збільшення величин струмів розряду - заряду і питомої енергії матеріалу);

– контрольована морфологія КМ дозволяє використати в струмотворчому процесі максимальний об'єм катодної композиції, зменшити густини струмів на границях розділу електродний матеріал / струмовідвід та зменшити вміст неактивних струмопровідних добавок;

– стабільність фазового стану КМ у всьому діапазоні зміни ступеня впровадження визначатиме монотонність розрядної характеристики;

– відсутність шкідливої дії на середовище при виготовленні, експлуатації та утилізації ЛДС;

– прийнятна вартість застосованих технологій отримання матеріалів.

Вимоги, що ставляться до Н - матеріалу:

– анізотропний характер міжатомних зв'язків;

– здатність до донорно-акцепторного обміну зарядом з впровадженими іонами;

– хімічна і термодинамічна стійкість під час інтеркалювання;

– реалізація топотактичності процесу впровадження.

Щодо вимог, якими повинен володіти КМ вторинного елемента, на перший план виходить здатність до циклювання без суттєвих структурних трансформацій, тобто збереження умови топотактичності процесу інтеркаляції. Протікання швидких і оборотних електродних процесів у вторинних ЛДС можливе при застосуванні в якості катодів інтеркаляційних сполук впровадження, які формували б неперервний ряд твердих розчинів. Оборотна робота таких електродів залежить від ступеня деформації кристалічної ґратки Н-матеріалу при впровадженні іонів Li^+ і його електронної провідності.

Сьогодні продовжується експериментальна апробація можливостей застосування КМ різних класів, зокрема виділяють оксиди та халькогеніди перехідних металів, провідні полімери та органічні сполуки. Особливої уваги заслуговують оксиди перехідних металів, які характеризуються відкритими двомірними каналами структури та незайнятими d -орбіталями електронних оболонок іонів металів, що передбачає можливість перерозподілу електронної густини. Важливими є стабільність фізико-хімічних характеристик Н-матеріалу та величина НВК ЛДС, що разом з циклювальними та ємнісними характеристиками визначатиме можливість його практичного застосування. Максимальними значеннями НВК володіють ЛДС з катодними композиціями на основі шпінельних структур.

IV. Використання наноматеріалів у електродних композиціях ЛДС

Застосування матеріалу з розвинутою питомою поверхнею ($50-500 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) та нанорозмірними структурними одиницями відкрило нову сторінку в розробці активних Н-матеріалів для катодів літєвих та літій-іонних джерел живлення. Увага знову була повернута до матеріалів, які попередньо були відкинута перш за все через низькі ПЕХ їх об'ємних форм (з частинками мікрометричного масштабу). Концептуальний підхід до можливості застосування наноматеріалів у ЛДС здійснений авторами [1], що пропонують розглядати вплив на експлуатаційні характеристики ЛДС як «істинних» розмірних ефектів (зміни фізичних властивостей наноструктурованого матеріалу порівняно з об'ємним), так і «побічних» (збільшення питомої поверхні для зразка з частинками нанометричного масштабу та ріст його реактивної здатності до літію). Виявлено, що основним фактором, який визначатиме електрохімічні властивості наноструктурованих КМ, є зміна кінетики іонного і електронного транспорту. Різка зменшення довжини дифузійних шляхів дозволяє представити механізм накопичення іонів у нанодисперсному Н-матеріалі, як формування шарів близьких за властивостями до сорбційних та передбачити релаксаційний характер процесу впровадження.

Вдосконалення існуючих та розробка нових методів отримання нанодисперсних оксидів металів інтенсифікувала апробацію їх застосування в гальванічних елементах [2]. Зокрема, було виявлено, що нанорозмірність частинок орторомбічного MnO_2 впливає на інтеркаляцію іонів літію для матеріалу з середнім розміром частинок 1 нм ступінь впровадження становить $0,5 \text{ Li}^+/\text{моль}$, у той час як при розмірах 10 нм – $0,05 \text{ Li}^+/\text{моль}$. Встановлено факт накопичення катіонів поблизу поверхні, тобто для таких наночастинок MnO_2 відносний вміст іонів Mn^{4+} на поверхні становить до 50%, тоді як для частинок з розмірами близько 10 нм цей вміст не перевищує 5%. Такі структурні особливості зменшують ймовірність дифузійного проникнення Li^+ в КМ, проте водночас збільшують можливість поверхневої іммобілізації іонів Li^+ при відсутності змін об'єму Н-матеріалу в процесі інтеркаляції / деінтеркаляції.

Додаткові перспективи відкриваються при застосуванні в якості електродних матеріалів ЛДС наноструктур з певним типом морфології (одно- та багаточастинкові сфери, трубки, дроти, стержні, пластинки, складні форми), структурним впорядкуванням, наявним розподілом та геометрією пор. Такі матеріалами отримують великі переваги при застосуванні не тільки в ЛДС, але й як каталізатори, сенсори газів, матеріали для фотовольтаїки тощо. Зокрема, застосування нанотрубок і нанодротів TiO_2 (діаметр 40-60 нм, довжина – до декількох мікрон) в якості матриці для інтеркаляції літію, відкриває можливість отримання сполук впровадження $\text{Li}_{0,91}\text{TiO}_2$ (питома енергія $305 \text{ А} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$) при потенціалах 1,5-1,8 В відносно металічного літію із збе-

реженням питомої ємності при циклюванні [1].

Одним зі способів збільшення питомої енергії електродного матеріалу є застосування систем, структурні одиниці яких представляють собою кластери-об'єднання окремих наночастинок. Більшість методів отримання наноструктурованих матеріалів базуються на застосуванні темплатів – полімерних чи неорганічних матриць (оксиди кремнію чи алюмінію, вуглецеві наноструктури), які містять впорядковані масиви мікро-, мезо- та макропор. Варто зазначити, що при використанні такого матеріалу в якості компонента електродної композиції ЛДС, пористість матеріалу веде до покращення його електронно-іонних транспортних характеристик для іонів Li^+ , збільшення відносного об'єму активного матеріалу, який приймає участь у процесі струмотворення через збільшення площі інтерфейсу електрод / електроліт. При переході від субмікро- до нанорозмірних частинок електродного матеріалу підвищення питомої ємності здійснюється в основному внаслідок збільшення числа поверхневих позицій для іммобілізації іонів літію. Водночас розмір пор повинен відповідати розміру молекул електроліту та враховувати його фізико-хімічні характеристики. Вирішення цієї проблеми лежить у площині контрольованого отримання наноматеріалів, розподіл пор за розмірами для яких характеризується кількома максимумами.

Переваги застосування наноструктурованих електродних матеріалів у технології конструювання ЛДС:

- можливість релаксації напруг, які виникають в процесах інтеркаляції / деінтеркаляції літію, що веде до кращої стабільності при циклюванні;
- протікання процесів / реакцій, неможливих для об'ємного матеріалу, що спричинюватиме оборотність процесів впровадження / екстракції іонів літію в електродний матеріал;
- збільшення площі контакту електрод / електроліт, що обумовлює збільшення швидкостей процесу заряд / розряду;
- зменшення дифузійних відстаней транспорту електронів, що визначатиме можливість застосування матеріалів з низькою електронною провідністю.

Можливість оптимізації роботи матеріалу через контроль форми та розміру частинок має певні недоліки:

- збільшення ймовірності процесів взаємодії між електродом і електролітом через ріст площі поверхні, що веде до саморозряду, зменшення кількості циклів і коротшого терміну служби ЛДС;
- агломерація часток, що приводить до нижчих питомих енергій на одиницю об'єму;
- використання складніших і дорожчих методів отримання.

Таким чином, комплексне дослідження змін основних фізико-хімічних властивостей об'ємних фаз при переході їх у наностан дозволяє реалізувати високу (у ряді випадків унікальну) ефективність використання наноструктурованих систем і гібридних матеріалів на основі оксидів $3d$ -елементів у процесах іонного і електронного обміну для створення джерел струму з рекордною питомою ємністю,

максимальними значеннями енергії Гібса системи в процесі перебігу струмотворчих реакцій та високою кулонівською ефективністю.

V. Оксидні катодні матеріали: порівняльний аналіз

Шаруваті сполуки типу LiMeO_2

На сьогодні у комерційних ЛДС в якості твердотільного КМ переважно застосовуються сполуки типу LiMeO_2 , де Me – елементи Ti, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Al з 2D типом можливої локалізації інтеркаланта. Для випадку Me = Co [3], Ni [4], V [5], Al [6] характерним є структурне впорядкування типу $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (просторова група симетрії $R\bar{3}m$), де катіони Me та Li^+ розміщуються у вигляді почергових шарів між гексагонально впорядкованими шарами, сформованими кисневими аніонами.

Li_xCoO_2 – перший комерційний матеріал вторинних ЛДС [7]. Його перевагами є: високі значення робочої напруги (3,9 - 4,7 В для діапазону ступенів впровадження $0.07 < x < 1$); теоретична питома енергія при застосуванні в якості катодного матеріалу первинних ЛДС становить $1070 \text{ Вт} \cdot \text{год} / \text{кг}$ (для напруги 3.9 В); стабільна розрядна характеристика свідчить про малу роль фазових трансформацій матеріалу в процесі інтеркаляції. За даними [8], при впровадженні іонів літію відбуваються три фазові трансформації в концентраційних областях $x < 0,5$, $x > 0,5$ та $0,75 < x < 0,93$, які пов'язані з формуванням різних типів структурного впорядкування іонів літію в ґратці Н-матеріалу. Перехід до літій-впорядкованої фази супроводжується спотворенням гексагональної структури до моноклінної [9]. Структурне впорядкування літію безпосередньо спостерігалось в [10] методом високороздільної трансмісійної електронної мікроскопії. Авторами [11] показано, що коефіцієнт дифузії іонів літію в структурі Li_xCoO_2 лежить в межах 10^{-8} - $10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Слід зазначити, що на сьогодні ведуться роботи щодо здешевлення такого матеріалу з одночасним збереженням та підвищенням його ПЕХ. Зокрема у роботі [12] пропонується застосування ізоструктурної системи $\text{Li}(\text{Co},\text{Al})\text{O}_2$. Подібний підхід зроблено й авторами [13], якими в якості основи катодної композиції застосовувався $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ отриманий методом копреципітації (розмір частинок близько 200 нм), що дозволило досягнути значень питомої ємності ЛДС на рівні $150\text{-}200 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ при робочій напрузі 3,5-4,0 В. Типова струмотворча реакція $\text{LiCoO}_2 + \text{Li}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Li}_2\text{CoO}_2$. При зменшенні напруги нижче 3,0 В відбувається необоротна перебудова структури з наведенням механічних напруг та руйнуванням катода. Застосування нанорозмірних частинок LiCoO_2 дає змогу розширити діапазон робочих напруг та збільшити ПЕХ матеріалу.

Li_xNiO_2

Переваги: менша технологічна вартість та токсичність порівняно з Li_xCoO_2 ; питома ємність на

рівні $192 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$, стійкість у типових електролітах, величина ступеня впровадження $x < 1,8$; робочий діапазон напруг 2,5-4,1 В.

У структурі Li_xNiO_2 літій може дифузійно переміщуватися між шарами, коефіцієнт дифузії становить $2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для $\text{Li}_{0,95}\text{NiO}_2$ [14]. Відповідно до даних [15] енергія активації дифузії іонів літію в структурі Li_xNiO_2 становить 0,6 еВ, що вдвічі перевищує аналогічний параметр для Li_xCoO_2 .

3-поміж недоліків Li_xNiO_2 варто відмітити необхідність застосування при синтезі температур $> 600^\circ\text{C}$, при яких відбувається окислення Ni^{2+} до Ni^{3+} . При таких температурах контроль вмісту літію в сполучі утруднений, тому реально отримуються нестехіометричні сполуки типу $\text{Li}_{1-y}\text{Ni}_{1+y}\text{O}_2$, які характеризуються частковим розупорядкуванням катіонного розподілу, що веде до зменшення коефіцієнта дифузії іонів літію та зниження ПЕХ катодного матеріалу; матеріал з малим вмістом літію (після процесу заряду) стає структурно нестабільним і починає легко реагувати з киснем атмосфери та компонентами електроліту й зумовлює втрату питомого заряду з ростом числа циклів заряд - розряду. При збільшенні температури вище 850°C в матеріалі відбувається фазовий перехід з формуванням електрохімічно неактивної фази $\text{Li}_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ ($0 < z < 0.3$) з структурою типу NaCl.

Li_xVO_2

Володіє ПЕХ близькими до властивостей Li_xCoO_2 . Основний недолік LiVO_2 – ймовірність руйнування структури при деінтеркаляції іонів літію. При $x = 0,3$ іони ванадію починають дифундувати в позиції літію, що різко знижує його коефіцієнт дифузії; кінцевим етапом процесу трансформації ґратки стає формування кубічної фази впровадження (тип NaCl) з обмеженою електрохімічною активністю.

Li_xMnO_2

При конструюванні ЛДС використовуються поліморфні модифікації діоксиду мангану з різним типом структурного впорядкування ($\alpha\text{-MnO}_2$ (просторова група симетрії $I4/m$, 87), $\beta\text{-MnO}_2$ (P42/mnm, 136), $\gamma\text{-MnO}_2$ (Pnam, 62), $\lambda\text{-MnO}_2$ (Fd3m, 225), $\tau\text{-MnO}_2$ (Pbnm, 62) [16,17]).

На сьогодні оксид $\lambda\text{-MnO}_2$ є одним з найперспективніших катодних матеріалів для вторинних ЛДС. Матеріал володіє кубічною кристалічною ґраткою і є дефектною шпінеллю LiMn_2O_4 , з якої хімічними чи електрохімічними методами видалено всі іони літію. Таким чином, іони мангану займають половину з наявних октаедричних порожнин (16d-позиції), що формуються 32 кисневими аніонами. Для впровадження Li^+ доступними є 8 тетраедричних (8a-позиції) та 16 октаедричних (16c-позиції) порожнин. Порожнини формують тримірну сітку, що сприятиме дифузійному руху іонів Li^+ в ґратці КМ. Коефіцієнт дифузії становить $10^{-9}\text{-}10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, при цьому спостерігається різка залежність його величини від умов синтезу матеріалу та застосованої при вимірах методики. Електрохімічна інтеркаляція /деінтеркаляція іонів літію в тетраедричні позиції $\lambda\text{-MnO}_2$ є оборотною і відбувається при напрузі близько 4 В.

Незважаючи на двостадійний характер процесу, пов'язаний з перегрупуванням літію у 8а-позиціях, при досягненні значень $x = 0,5$ кубічна структура матеріалу та значення сталих ґраток зберігаються в усьому концентраційному діапазоні ступенів впровадження. Можливості практичного застосування процесу впровадження іонів літію в октаедричні 16с-позиції при напрузі в околі 3 В стоять на перешкоді ефекти необоротного спотворення кристалічної кубічної ґратки шпінелі з її трансформацією в тетрагональну. Одним з шляхів зменшення ймовірності появи двофазної системи є забезпечення відсутності в матеріалі іонів Mn^{3+} , які є центрами спотворень (ефект Яна-Теллера). Авторами [18] виявлено, що величина питомої поверхні матеріалу критично впливає на цикловальні характеристики катоду на основі $Li_{1-x}Mn_2O_4$, при цьому зі зменшенням її значення до $0,5-1,0 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ при збереженні питомих енергетичних характеристик матеріалу ймовірність ян-телерівських спотворень знижується до нуля і реакція екстракції літію з матеріалу відбувається в монофазному режимі при кімнатних температурах.

$Li_xV_3O_8$ (P2₁m).

Робоча цикльована напруга лежить в околі 3 В; Переваги: низька технологічна вартість отримання, хімічна стійкість, порівняно висока оборотна ємність $\sim 200 \text{ А} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$. При впровадженні Li^+ ($x_{\text{max}} = 4$) відбувається відновлення іона V^{5+} до V^{4+} і V^{3+} [19]. Питомі енергетичні та цикловальні характеристики ЛДС з катодами на основі LiV_3O_8 визначаються рухливістю іонів інтеркаланта та залежать від розмірів його частинок, які формуються при різних умовах синтезу матеріалу. Недоліки: низька розрядна напруга, низька електронна провідність, порівняно невисокий коефіцієнт дифузії літію. Робляться спроби оптимізувати характеристики шляхом формування композитів на основі ксерогелів V_2O_5 та вуглецевих матеріалів. Зокрема авторами [20] за умови застосування таких композитів отримано значення питомої ємності $380 \text{ А} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$ при величині коефіцієнта дифузії іонів літію $10^{-10}-10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Для підвищення питомої ємності КМ на основі V_2O_5 апробуються матеріали у формі аерогелів [21] та ксерогелів [22].

Розроблені методи формування нанотрубчастих структур V_2O_5 в процесі гідролізу ізопропоксиду [23] чи алкоксиду ванадію (V) дозволили отримувати стабільні значення ПЕХ матеріалу на рівні $200 \text{ А} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$ при збереженні цих значень протягом 100 і більше циклів.

Каркасні сполуки

TiO_2

Рутил (P42/mnm). Потенційними позиціями для вкорінення іонів літію є кисневі октаедричні вакансії [24]. Особливості кристалічної структури рутилу зумовлюють високу анізотропію дифузії іонів Li^+ у матеріалі – якщо для кристалографічного напрямку [001] коефіцієнт дифузії становить $10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, то в площині (110) він складає $10^{-15} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ [25]. Таким чином, рутил при кімнатних температурах може

розглядатися як матеріал, у якому реалізується 1D тип інтеркаляційного впровадження. Особливістю кінетики інтеркальованих іонів у рутилі є виникнення обмінної взаємодії між іонами Li^+ , які займають сусідні порожнини в одній площині (110), в результаті чого ці канали блокуються і подальше впровадження в них іонів літію утруднюється чи унеможливується. Так, для об'ємного рутилу (частинки мікророзмірів) ступінь впровадження не перевищує 0,07. Деякі зазначені вище проблеми вирішує застосування нанорозмірних частинок рутилу, зокрема авторами [26] повідомляється про досягнення значень ступеня впровадження $x = 0,85$ ($Li_{0,85}TiO_2$). Проте, як мікро-, так і нанорозмірний рутил характеризується низькою кулонівською ефективністю, хоча цикловальні характеристики зростають при зменшенні частинок матеріалу. Вже на початкових стадіях процесу впровадження іонів Li^+ стає можливим формування структур впровадження з гексагональною (R-3m) чи кубічною (Fm-3m) симетрією. У роботі [27] передбачається формування при ступені інтеркаляції $x = 0,43$ фази впровадження з шаруватою моноклінною структурою (P2/m), яка при $x = 0,53$ переходить у деформовану тетрагональну структуру зі зниженою до моноклінної (P₂/m) симетрією; при збільшенні ступеня впровадження до $x = 0,85$ відбуваються подальші трансформації з формуванням моноклінної структури (P2/m) із гексагональними спотвореннями. Високі значення питомої поверхні КМ створюють додаткові адсорбційні позиції для іммобілізації Li^+ . Зважаючи на те, що для рутилу мінімальною вільною енергією володіє грань (110), та враховуючи, що октаедричні позиції локалізації іонів Li^+ в структурі знаходяться саме на цій поверхні, логічно зробити висновок про домінування для наночастинок рутилу саме «поверхневих» сорбований іонів Li^+ , тому величина питомої поверхні лінійно пов'язана з питомою ємністю матеріалу.

Анатаз (I41/amd) володіє кристалічною структурою, що характеризується зигзагоподібними каналами, утвореними об'єднаними вершинами спотворених октаедрів TiO_6 . Для частинок анатазу мікрометричних розмірів інтеркаляція відбувається тільки в приповерхневу область.

Заповнення всіх каналів анатазу іонами літію веде до утворення стехіометричної сполуки $LiTiO_2$. У процесі інтеркаляції відбуваються фазові переходи при $x = 0,05$ (стехіометрія $Li_{0,05}TiO_2$, просторова група симетрії I41/amd) та $x = 0,5$ (стехіометрія $Li_{0,5}TiO_2$, Imma) [28]. Спотворення кристалічної ґратки при переході від анатазу до титанату літію загалом є незначними, зміни симетрії супроводжуються зменшенням сталості кристалічної ґратки матеріалу вздовж напрямку [001] та збільшенням вздовж [010] [29]. Теоретичне значення максимального питомого заряду, якого можна досягнути при інтеркаляції іонів літію в доступні структурні позиції анатазного TiO_2 при стехіометрії фази впровадження $LiTiO_2$, складає $335 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ [30]. Низькою дослідників спостерігався прямиий вплив величини питомої поверхні та розміру частинок матеріалу на його ПЕХ. Зокрема в роботі

[31] при застосуванні анатазу з питомою поверхнею 258 та $57 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ при розряді до значення 1,5 В отримано значення питомого заряду 181 та $139 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$, відповідно. Цікавим є факт, що ріст питомого заряду зі зменшенням середнього розміру частинок катодного матеріалу від 30 нм до 6 нм супроводжується звуженням та зникненням плато на розрядній кривій, що відповідає підвищенню стійкості тетрагональної ґратки при інтеркаляції Li^+ та покращенню транспортних характеристик матеріалу. Автори також акцентують на стабільності цикловальних характеристик такого матеріалу при збільшенні густини струму розряду. Отже, основну роль у накопиченні заряду для нанодисперсного анатазу відіграє не інтеркаляція в об'єм, а сорбційна локалізація іонів літію на поверхні.

У роботі [32] пропонується метод одержання наносфер анатазу, що базується на ефекті Кіркендала в процесі реакції між $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ та NH_4F . Значення питомої ємності отримано на рівні $295 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ з кулонівською ефективністю 68% після 20 циклів. Такі результати свідчать про близькість електрохімічних властивостей наносферичного анатазу та його об'ємних форм (розмір сотні нанометрів), що є ще одним доказом важливості ролі поверхневих позицій локалізації іонів Li^+ . Іншими дослідниками [33] в якості електродного матеріалу ЛДС апробувалися отримані гідротермальним методом нанотрубки та наностержні анатазу діаметром 10 нм та довжиною 200-400 нм. На розрядних кривих спостерігається плато в області потенціалів 1,7-1,9 В; питома ємність становила $200\text{-}290 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ при густині струму $36 \text{ мА} \cdot \text{г}^{-1}$. Після 20 циклів кулонівська ефективність становила 98%. Автори пропонують використання такого матеріалу в якості компонента анодної композиції для вторинних ЛДС. Цікавою є робота [34], в якій нанотрубки з структурою анатазу та складом $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ отримувалися методом гідротермального синтезу. Матеріал продемонстрував розрядну ємність $250 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ (нанотрубки) та $175 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ (наностержні).

Кристалічна структура **$\text{TiO}_2(\text{B})$** (C_12/m_1) характеризується наявністю системи каналів в кристаллографічних напрямках [010] та [001] і може розглядатися як перспективний 2D матеріал для електродів ЛДС з можливістю швидкого транспорту іонів Li^+ [35]. Важливим фактором є і менша густина цього матеріалу ($3,7 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) порівняно з анатазом ($3,9 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) та рутилом ($4,3 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$). Теоретична ємність $\text{TiO}_2(\text{B})$ складає як і анатазу $335 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ (при стехіометрії LiTiO_2). Експериментально при застосуванні нанотрубок $\text{TiO}_2(\text{B})$ досягнуто значення ступеня впровадження на рівні $x = 1.01$ ($\text{Li}_{1.01}\text{TiO}_2$) [36]. Близькі результати отримані авторами [37], які при застосуванні в якості аноду ЛДС нанонитки $\text{TiO}_2(\text{B})$ (діаметр 20-40 нм, довжина 2-10 мкм) досягнули значень питомої ємності $305 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ (стехіометрія $\text{Li}_{0.91}\text{TiO}_2$) при робочій напрузі 1,6 В. Загалом простежується тенденція прямої залежності величини питомої ємності матеріалу від значень його питомої поверхні – об'ємний $\text{TiO}_2(\text{B})$ – $20 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$,

нанонитки $\text{TiO}_2(\text{B})$ – $36 \text{ м}^2 \cdot \text{г}$, нанотрубки $\text{TiO}_2(\text{B})$ – $190 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Перспективи застосування нано- та мікрокристалічного $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ (Fd3m) в якості анодного матеріалу зумовлюються стабільністю його структури, технологічною дешевизною, доброю цикльованістю. Напруга відносно металічного Li становить 1,56 В, значення питомої ємності $120\text{-}140 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ при теоретичному значенні (для $x = 1$) $175 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$. Типово матеріал отримується керамічним методом прожарювання суміші анатазу та $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ при температурі $>800^\circ\text{C}$ [38].

Діоксид олова

Ізоструктурний щодо рутилу SnO_2 [39] застосовується в якості анода у вторинних ЛДС. Типові струмотворчі реакції – $\text{SnO}_2 + 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Sn} + 2\text{Li}_2\text{O}$ та $\text{Sn} + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_x\text{Sn}$.

Загалом відзначається низька цикловальна здатність Li_xSn , пов'язана із значними (до 300%) змінами питомого об'єму матеріалу при впровадженні / екстракції іонів Li^+ , що веде до втрати омичного контакту між частинами аноду та його механічного руйнування [40]. Протягом першого циклу розряду в матеріалі SnO_2 відбувається відновлення олова до металічного стану з наступним формуванням сполуки Li_xSn ($0 \leq x \leq 4,4$). Застосування наноструктурованих матеріалів на основі SnO_2 дозволяє стабілізувати механічні властивості матеріалу при інтеркаляції та покращити оборотність утворення / розкладу Li_xSn [41].

Перспективним є використання впорядкованих та композитних наноструктур на основі SnO_2 . Застосування наноніток SnO_2 , отриманих методом темплатного синтезу, дає змогу досягнути значень питомої ємності $700 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$, які зберігаються впродовж 800 циклів заряду / розряду при величині струму, що відповідає впровадженню 8 іонів Li^+ за годину [42]. Анодний матеріал на основі нанопористих композитів SnO_2 /вуглець демонструє питому ємність на рівні $810 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ при кулонівській ефективності близько 70% після 20 циклів роботи, у той час як за відсутності вуглецевої компоненти після 15 циклів роботи електрода спостерігається зменшення питомої ємності з 550 до $60 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ [43]. Припускається, що пориста структура композиту є передумовою стабільності його структурно-механічних характеристик в процесі циклювання.

Розробляються ефективні анодні матеріали на основі нанокомпозиту «частинки SnO_2 та TiO_2 в аморфній матриці», проте проблема цикльованості таких електродів та значна втрата (до 50%) питомої ємності після першого циклу заряду / розряду залишається відкритою [44].

Оксид заліза

Оксиди заліза – перспективний активний матеріал для електродів ЛДС, низьковартісний та безпечний для навколишнього середовища. Порівняно мала кількість експериментальних робіт, присвячених дослідженню КМ на основі $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ пояснюється, ймовірно, ранніми повідом-

леннями про низьку здатність до циклювання мікрокристалічних зразків, зумовлену необоротними інтеркаляційно індукованими процесами трансформації їх кристалічних ґраток [45]. З переходом до системи нанорозмірних частинок процес трансформації відбувається при порівняно більших значеннях x , зокрема для частинок оксиду заліза діаметром 20 нм ступінь впровадження іонів Li^+ в гексагональну ґратку $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ досягає значення 1,0 без спостережуваних фазових переходів і тільки при незначному (1%) збільшенні параметрів кристалічної ґратки [46]. Виявлено, що ступінь впровадження іонів Li^+ в матрицю Fe_2O_3 не залежить від величини розрядного струму, а визначається розміром частинок. Цими ж авторами показано, що 0,5 молів Li^+ можна зворотно інтеркалювати в наночастинки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ у діапазоні напруг 1,5-4,0 В; якщо напруга падає нижче 0,9 В стає можливим впровадження 2,0 молів іонів Li^+ , проте їх електрохімічна деінтеркаляція неможлива без руйнування структури; при глибокій розрядці досягається значення ступеня впровадження до 8,5 молів іонів Li^+ на моль $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, що супроводжується формуванням наночастинок FeO і Li_2O та розкладанням електроліту. Високі значення питомої ємності, близько $1400 \text{ A} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$ зі збереженням цієї величини на протязі 200 циклів, отримано для випадку застосування нанорозмірного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [47]. У роботі [48] вивчалася оборотна інтеркаляція Li^+ в пластівчасті нанокристали $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Авторами виявлено, що цей матеріал характеризується стабільною ємністю $680 \pm 20 \text{ A} \cdot \text{год} \cdot \text{кг}^{-1}$, що відповідає $4,05 \pm 0,20$ молям Li^+ на моль $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 80 циклах розряду/заряду (кулонівська ефективність становить 98%).

Перспективним є застосування наночастинок оксидів заліза заданої уніформної морфології. Виявлено, що властивості матеріалу безпосередньо пов'язані з розміром його частинок, величиною питомої поверхні та морфологією. Пористі наностержні з структурою $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ діаметром 20-300 нм поруч з цікавими магнітними властивостями володіють перевагами застосування в якості анодного матеріалу для вторинних ЛДС [49].

Для нанодисперсного $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ автори [50] досягнули значень питомої ємності $933 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ при густині струму $0,2 \text{ mA} \cdot \text{см}^{-2}$ в діапазоні напруг 3.0-0.3 В. На початковому етапі (до $x \approx 0,25$) впровадження іонів Li^+ в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ відбувається шляхом заповнення октаедричних вакансій, наступний етап супроводжується фазовим переходом шпінель $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Fd3m) \rightarrow дефектний $\text{Li}_{1-z}\text{Fe}_{1+z}\text{O}_2$ (Fm3m) зі збереженням рівноважного потенціалу в околі 1,6 В. Кінцевий етап процесу характеризується заповненням октаедричних вакансій у $\text{Li}_{1-z}\text{Fe}_{1+z}\text{O}_2$ [51].

Основним фактором, що визначатиме можливість застосування Н-матеріалів на основі Fe_2O_3 є морфологія та розмір частинок електродного матеріалу. Потенційні переваги: високі значення електронної провідності та коефіцієнта дифузії літію.

Висновки

Розробка нових і вдосконалення існуючих методів отримання та модифікації фізико-хімічних властивостей функціональних оксидних наноматеріалів відкриває нові можливості їх практичного застосування, зокрема в технології конструювання літєвих джерел струму. Керована зміна кінетичних характеристик процесів переносу заряду в електрохімічних системах з наноструктурованими електродами дозволить покращити їх експлуатаційні характеристики (питомі ємність, струми процесів розряду/заряду, цикльованість за умови збереження ємності, тощо) та розширити сферу застосування таких пристроїв електричної енергії.

Робота виконана за підтримки CRDF/USAID (проект UKX 2-9200-IF-08) та МОН України (проект М/135-2009).

Коцюбинський В.О. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

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

Мокляк В.В. – кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник спільної науководослідної лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України та Прикарпатського національного університету ім. В. Стефаника;

Остафійчук К.Б. – інженер;

Нагірна Н.І. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Колковський П.І. – аспірант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Груб'як А.Б. – студент 3 курсу фізико-технічного факультету.

- [1] P. R. Bueno, E. R. Leite. Nanostructured Li ion insertion electrodes. Discussion on fast transport and short path for ion diffusion // *J. Phys. Chem. B.*, **107**(34), pp. 8868-8877 (2003).
- [2] F.C. Bazito, R. M. Torresi. Cathodes for Lithium Ion Batteries: The Benefits of Using Nanostructure Materials // *J. Braz. Chem. Soc.*, **17**(4), pp. 627-642 (2006).
- [3] R.J. Gummow, D.C. Liles, M.M. Thackeray. Spinel versus layered structures for lithium cobalt oxide synthesized at 400 °C // *Materials Research Bulletin*, **28**, pp. 235-246 (1993).
- [4] A. Hirano, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, K. Yamaura, M. Takano, K. Ohyama, M. Ohashi, Y. Yamaguchi. Relationship between non-stoichiometry and physical properties in Li // *Solid State Ionics*, **78**, pp. 123-131 (1995).

- [5] L.P. Cardoso, D.E. Cox, T.A. Hewston, B.L. Chamberland. Structural studies of $\text{Li}_{0.7}\text{VO}_2$ in the temperature range 20-300 °C // *Journal of Solid State Chemistry*, **72**, pp. 234-243 (1988).
- [6] M. Marezio, J.P. Remeika. High-Pressure Synthesis and Crystal Structure of $\alpha\text{-LiAlO}_2$ // *Journal of Chemical Physics*, **44**, pp. 3143-3145 (1966).
- [7] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): a new cathode material for batteries of high energy density // *Mater. Res. Bull.*, **15**, pp. 783-789 (1980).
- [8] J. N. Reimers, J. R. Dahn. Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of lithium intercalation in Li_xCoO_2 // *J. Electrochem. Soc.*, **139**, pp. 2091-2097 (1992).
- [9] H. Xia, Y.S. Meng, L. Lu, G. Ceder. Li diffusion in LiCoO_2 thin films prepared by pulsed laser deposition // *Journal of Power Sources*, **159**(2), pp. 1422-1427 (2006).
- [10] Y. Shao-Horn, L. Croguennec, C. Delmas, C. Nelson, M. O'Keefe. Atomic resolution of lithium ions in LiCoO_2 // *Nature materials*, **2**, pp. 464-467 (2003).
- [11] M.G.S.R. Thomasa, P.G. Bruceb and J.B. Goodenoughc. AC impedance of the $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ electrode // *Solid State Ionics*, **18-19**(2), pp. 794-798 (1986).
- [12] G. Ceder, Y.-M. Chiang, D. R. Sadoway, M. K. Aydinol, Y.-I. Jang & B. Huang Identification of cathode materials for lithium batteries guided by first-principles calculations // *Nature*, **392**, pp. 694-696 (1998).
- [13] Y. Jang, B. Huang, H. Wang, D. R. Sadoway, G. Ceder, Y.-M. Chiang, H. Liu, H. Tamura $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ($R3 - m$) Intercalation Cathode for Rechargeable Lithium Batteries // *Journal of The Electrochemical Society*, **146**(3), pp. 862-868 (1999).
- [14] P.G. Bruce, A. Lisowska-Oleksiak, M.Y. Saidi, C.A. Vincent. Vacancy Diffusion in the Intercalation Electrode $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ // *Solid State Ionics*, **57**, pp. 353-358 (1992).
- [15] K. Nakamura, H. Ohno, K. Okamura, Y. Michihiro, I. Nakabayashi, T. Kanashiro. On the diffusion of Li^+ defects in LiCoO_2 and LiNiO_2 // *Solid State Ionics*, **5**(1-4), pp. 143-147 (2000).
- [16] Yu.D. Kondrashev, A.I. Zaslavskii. The structure of the modifications of manganese (IV) oxide // *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Fizicheskaya*, **15**, pp. 179-186 (1951).
- [17] H. Miura, H. Kudou, J.H. Choi, Y. Hariya. The crystal structure of ramsdellite from Pirika mine // *Journal of the Faculty of Science Hokkaido University*, **4** (22), pp. 611-617 (1990).
- [18] G.G. Amatucci, C.N. Schmutz, A. Blyr, C. Sigala, A.S. Gozdz, D. Larcher, J.M. Tarascon. Materials effects on the elevated and room temperature performance of C / LiMn_2O_4 Li-ion batteries // *Journal of Power Sources*, **69**, pp. 11-25 (1997).
- [19] Н.В. Косова, Е.Т. Девяткина, Д.И. Осинцев. Высокодисперсные материалы для литиевых аккумуляторов: механохимический подход // *Журнал структурной химии*, **45**, сс. 144-148 (2004).
- [20] J. Livage. Vanadium pentoxide gels // *Chem. Mater.*, **3**(4), pp. 578-593 (1991).
- [21] D.A. Semenenko, T.L. Kulova, A.M. Skundin, D.M. Itkis, E.A. Pomerantseva, E.A. Goodilin, Y.D. Tretyakov. Impedance spectroscopy study of lithium ion diffusion in a new cathode material based on vanadium pentoxide // *Mendeleev Communications*, **20**(1), pp. 12-14 (2010).
- [22] V. Petkov, P. N. Trikalitis, Emil S. Bozin, Simon J. L. Billinge, Thomas Vogt, Mercouri G. Kanatzidis Structure of $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Xerogel Solved by the Atomic Pair Distribution Function Technique // *J. Am. Chem. Soc.*, **124**(34), pp. 10157-10162 (2002).
- [23] S. D. Desai, E. L. Cussler. Microporous Vanadium Pentoxide. 1. Vanadyl Isopropoxide in Microemulsions // *Langmuir*, **13**(6), pp. 1496-1500 (1997).
- [24] M. C. Payne, M. P. Teter, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients // *Rev. Mod. Phys.*, **64**, pp. 1045-1097 (1992).
- [25] M.V. Koudriachova, N.M. Harrison, S.W. de Leeuw. Diffusion of Li-ions in rutile An ab initio study // *Solid State Ionics*, **157**(1-4), pp. 35-38 (2003).
- [26] Y.-S. Hu, L. Kienle, Y.-G. Guo, and J. Maier. High Lithium Electroactivity of Nanometer-Sized Rutile TiO_2 // *Adv. Mater.* **18**(11), pp. 1421-1426 (2006).
- [27] W. J.H. Borghols, M. Wagemaker, U. Lafont, E. M. Kelder, F. M. Mulder. Impact of Nanosizing on Lithiated Rutile TiO_2 // *Chem. Mater.*, **20**(9), pp. 2949-2955 (2008).
- [28] M. Wagemaker, R. van de Krol, A. P. M. Kentgens, A. A. van Well, F. M. Mulder. Two phase morphology limits lithium diffusion in TiO_2 // *J. Am. Chem. Soc.*, **123**(46), pp. 11454-11461 (2001).
- [29] T. Ohzuku, T. Kodama, T. Hirai. Electrochemistry of anatase titanium dioxide in lithium non-aqueous cells // *J. Power Sources*, **14**, pp. 153-166 (1985).
- [30] В.А. Зобенкова, А.В. Чуриков. Интеркаляция лития в диоксид титана: Исследование электрохимическими и фотоэлектрохимическими методами // *Электрохимическая Энергетика*, **4**(1), сс. 29-35 (2004).
- [31] C. Jiang, M. Wei, Z. Qi, T. Kudo, I. Honm, H. Zhou Particle size dependence of the lithium storage capability and high rate performance of nanocrystalline anatase TiO_2 electrode // *Journal of Power Sources*, **166**(1), pp. 239-243 (2007).

- [32] B. Song, Sh. Liu, J. Jian, M. Lei, X. Wang, H. Li, J. Yu, X. Chen. Electrochemical properties of TiO₂ hollow microspheres from a template-free and green wet-chemical route // *Journal of Power Sources*, **180**(2), pp. 869-874 (2008).
- [33] J. Xu, C. Jia, B. Cao, W.F. Zhang. Electrochemical properties of anatase TiO₂ nanotubes as an anode material for lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta*, **52**(28), pp. 8044-8047 (2007).
- [34] Y. Lan, X. P. Gao, H. Y. Zhu, Z. F. Zheng, T. Y. Yan, F. Wu, S. P. Ringer, D. Y. Song Titanate Nanotubes and Nanorods Prepared from Rutile Powder // *Advanced Functional Materials*, **15**(8), pp. 1310-1318 (2005).
- [35] T.P. Feist, P.K. Davies. The soft chemical synthesis of TiO₂ (B) from layered titanates // *Journal of Solid State Chemistry*, **101**, pp. 275-295 (1992).
- [36] G. Armstrong, A. R. Armstrong, J. Canales, P. G. Bruce TiO₂(B) Nanotubes as Negative Electrodes for Rechargeable Lithium Batteries // *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**(3), pp. 139-143 (2006).
- [37] A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, R. García, P. G. Bruce. Lithium-Ion Intercalation into TiO₂-B Nanowires // *Advanced Materials*, **17**(7), pp. 862-865 (2005).
- [38] S. Panero, P. Reale, F. Ronci, V. Rossi Albertini, B. Scrosati. Structural And Electrochemical Study On Li(Li_{1/3}Ti_{5/3})O₄ Anode Material For Lithium Ion Batteries // *Ionics*, **6**, pp. 461-465 (2000).
- [39] W.H. Baur, A.A. Khan. Rutile-Type Compounds. VI. SnO₂, GeO₂ and a Comparison with other Rutile-Type Structures // *Acta Crystallographica B*, **27**, pp. 2133-2139 (1971).
- [40] A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. van Schalkwijk Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices // *Nature Materials*, **4**, pp. 366 - 377 (2005).
- [41] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont & J.-M. Tarascon. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries // *Nature*, **407**, pp. 496-499 (2000).
- [42] N. Li, C. R. Martin, B. Scrosati A High-Rate, High-Capacity, Nanostructured Tin Oxide Electrode // *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3**(7), pp. 316-318 (2000).
- [43] S.-M. Paek, E.J. Yoo, I. Honma. Enhanced Cyclic Performance and Lithium Storage Capacity of SnO₂/Graphene Nanoporous Electrodes with Three-Dimensionally Delaminated Flexible Structure // *Nano Lett.*, **9**(1), pp. 72-75 (2009).
- [44] S.Yu. Vassiliev, A.I. Yusipovich, Yu.E. Rogynskay, F.Kh. Chibirov, A.M. Skundin, T.L. Kulova. Nanostructured SnO₂-TiO₂ films as related to lithium intercalation // *J. Solid State Electrochem.*, **9**, pp. 698-705 (2005).
- [45] M. M. Thackeray, W. I. F. David, J. B. Goodenough High-temperature lithiation of α-Fe₂O₃: A mechanistic study // *Journal of Solid State Chemistry*, **55**(3), pp. 280-286 (1984).
- [46] D. Larcher, C. Masquelier, D. Bonnin, Y. Chabre, V.Masson, J.-B. Leriche, J.-M. Tarascon. Effect of particle size on lithium intercalation into α-Fe₂O₃ // *J. Electrochem. Soc.*, **150**, p. 133 (2003).
- [47] P.C. Wang, H.P. Ding, T. Bark, C.H. Chen Nanosized α-Fe₂O₃ and Li-Fe composite oxide electrodes for lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta*, **52**(24), pp. 6650-6655 (2007).
- [48] M. V. Reddy, Ting Yu, C.-H. Sow, Z. X. Shen, C. T. Lim, G. V. Subba Rao, B. V. R. Chowdari. α-Fe₂O₃ Nanoflakes as an Anode Material for Li-Ion Batteries // *Adv. Funct. Mater.*, **17**, pp. 2792-2799 (2007).
- [49] C. Wu, P. Yin, X. Zhu, C. OuYang, Y. Xie Synthesis of Hematite (α-Fe₂O₃) Nanorods: Diameter-Size and Shape Effects on Their Applications in Magnetism, Lithium Ion Battery, and Gas Sensors // *J. Phys. Chem. B*, **110**(36), pp. 17806-17812 (2006).
- [50] B.-b. Li, M.-R. Ji, X.-M. Ni, F. Zhou, D. Zhang, J. Cheng Convenient Approach to γ-Fe₂O₃. Nanoparticles: Magnetic and Electrochemical Properties // *Chin. J. Chem. Phys.*, **20**(2), pp. 203-206 (2007).
- [51] M. Pernet, P. Strobel, B. Bonnet, P. Bordet, Y. Chabre Structural and electrochemical study of lithium insertion into γ-Fe₂O₃ // *Solid State Ionics*, **66**(3-4), pp. 259-265 (1993).

V.O. Kotsyubynsky, V.L. Chelyadyn, V.V. Moklyak,
K.B. Ostafiychuk, N.I. Nagirna, P.I. Kolkovsky, A.B. Grubyak

Oxide Electrode Materials for Lithium Power Sources

*Precarpathion National University named after V. Stefanyk,
Shevchenko Str.,57, Ivano-Frankivsk, e-mail: v.kotsyubynsky@mail.ru*

Deals with the current state of the search of optimal cathode material for primary and secondary lithium power sources and the ways of increasing their specific energetic characteristics due to the use of nanomaterials. Comparative analysis of the used and researched electrode compositions active materials on the base of metals oxide is carried out. Possibilities of current sources (which work on the intercalation principle) specific capacity increasing are investigated at the use of electrode compositions on the base of nanodispersed and nanostructural materials.

Key words: lithium power sources, oxide nanomaterials, intercalation.